



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

**MATERIALES COMPUESTOS DE ALUMINA – ZIRCONIA PARA
APLICACIONES BIOMÉDICAS**

TESIS DOCTORAL

Para optar por el grado de Doctora de la Facultad de Ciencias Exactas de
La Universidad Nacional de La Plata.

Ing. Heidy Lorena Calambás Pulgarín

Directora: Dra. María Patricia Albano

La Plata, Argentina, 2014

DEDICATORIA

A mi familia

Por ser el motor que impulsa cada momento de mi vida

*Por tantas enseñanzas, por todo el apoyo y las fuerzas que me han dado
para no desfallecer*

*Por todos los motivos que siempre me brindan para sentirlos cerca a
pesar de la distancia*

Porque son y siempre serán lo más lindo de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Tuve la mejor oportunidad que la vida me ha podido ofrecer para alcanzar mis sueños y ahora que he podido culminar esta etapa, tengo mucho que agradecer a quienes de una u otra forma hicieron parte de este crecimiento personal y profesional.

A mi familia, mi madre que ha sido mi mayor apoyo y ejemplo durante todos estos años, a mi padre que ha sido mi maestro para aprender a manejar con tranquilidad todas las situaciones, a mi hermana que me ha enseñado de su dedicación y nobleza. A mi pequeña Sarita, mi sobrina hermosa que para mí es sinónimo de todas las cosas lindas que llenan de luz mis días.

Por la amistad incondicional que me ofreció mi familia escogida en Argentina, por sus consejos y excelentes momentos compartidos, gracias en especial a mi amiga del alma Ángela que ha sido mi mayor apoyo y la mejor compañía.

A quienes han estado en mi vida aun estando lejos, a mis amigos de años y mis amigos recientes, porque de cada uno he podido aprender mil cosas. A quien la distancia no ha sido impedimento para ayudarme, para preocuparse por mí, para brindarme sonrisas, para regalarme hermosos momentos y mucho amor, gracias por estar ahí.

A Antonia y Pochito (QEPD) por haberme permitido sentirme parte de su familia, por los momentos, las risas, el vino uvita, el pancito caliente, las

cenar, las charlas, las historias, los consejos e incluso los regaños. De corazón mil gracias

A mi Directora, Dra. María Patricia Albano, por haberme ofrecido la oportunidad de vivir esta experiencia durante 5 años, por todo el tiempo, la dedicación y el empeño que puso para ayudarme a sacar adelante mi trabajo.

Al CONICET, por el apoyo financiero que me ofrecieron a través de las becas.

Al CETMIC y a todas las personas que hacen parte él, por haberme ofrecido un excelente espacio de trabajo, por el ambiente cómodo y de disposición. A todos mis compañeros quienes de alguna forma contribuyeron en este proceso de crecimiento, por haberse bancado mi música, mi silencio, mis días buenos y no tan buenos. A mis compañeras de almuerzo, por haber quebrado los días con picardía y muchas carcajadas.

Con cariño y mil recuerdos

Heidy Lorena Calambás Pulgarín

RESUMEN

En la actualidad se asiste a grandes avances tecnológicos en lo que concierne al procesamiento de biomateriales cerámicos diseñados para ser implantados o incorporados dentro de un sistema vivo, con el objeto de reemplazar y/o restaurar la función del tejido u órgano deteriorado. Los cerámicos que no interaccionan con el tejido vivo denominados cerámicos bioinertes se utilizan en numerosas aplicaciones biomédicas. Entre ellos los materiales compuestos de Al_2O_3 - ZrO_2 que se usan principalmente en prótesis ortopédicas tales como componentes para prótesis de cadera y rodilla; hecho que motiva un estudio continuo del procesamiento y de las propiedades de los compositos Al_2O_3 - ZrO_2 a fin de mejorar el desempeño de los mismos.

En esta tesis se estudia el procesamiento coloidal de los compositos Al_2O_3 - ZrO_2 y la evaluación de sus propiedades estructurales, mecánicas y estabilidad hidrotérmica. Los compositos se conforman a partir de mezclas de polvos comerciales de Al_2O_3 y dos polvos de ZrO_2 parcialmente estabilizada con 3 mol% Y_2O_3 , uno dopado con 0.3% p/p Al_2O_3 (ZYA) y otro sin Al_2O_3 (ZY). También se desarrollan compositos por un método coloidal que utiliza Al_2O_3 y un precursor de Zr (IV), dichas mezclas sintéticas se denominan Al_2O_3 -ZC.

A través de la sustitución de Al_2O_3 por varios contenidos de ZrO_2 de distinta naturaleza se desarrollan compositos Al_2O_3 -ZYA, Al_2O_3 -ZY y Al_2O_3 -ZC, con diferente microestructura y en consecuencia propiedades mecánicas y estabilidad hidrotérmica. El aporte valioso de esta tesis es que permite seleccionar las condiciones de procesamiento de los compositos adecuadas para lograr valores óptimos de cada una de las propiedades mecánicas estudiadas y reducir la inestabilidad hidrotérmica de la ZrO_2 presente en los compositos.

En el primer capítulo se desarrolla una introducción teórica que ayuda a comprender el camino recorrido en el análisis y sus fundamentos. En este capítulo se describen los distintos tipos de biomateriales, con especial énfasis en los biocerámicos; se explican las

distintas fuerzas que intervienen en el procesamiento coloidal de las suspensiones cerámicas y los mecanismos de estabilización de las mismas. Se describe el proceso de sinterización y se mencionan las principales propiedades mecánicas evaluadas en los compositos.

En el segundo capítulo se describen los materiales y las técnicas utilizadas para la caracterización de los materiales; la preparación de las suspensiones variando la composición de las distintas mezclas Al_2O_3 - ZrO_2 y los métodos empleados en la caracterización de las suspensiones. Se describe el proceso de colado para conformar las piezas en verde y los métodos utilizados para caracterizar a los conformados en verde y sinterizados. Por último se explican los métodos usados para evaluar las propiedades mecánicas de los compositos y su estabilidad luego de la exposición de los mismos a tratamiento hidrotérmico.

El capítulo tres comprende los resultados de la caracterización fisicoquímica, textural y microestructural de los materiales de partida, a saber: polvos comerciales de Al_2O_3 , ZrO_2 dopada con 0.3 % p/p Al_2O_3 (ZYA), ZrO_2 sin dopar (ZY); y sintéticos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ coloidal (ZC). La caracterización de los materiales se centra en el análisis de las fases presentes, la determinación de las distribuciones de tamaño de partícula, el análisis morfológico de las partículas y la determinación de las propiedades de carga interfacial. Siendo las principales variables de procesamiento: el contenido de ZrO_2 , la naturaleza de ZrO_2 y el tratamiento térmico, se presentan en los capítulos cuatro, cinco, seis y siete, el efecto de dichas variables en las distintas etapas del procesamiento y en las propiedades de los compositos.

En el capítulo cuatro se estudia el efecto de la concentración del dispersante, poliacrilato de amonio, en la viscosidad de las distintas suspensiones, para producir suspensiones acuosas concentradas de Al_2O_3 y Al_2O_3 - ZrO_2 con valores bajos de viscosidad que faciliten su consolidación. Luego se investiga la influencia del contenido de zirconia y de la concentración de sólidos en las propiedades reológicas de las distintas suspensiones acuosas concentradas. Se interpreta el comportamiento reológico de las suspensiones en términos de la magnitud del potencial zeta negativo y del tamaño y forma de las partículas. Por último se correlaciona el grado de dispersión de las suspensiones con la densidad en verde de los diferentes compositos Al_2O_3 - ZrO_2 .

El capítulo cinco comprende el estudio de la evolución del sinterizado de Al_2O_3 y de los compositos producidos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, en función del tratamiento térmico. Además se examina el desarrollo microestructural, en particular el tamaño y la distribución relativa de los granos de Al_2O_3 y ZrO_2 , en función de la temperatura de sinterización en el rango 1100-1600 °C. Para las distintas composiciones estudiadas con cada mezcla $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ se investiga la cinética de sinterización en la etapa intermedia, determinando en cada caso el mecanismo de sinterización y los parámetros cinéticos.

En el capítulo seis se evalúan la densidad y las propiedades mecánicas tales como: módulo de elasticidad, dureza, tenacidad a la fractura y resistencia a la flexión de los distintos compositos en función del contenido de zirconia y de la temperatura de sinterización en el rango 1500 - 1600 °C.

En el capítulo siete se estudia la inestabilidad de la zirconia a través de la transformación de fase tetragonal-monoclínica y los cambios microestructurales que ocurren en la superficie de los compositos luego de ser sometidos a tratamiento hidrotérmico en autoclave (presión de vapor de agua= 2.3 atm y temperatura=134 °C), durante distintos tiempos de permanencia. Las propiedades mecánicas y la inestabilidad hidrotérmica de la zirconia se correlacionan con la microestructura de los compositos estudiada en el capítulo cinco.

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

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de este trabajo de tesis es desarrollar compositos Al_2O_3 - ZrO_2 , a partir de la sustitución de Al_2O_3 por varios contenidos de ZrO_2 de distinta naturaleza, con diferente microestructura y en consecuencia propiedades mecánicas y estabilidad hidrotérmica para aplicaciones biomédicas potenciales.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Estudiar la influencia de la sustitución de Al_2O_3 por distintos contenidos de dos polvos ZrO_2 de diferentes características fisicoquímicas en: el comportamiento reológico de las suspensiones y en sus propiedades de consolidación.
- Desarrollar compositos con diferente microestructura, propiedades mecánicas y estabilidad hidrotérmica, al sustituir Al_2O_3 por varios contenidos de ZrO_2 de distinta naturaleza.
- Establecer las diferencias entre los compositos obtenidos por mezclado coloidal con aquellos obtenidos por mezclado convencional en las distintas etapas del procesamiento.
- Correlacionar el grado de dispersión de las suspensiones con el empaquetamiento de los conformados en su etapa intermedia (en verde).

- Estudiar la evolución de la sinterización de Al_2O_3 y de los compositos Al_2O_3 - ZrO_2 en sus etapas inicial, intermedia y final.
- Investigar la influencia de la naturaleza y del contenido de ZrO_2 en la densificación y en el desarrollo microestructural en la etapa final de la sinterización.
- Correlacionar la microestructura de Al_2O_3 y de los distintos compositos Al_2O_3 - ZrO_2 con las propiedades mecánicas estudiadas.
- Investigar el efecto de la microestructura de los distintos compositos en la inestabilidad hidrotérmica de la ZrO_2 .

INDICE

DEDICATORIA
AGRADECIMIENTOS
RESUMEN
OBJETIVOS
INDICE

CAPITULO 1

1	ANTECEDENTES.....	1
1.1	BIOMATERIALES.....	1
1.1.1	BIOCERÁMICOS.....	5
1.1.1.1	ALÚMINA.....	6
1.1.1.2	ZIRCONIA.....	8
1.1.1.2.1	POLIFORMISMO Y TRANSFORMACIÓN MARTENSITICA.....	8
1.1.1.2.2	ZIRCONIA ESTABILIZADA CON 3 mol % Y ₂ O ₃ USADA COMO UN BIOMATERIAL.....	14
1.1.1.3	COMPOSITOS ALÚMINA – ZIRCONIA.....	16
1.2.	PROCESAMIENTO COLOIDAL.....	17
1.2.1	FUERZAS SUPERFICIALES.....	18
1.2.2	EFFECTO DE POLÍMEROS.....	21
1.2.3	ENERGÍA INTERPARTICULAR.....	22
1.2.4	PROPIEDADES REOLÓGICAS.....	24

1.3	SINTERIZADO.....	27
1.4	PROPIEDADES MECÁNICAS.....	31
1.4.1	MODULO DE ELASTICIDAD.....	32
1.4.2	RESISTENCIA A LA FLEXIÓN.....	33
1.4.3	DUREZA.....	33
1.4.4	TENACIDAD A LA FRACTURA.....	35
1.5	BIBIOGRAFIA.....	37

CAPITULO 2

2	MATERIALES, METODOS Y TECNICAS DE CARACTERIZACION.....	44
2.1	MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS EN EL MÉTODO DE MEZCLADO CONVENCIONAL O EN SECO.....	44
2.2	METODO DE MEZCLADO COLOIDAL.....	46
2.3	CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA.....	47
2.3.1	DIFRACCION DE RAYOS X (DRX).....	47
2.3.2	AREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET).....	50
2.3.3	DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTICULA.....	50
2.3.4	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	52
2.3.5	POTENCIAL ZETA.....	53
2.4	PROCESAMIENTO COLOIDAL.....	55
2.4.1	COMPOSICIONES DE LAS DISTINTAS MEZCLAS Al_2O_3 - ZrO_2	55
2.4.2	PREPARACIÓN DE LAS SUSPENSIONES.....	57
2.4.3	CARACTERIZACIÓN DE LAS SUSPENSIONES.....	58
2.4.3.1	ANÁLISIS TERMOTERMICO.....	58
2.4.3.2	POTENCIAL ZETA EN FUNCIÓN DEL PH.....	59
2.4.3.3	PROPIEDADES REOLÓGICAS.....	59
2.4.3.4	FRACCIÓN DE EMPAQUETAMIENTO MÁXIMA BAJO GRAVEDAD.....	60

2.4.3.5	CONSOLIDACIÓN DE LAS SUSPENSIONES.....	61
2.5	CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS EN VERDE.....	61
2.5.1	METODO DE ARQUÍMIDES PARA LA MEDICION DE LA DENSIDAD.....	61
2.6	SINTERIZACION.....	62
2.6.1	SINTERIZACIÓN A DISTINTAS TEMPERATURAS.....	62
2.6.2	ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE SINTERIZACIÓN.....	62
2.6.3	CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS SINTERIZADAS.....	63
2.6.3.1	ESTRUCTURAL.....	63
2.6.3.1.1	MÉTODO DE ARQUÍMIDES PARA LA MEDICIÓN DE LA DENSIDAD.....	63
2.6.3.1.2	DIFRACCION DE RAYOS X (DRX).....	64
2.6.3.2	MICROESTRUCTURAL.....	64
2.6.3.2.1	MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (MEB).....	64
2.6.3.3	EVALUACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS.....	65
2.6.3.3.1	MÓDULO DE ELASTICIDAD DINÁMICO (E).....	65
2.6.3.3.2	DUREZA VICKERS.....	67
2.6.3.3.3	TENACIDAD A LA FRACTURA (K_{1C}).....	68
2.6.3.3.4	RESISTENCIA A LA FLEXIÓN EN TRES PUNTOS (MOR).....	70
2.7	AÑEJAMIENTO DE LA ZIRCONIA.....	71
2.7.1	DEGRADACIÓN DE LA ZIRCONIA EN CONDICIONES HIDROTÉRMICAS.....	71
2.7.2	CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS LUEGO DEL TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO.....	72
2.8	BIBIOGRAFIA.....	72

CAPITULO 3

3	CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA.....	76
3.1	ANÁLISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO DE LAS FASES.....	76
3.2	DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA Y SUPERFICIE ESPECÍFICA	80
3.3	MICROESTRUCTURA.....	82
3.4	POTENCIAL ZETA Y DIÁMETRO DE PARTÍCULA MEDIO EN FUNCIÓN DEL pH.....	86
3.5	CONCLUSIONES PARICIALES.....	91
3.6	BIBIOGRAFIA.....	92

CAPITULO 4

4	PROCESAMIENTO COLOIDAL.....	95
4.1	CONCENTRACIÓN DE PANH ₄ ÓPTIMA.....	96
4.2	ADSORCIÓN DE PANH ₄ : INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE ZrO ₂ Y DEL TIPO DE MEZCLA.....	100
4.3	EFFECTO DE LA ADSORCIÓN DE PANH ₄ EN EL POTENCIAL ZETA DE LAS DISTINTAS SUSPENSIONES.....	101
4.4	PROPIEDADES REOLÓGICAS DE LAS SUSPENSIONES: INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE ZrO ₂ Y DE LA CONCENTRACIÓN DE SÓLIDOS.....	104
4.5	DENSIDAD EN VERDE DE LOS DISTINTOS COMPOSITOS Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	112
4.6	CONCLUSIONES PARCIALES.....	114
4.7	BIBLIOGRAFIA.....	115

CAPITULO 5

5	SINTERIZACIÓN Y MICROESTRUCTURA DE Al_2O_3 y DE LOS COMPOSITOS Al_2O_3-ZrO_2.....	119
5.1	EVOLUCIÓN DEL SINTERIZADO Y DEL CRECIMIENTO DE GRANO DE Al_2O_3 EN FUNCIÓN DEL TRATAMIENTO TÉRMICO.....	119
5.2	ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE SINTERIZACIÓN DE Al_2O_3 Y DE LOS COMPOSITOS Al_2O_3 - ZrO_2 EN LA ETAPA INTERMEDIA.....	133
5.3	CRECIMIENTO DE GRANO DE ZrO_2 EN FUNCIÓN DEL TRATAMIENTO TÉRMICO PARA LOS DISTINTOS COMPOSITOS Al_2O_3 - ZrO_2	141
5.4	RELACIÓN ENTRE EL DIÀMETRO DE GRANO DE Al_2O_3 Y DE ZrO_2 PARA LOS DISTINTOS COMPOSITOS EN LA ETAPA FINAL DE LA SINTERIZACIÓN.....	146
5.5	CONCLUSIONES PARCIALES.....	150
5.6	BIBLIOGRAFIA.....	153

CAPITULO 6

6	PROPIEDADES MECÁNICAS.....	156
6.1	EFECTO DEL CONTENIDO ZrO_2 Y DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN EN LA DENSIDAD.....	156
6.2	EFECTO DEL CONTENIDO ZrO_2 Y DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN EN LA DUREZA.....	162
6.3	EFECTO DEL CONTENIDO ZrO_2 Y DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN EN EL MÓDULO DE	167

	ELASTICIDAD.....	
6.4	EFEECTO DEL CONTENIDO ZrO_2 Y DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN EN LA TENACIDAD A LA FRACTURA.....	173
6.5	EFEECTO DEL CONTENIDO ZrO_2 Y DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN EN LA RESISTENCIA A LA FLEXIÓN.....	186
6.6	CONCLUSIONES PARCIALES.....	191
6.7	BIBLIOGRAFIA.....	193

CAPITULO 7

7	DEGRADACIÓN HIDROTÉRMICA.....	197
7.1	CINÉTICA DE LA TRANSFORMACIÓN DE FASE TETRAGONAL-MONOCLÍNICA.....	197
7.2	EFEECTO DEL CONTENIDO DE ZrO_2 Y DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN EN LA TRANSFORMACIÓN DE FASE.....	205
7.3	CONCLUSIONES PARCIALES.....	210
7.4	BIBLIOGRAFIA.....	211

CAPITULO 8

8	CONCLUSIONES.....	214
8.1	EFEECTO DEL CONTENIDO Y DE LA NATURALEZA DE ZrO_2 EN LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS Y EN EL COMPORTAMIENTO DE CONSOLIDACIÓN DE LAS SUSPENSIONES.....	215
8.2	EFEECTO DEL CONTENIDO Y DE LA NATURALEZA DE ZrO_2 EN LA EVOLUCIÓN DEL SINTERIZADO Y EN EL	216

	CRECIMIENTO DE GRANO DE Al_2O_3	
8.3	EFFECTO DEL CONTENIDO Y DE LA NATURALEZA DE ZrO_2 EN EL CRECIMIENTO DE GRANO DE ZrO_2	217
8.4	EFFECTO DEL CONTENIDO Y DE LA NATURALEZA DE ZrO_2 EN LA CINÉTICA DE SINTERIZACIÓN EN LA ETAPA INTERMEDIA.....	217
8.5	EFFECTO DEL CONTENIDO Y DE LA NATURALEZA DE ZrO_2 EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y EN LA INESTABILIDAD HIDROTÉRMICA DE LOS COMPOSITOS.....	218
8.6	CONCLUSIONES GENERALES.....	219

ANEXOS

	ANEXOS.....	222
A1	TARJETAS CRISTALOGRÁFICAS DE LAS FASES CRISTALINAS PRESENTES EN LOS MATERIALES ESTUDIADOS.....	223
A2	PUBLICACIONES EN REVISTAS INTERNACIONALES.....	231
A3	PUBLICACIONES EN CONGRESOS NACIONALES E INTERNACIONALES.....	231

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

1.1. BIOMATERIALES

Los biomateriales son aquellos capaces de estar en contacto con tejidos vivos durante un período de tiempo como parte del tejido, con la finalidad de completar al tejido y/o ayudar a mejorar el funcionamiento de éste cuando forma parte de un sistema, sin afectar al resto del organismo y sin ser afectado por él [Wang, 2003]. En otros términos, un biomaterial es un material diseñado para ser implantado o incorporado dentro de un sistema vivo, con el objeto de reemplazar y/o restaurar la función del tejido u órgano deteriorado, mejorando su función o corrigiendo anomalías.

La principal característica que diferencia a los biomateriales de otro tipo de materiales es la biocompatibilidad, que se interpreta como la capacidad de permanecer en un ambiente biológico sin deteriorarse y sin producir daños a los tejidos circundantes. La medicina actual utiliza biomateriales en una gran variedad de aplicaciones que incluyen: prótesis ortopédicas (cadera y rodilla), implantes dentales, válvulas cardíacas, placas para fijaciones óseas, espina dorsal, injertos vasculares, lentes intraoculares, y aparatos (marcapasos, biosensores, corazones artificiales, etc.) [Hench, 1991].

Los biomateriales se pueden clasificar según su composición química en: metales, polímeros, cerámicos y materiales compuestos o compositos.

BIOMATERIALES METÁLICOS: Las investigaciones sobre el uso de metales en el cuerpo humano han tenido larga trayectoria, enfocándose en modificar la composición de los mismos [Breme, 1995], aunque más recientemente y con mayor importancia al

cambio de las propiedades superficiales para aplicaciones biomédicas [Wang, 2003]. La tabla 1.1 muestra los metales y las aleaciones más utilizadas como biomateriales y sus aplicaciones [Gil, 1999].

Tabla 1.1: Biomateriales metálicos y sus aplicaciones.

	APLICACIONES
Acero inoxidable	Ortopedia: fijación de fractura y sustitución total o parcial de articulaciones
Aleaciones base cobalto	
Titanio comercialmente puro	Implantes dentales
Aleaciones base titanio	Ortodoncia, prótesis articulares
Platino, oro, plata y otros	Tratamientos cardiovasculares, hilos de sutura
Aleaciones Co-Cr	Acetábulo de prótesis de cadera, vástagos de prótesis de cadera, de rodilla, de hombro y de mano

Mientras el Titanio comercialmente puro tiene su aplicación en implantes dentales, el resto de las aleaciones suelen utilizarse para prótesis ortopédicas, debido a sus mejores propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y al desgaste. Los implantes hechos a partir de estas aleaciones poseen la resistencia y tenacidad requerida en partes del cuerpo que soportan carga bajas [Burg, 2000].

Sin embargo, los biomateriales metálicos son susceptibles a oxidarse en el ambiente hostil (alto contenido hídrico y temperaturas de 37° C) al que están sometidos; a la vez que el implante se debilita se produce una liberación de productos de corrosión a los tejidos circundantes que producen efectos no deseables al disolverse en los fluidos fisiológicos [Wever, 1997] [Wataha, 2000]. Después de la implantación se han detectado altas concentraciones de iones metálicos incluso en órganos distantes del implante produciendo complicaciones fisiológicas [Merritt, 1995].

Además, los implantes realizados con estos materiales no son totalmente satisfactorios, ya que en muchos casos se producen fallos en su aplicación tales como desgaste, corrosión, pérdida de la unión con los tejidos óseos y de transmisión de esfuerzos a los tejidos circundantes. Sumado a esto el hueso y el acero presentan propiedades mecánicas muy diferentes, lo que puede originar fragilidad del hueso. Por los motivos mencionados ha surgido la necesidad de buscar nuevas técnicas de procesamiento para maximizar las propiedades mecánicas de las aleaciones disponibles y lograr que sus superficies tengan texturas adecuadas para inducir la respuesta biológica deseada.

BIOMATERIALES POLIMÉRICOS: En la actualidad la utilización de polímeros en medicina es una práctica ampliamente extendida y en constante desarrollo. Los tejidos naturales son estructuras poliméricas, y por consiguiente los polímeros sintéticos poseen un buen número de similitudes con ellos, además que pueden fabricarse fácilmente en formas muy distintas tales como fibras, tejidos, películas y bloques de diferentes tamaños y formas [Gil, 1999].

Existe una gran variedad de polímeros sintéticos que se consideran biocompatibles y bioestables o no degradables en el cuerpo humano y han encontrado una amplia aplicación en el campo de la medicina, algunos de ellos se muestran en la tabla 1.2.

Tabla 1.2: Biomateriales poliméricos y aplicaciones.

POLÍMERO	APLICACIONES
Polimetilmetacrilato Teflón, Dacron Dacron, teflón, poliuretano, silicona Poliuretano, celulosa, polyacrylonitrilo Polimetilmetacrilato, siliconas, hydrogel	<u>Esqueleto:</u> Cementos óseos Ligamentos y tendones artificiales <u>Sistema cardiovascular:</u> Sustitutos de venas o arterias, catéteres <u>Órganos:</u> corazón artificial, riñón artificial <u>Sentidos:</u> lentes de contacto e intraoculares

La ingeniería de tejidos ha puesto un especial énfasis en el empleo de polímeros biodegradables tales como: ácido polyláctico, ácido poliglicol, polyhidroxy butirato, etc, para construir andamios degradables sobre los cuales se siembran varios tipos de células. Entre las nuevas aplicaciones temporales dentro del organismo hay que destacar también la utilización de polímeros biodegradables como poliortoésteres en los sistemas de liberación de fármacos y medicamentos anticancerígenos sobre tumores específicos. No obstante se ha podido establecer que estos materiales pierden las propiedades mecánicas en pocas semanas y, en la mayoría de los casos, antes de que el organismo haya recuperado la resistencia necesaria en la zona afectada. La biodegradación se produce debido a la acción de enzimas y/o microorganismos como bacterias, hongos y algas, generando la producción de CO₂ (bajo condiciones aeróbicas) y metano (bajo condiciones anaeróbicas), agua, sales minerales y otros productos. Dentro de los factores que deterioran los polímeros están los factores químicos, térmicos y físicos que

pueden actuar acelerando los procesos de deterioro y afectando la estructura molecular original del polímero.

BIOMATERIALES CERÁMICOS: Los cerámicos usados para reparar y reconstruir partes dañadas del sistema músculo-esqueleto, denominados biocerámicos, poseen actualmente numerosas aplicaciones tales como: tornillos dentales, implantes dentales, componentes para prótesis de cadera y cabeza de fémur [Piconi, 1999].

Durante los últimos años se han implementado diferentes combinaciones de materiales para encontrar el par con un desgaste mínimo, de tal forma que puedan ser utilizados en prótesis articulares. La gran demanda que existe actualmente, aproximadamente un millón de caderas por año se implantan en todo el mundo, de las cuales un 25% son de cerámica (cabeza femoral) sobre polietileno (acetábulo), y un 10% son de cerámica-cerámica (cabeza femoral y acetábulo) y basándose en los buenos resultados clínicos y la reciente aprobación por parte de la “*Food and Drug Administration*” de Estados Unidos, [<http://www.fda.gov>] se prevé un aumento del uso de prótesis de tipo cerámica-cerámica, siendo las biocerámicas más utilizadas en implantes articulares la alúmina y la zirconia. Otras aplicaciones incluyen reemplazo de tendones y ligamentos, reparación para afección peridontal, reconstrucción maxilofacial y relleno de huesos. La elección de los biocerámicos, en las aplicaciones mencionadas se basa fundamentalmente en su dureza y en consecuencia velocidades de desgaste bajas, sin liberación de iones metálicos y buena biocompatibilidad.

Los biocerámicos se pueden clasificar de acuerdo al tipo de respuesta del tejido en la interfase tejido-implante como se muestra en la tabla 1.3 [Hench, 1991].

Tabla 1.3: Clasificación de los biocerámicos.

TIPO DE RESPUESTA EN LA INTERFASE TEJIDO-IMPLANTE	TIPO DE BIOCERÁMICO	EJEMPLO
Si el material no es tóxico y biológicamente inactivo (inerte), se forma un tejido fibroso de espesor variable sobre el implante.	Bioinerte	Alumina, zirconia
Si el material no es tóxico y biológicamente activo (bioactivo), se forma un enlace interfacial.	Bioactivos	Hidroxiapatita, fluorapatita, biovidrios

Si el material no es tóxico y se disuelve, el tejido adyacente lo reemplaza.	Reabsorbibles	Fosfato de calcio, sulfato de calcio
--	---------------	--------------------------------------

1.1.1. BIOCERÁMICOS

CERAMICOS BIOACTIVOS: Son aquellos que producen una respuesta biológica específica en la interface del material, que resulta en la formación de un enlace entre el tejido y el material cerámico. Incluyen biovidrios tales como Bioglass y Ceravital, hidroxiapatita (HA), fluorapatita o materiales compuestos bioactivos como polietileno-HA, bioglass reforzado con fibras de acero inoxidable, etc. Todos estos cerámicos bioactivos forman un enlace interfacial con el tejido adyacente; sin embargo la resistencia del enlace, el mecanismo de enlace y el espesor de la zona de enlace difieren para los distintos cerámicos.

El enlace entre el hueso (apatita biológica) y el cerámico bioactivo se produce tanto si el cerámico es denso o poroso. En la búsqueda de un cerámico poroso bioactivo que conjugue una resistencia mecánica aceptable para aplicaciones dentales con una respuesta biológicamente activa in vivo, han surgido en los últimos años los materiales compuestos bioactivos. Estos compositos están constituidos por una matriz porosa inerte con adecuada resistencia mecánica, que constituye el andamio estructural o “scaffold” para la formación del hueso, cubierto superficialmente con un cerámico bioactivo que promueva el crecimiento del tejido en su interior.

Los estudios más recientes han determinado que un factor relevante a controlar es la superficie del cerámico bioactivo, la cual puede modificarse física, química o topográficamente para inducir una respuesta en el tejido [Rodil, 2009] [Sohier, 2011] [Ignjatović, 2008].

Los compositos bioactivos se pueden clasificar según el material de la matriz [Wang, 2003] en:

- Compositos con matriz metálica: Ti/HA, Ti-6Al-4V/HA.
- Compositos con matriz cerámica: ZrO₂/HA, vidrio/HA.
- Compositos con matriz polimérica: Polymetylmetacrilato /C, Poliuretano/HA

CERÁMICOS REABSORBIBLES: Los cerámicos reabsorbibles se diseñan para degradarse gradualmente durante un período de tiempo y ser reemplazados por el tejido

huésped natural. La función de estos materiales es participar en el proceso dinámico de formación y reabsorción que se produce en los tejidos óseos, es decir, su función es meramente la de servir como andamiaje o llenado de espacios, permitiendo a los tejidos su filtración y su sustitución. Los inconvenientes que se presentan en el desarrollo de biocerámicos reabsorbibles son: (1) disminución de la resistencia y de la estabilidad de la interface durante el período de degradación y de reemplazo por el tejido huésped natural y (2) discrepancia entre las velocidades de reabsorción del material y las velocidades de reparación del tejido en el cuerpo.

Es también esencial que un cerámico reabsorbible contenga solamente los elementos que son fácilmente metabolizables por el organismo, tales como Ca, P, H₂O, O, etc. Un cerámico reabsorbible utilizado con éxito es el fosfato tricálcico ya sea en la forma de partículas o cuerpo poroso.

CERÁMICOS BIOINERTES: Los biocerámicos inertes muestran pocos cambios químicos durante su exposición a las soluciones fisiológicas. La respuesta del tejido a esta clase de materiales es la formación de una membrana fibrosa muy fina de varias micras que rodea al implante.

Los biocerámicos inertes presentan una combinación favorable de propiedades tales como: excelente resistencia a la corrosión, buena biocompatibilidad, alta resistencia al desgaste y elevada resistencia mecánica. Motivo por el cual se utilizan en numerosas aplicaciones biomédicas como: componentes para prótesis de cadera y rodilla, fijación de implantes, tornillos óseos, reconstrucción del puente alveolar y maxilofacial, sustitución del hueso osicular (oído medio), reemplazo corneal, reemplazo del hueso segmental, etc [Hench, 1991]. El primer cerámico bioinerte utilizado clínicamente fue alumina (α -Al₂O₃) de alta pureza y densidad.

1.1.1.1 ALÚMINA

La resistencia mecánica, resistencia a la fatiga y tenacidad a la fractura de policristales de α -Al₂O₃ dependen del tamaño de grano y de la pureza. Se ha estudiado que Al₂O₃ con un tamaño de grano < 4 μ m y una pureza > 99.7 % exhibe buena resistencia a la flexión y excelente resistencia a la compresión. Estas y otras propiedades físicas requeridas por la Organización de Estándards Internacionales (ISO) para su aplicación en implantes [Hench, 1991] [Gil, 1999] se resumen en la siguiente tabla (Tabla 1.4):

Tabla 1.4: Características físicas de biocerámicos de alúmina.

Propiedades de Al ₂ O ₃	
Contenido (% p/p)	>99.8
Densidad (g/cm ³)	>3.93
Tamaño medio de grano (μm)	3 – 6
Dureza (Vickers)	2300
Resistencia Mecánica a la Flexión (MPa)	550
Resistencia Mecánica a Compresión (MPa)	4000
Módulo Elástico (GPa)	380
Tenacidad K _{1C} (MPa·m ^{1/2})	4 - 5
K ₁₀ (MPa·m ^{1/2})	≈ 2.5

Un incremento en el tamaño de grano promedio superior a 7 μm puede reducir en un 20% las propiedades mecánicas. Además, se deben eliminar concentraciones altas de aditivos de sinterización debido a que la permanencia de los mismos en los límites de grano reducen la resistencia a la fatiga especialmente en un ambiente fisiológicamente corrosivo [Wang,1990].

La Al₂O₃ se ha usado en cirugía ortopédica durante alrededor de 20 años, debido a: (1) su excelente biocompatibilidad y formación de capas delgadas finas que permiten la fijación de prótesis y (2) su excepcional bajo coeficiente de fricción y resistencia al desgaste. En Europa y Estados Unidos se usa principalmente en prótesis de cadera, siendo las bolas o cabezas femorales y el componente acetabular de alúmina.

Durante los últimos años de aplicación de la alúmina como biomaterial, más de 5 millones de cabezas femorales y más de 500.000 acetábulos de este material han sido implantados en todo el mundo. Un estudio realizado [Park, 2006] sobre 357 implantes de alúmina-alúmina, mostró un porcentaje de fallo catastrófico de 1.1 % en el caso de cabezas femorales de 28 mm debido a repetidos episodios de disociación del anillo de bloqueo, como se aprecia en la figura 1.1. Un trabajo posterior [Hasegawa, 2006] reportó un 5.7% de fallos catastróficos en un estudio de 35 casos.

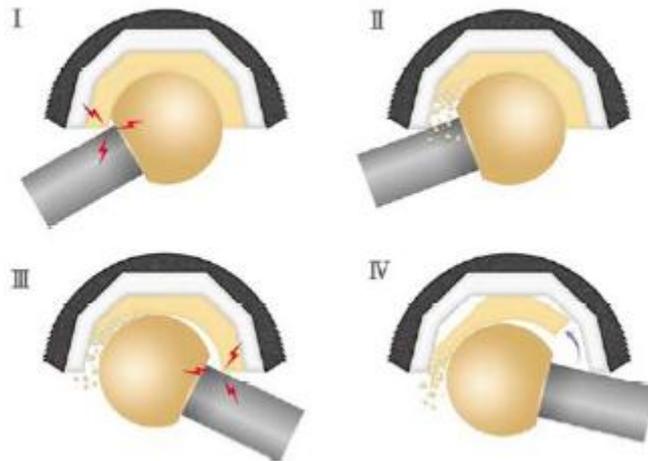


Figura 1.1. Representación esquemática del fenómeno de disociación del anillo de bloqueo. (I) Impacto entre el cuello femoral y el anillo cerámico. (II) Fractura del anillo cerámico con la subsecuente generación y propagación de grietas que provocan nuevas fracturas y eliminación de material cerámico. (III) Como consecuencia de la pérdida de material, la cabeza femoral queda excéntrica permitiendo que el cuello femoral alcance el lado opuesto del anillo. (IV) Las tensiones generadas por el segundo impacto se propagan a lo largo del anillo cerámico llegando a provocar la disociación del mismo.

En lo que respecta al uso de alúmina en implantes de rodilla, su uso es limitado debido a su resistencia a la flexión relativamente baja [Minoda, 2005]; siendo la fractura transversal el fallo más frecuente del implante [Boyan, 1996].

Las prótesis de Al_2O_3 utilizadas en el reemplazo de cadera total tienen una vida útil promedio de 10 años; por lo tanto, las exigencias crecientes de la cirugía médica han llevado a la búsqueda de un cerámico estructural que posea una resistencia y tenacidad a la fractura superior a la Al_2O_3 . De esta manera surgió la zirconia parcialmente estabilizada como una alternativa para sustituir la Al_2O_3 .

1.1.1.2. ZIRCONIA

1.1.1.2.1 POLIMORFISMO Y TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA

La Zirconia presenta tres formas polimórficas: monoclinica (M), cúbica (C) y tetragonal (T) [Basu, 2005]. Estos polimorfos se representan en la figura 1.2.

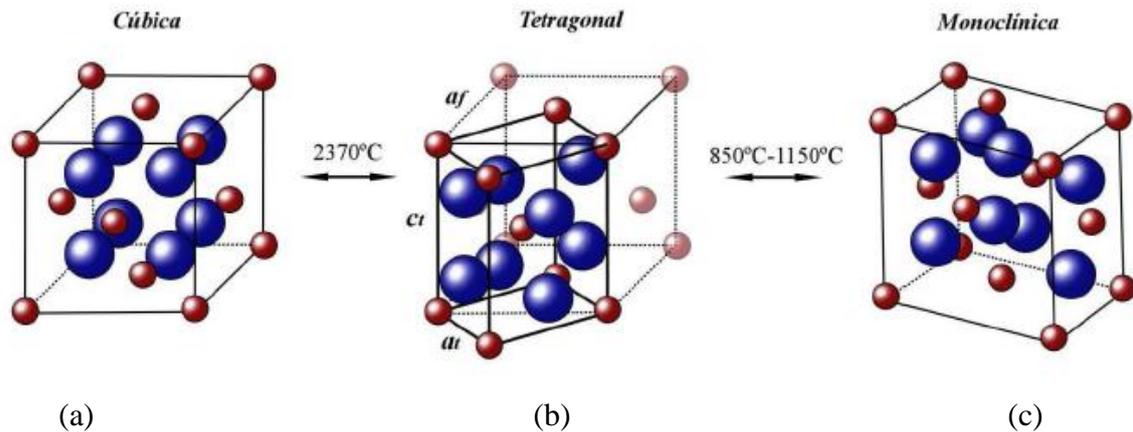


Figura 1.2: Estructuras cristalinas de la zirconia.

- ZrO_2 *cúbica*: es una fase estable a temperaturas comprendidas entre 2370 °C y su punto de fusión que es cercano a 2680 °C. Exhibe una estructura tipo fluorita donde 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} . Los iones de Zr^{+4} y de oxígeno forman una subred cúbica centrada en las caras y cúbica simple, respectivamente (figura 1.2 (a)).
- ZrO_2 *tetragonal*: es una fase estable a temperaturas comprendidas entre 1150 °C y 2370 °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 Å y los otros cuatro a una distancia de 2.064 Å. Esta estructura se puede describir como una distorsión de la estructura de la fluorita (CaF_2) (figura 1.2 (b)).
- ZrO_2 *monoclínica*: es una fase estable a temperaturas inferiores a 1150 °C. Posee también una estructura de tipo fluorita distorsionada donde 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 1.2 (c)).

La zirconia pura es monoclínica a temperatura ambiente, esta fase es estable hasta 1150 °C; a temperaturas superiores a 1150 °C se transforma en la fase tetragonal y luego cúbica a 2370°C. En la tabla 1.5 se presentan los parámetros de red y la densidad de dichos polimorfos [Hannink, 2000].

Tabla 1.5: Parámetros de red de las fases cristalinas de la zirconia.

Estructura Cristalina	Parámetros de Red	Densidad
Cúbica	$a = 5.124 \text{ \AA}$	6.09 g/cm^3
Tetragonal	$a = 5.904 \text{ \AA}$ $b = 5.177 \text{ \AA}$	6.10 g/cm^3
Monoclínica	$a = 5.156 \text{ \AA}$ $b = 5.191 \text{ \AA}$ $c = 5.304 \text{ \AA}$ $\beta = 98.9$	5.83 g/cm^3

Durante el enfriamiento de piezas sinterizadas de ZrO_2 pura ocurre la transformación de fase desplazativa de tetragonal (t) a monoclinica (m) a temperaturas cercanas a $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Dicha transformación va acompañada por una expansión volumétrica de aproximadamente 4 %, correspondiente a la diferencia entre el volumen de la celda tetragonal y la celda monoclinica [Suarez, 2010]. El cambio de volumen y de forma asociados a esta transformación origina grietas que provocan la rotura de las piezas cuando se enfrían a temperatura ambiente. Por esta razón la ZrO_2 pura tiene una aplicación limitada como cerámico estructural y su uso está restringido a aplicaciones como refractario.

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 [Kelly, 2008].

La transformación martensítica de la zirconia pura, cuyo efecto indeseado se describió anteriormente, se evita al dopar la zirconia con determinados óxidos de modo de retener la estructura tetragonal y/o cúbica a temperatura ambiente. Entre los óxidos dopantes más comúnmente empleados para estabilizar a la zirconia se destacan los siguientes: óxido de calcio (CaO), óxido de magnesio (MgO), óxido de cerio (CeO_2) y 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. Dichas aleaciones basadas en zirconia se

forman por la sustitución de los iones Zr^{+4} de la red por los iones Me^{+2} , Me^{+3} , Me^{+4} de similar radio iónico [Yashima, 1996].

El gran desarrollo industrial de la zirconia se produjo luego del descubrimiento que la transformación de fase tetragonal-monoclínica (t-m) en las aleaciones basadas en ZrO_2 y sistemas que contienen zirconia se puede controlar, por un procesamiento adecuado de los materiales, para transformarse en la fuente de tenacidad, mejorando sustancialmente las propiedades mecánicas.

La transformación tenaz de la ZrO_2 fue reportada por primera vez en un trabajo [Chraska, 2000] denominado “acero cerámico”. Este título se eligió para enfatizar las características que tienen en común las aleaciones basadas en ZrO_2 con el acero; la ZrO_2 tiene un coeficiente de expansión y un módulo de elasticidad similar al del acero. La ZrO_2 al igual que el hierro presenta alótropos y puede formar aleaciones para lograr una variedad de microestructuras y propiedades resultantes. Ambos sistemas exhiben transformación martensítica a temperaturas relativamente bajas y la transformación de fase t-m en la ZrO_2 al igual que la transformación martensita en el acero, se puede utilizar para incrementar la resistencia y la tenacidad a la fractura a través del control de sus microestructuras.

Actualmente, las aleaciones cerámicas basadas en ZrO_2 son los cerámicos oxídicos de fase simple más fuertes y tenaces que se producen. Entre los cerámicos en los que el proceso de tenacidad está basado en la transformación de fase de la ZrO_2 , podemos encontrar:

- 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. Estos precipitados pueden existir en los límites de grano o dentro de los granos de la matriz cúbica. Esta microestructura se puede obtener por la adición de los siguientes contenidos de óxidos a la ZrO_2 : (7.5-8.7) mol% CaO, (8.5-10) mol% MgO, (5-8) mol% Y_2O_3 .
- Zirconia tetragonal policristalina (TZP) [Hannink, 2000]: consiste en una única fase constituida por policristales de zirconia tetragonal con tamaños de grano muy pequeños de (0,1-1 μ m) [Kelly, 2008]. Se obtienen dopando a la ZrO_2 pura con CeO_2 u Y_2O_3 (2 – 3 mol%).

- Cerámicos reforzados con zirconia (CTZ): es un material compuesto o composito que comprende una matriz cerámica en la cual se encuentra dispersa la ZrO_2 que actúa como un agente de tenacidad. El material de estas características más desarrollado comercialmente es la alúmina reforzada con zirconia (ATZ).

En la figura 1.3 se representa el proceso de transformación tenaz que ocurre cuando las tensiones de una grieta o fisura activan la transformación tetragonal-monoclónica de ZrO_2 . Cuando se aplica un esfuerzo a dicho cerámico y una grieta avanza en el material, los granos metaestables o partículas de fase tetragonal dispersas dentro de la matriz, pueden sufrir una transformación martensítica en el campo de esfuerzo del extremo de la grieta que se propaga. El campo de esfuerzo asociado con la expansión debido a la transformación de fase actúa en oposición al campo de esfuerzo que promueve la propagación de la grieta. Es decir, la transformación t-m genera un campo de tensiones de compresión asociado al aumento de volumen del material transformado que se opone a la propagación de la grieta. De esta manera, la energía asociada con la propagación de la grieta se disipa tanto en la transformación t-m como en superar el esfuerzo de compresión debido a la expansión en volumen [Masonis, 2004].

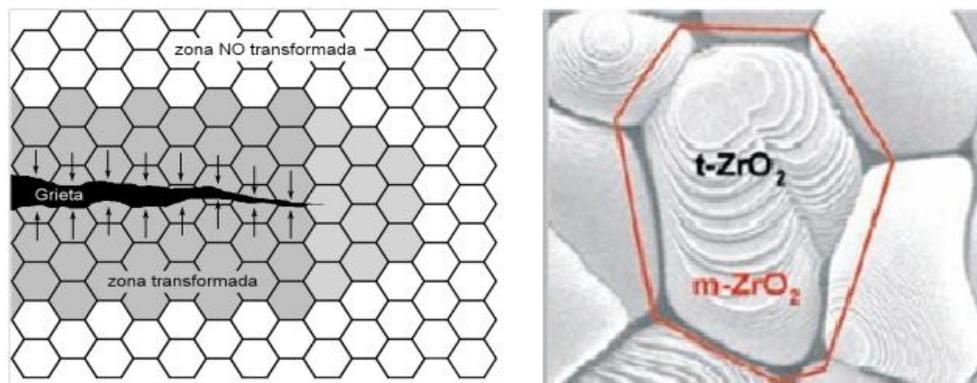


Figura 1.3: Mecanismo de aumento de tenacidad por transformación de fase.

Además del mecanismo de tenacidad descrito asociado a la transformación t-m alrededor de la grieta que se propaga, se han identificado otros mecanismos que pueden contribuir a la tenacidad de la zirconia. Entre ellos los dos más importantes son microagrietamiento de partículas de ZrO_2 grandes autotransformadas durante el enfriamiento y desviación de la grieta por precipitados. Sin embargo, otros autores

[Evans, 1980] estudiaron las contribuciones de los mecanismos de transformación, microagrietamiento y desviación de la grieta a la tenacidad en cerámicos de zirconia y concluyeron que la transformación de fase t-m activada por el esfuerzo constituye la principal contribución a la tenacidad.

En la figura 1.4 se presenta el diagrama de equilibrio de fases del sistema ZrO_2 - Y_2O_3 . A temperaturas mayores a 1200 °C se encuentran tres regiones, de acuerdo con la composición: a bajas concentraciones de Y_2O_3 se estabiliza la fase tetragonal; a concentraciones intermedias se encuentra una mezcla de las fases tetragonal y cúbica, y a las concentraciones más altas se retiene la fase cúbica. De acuerdo con el diagrama de equilibrio de fases, los materiales con una concentración de Y_2O_3 entre 3 y 8 mol% no son homogéneos en composición ya que presentan una mezcla de ZrO_2 tetragonal y ZrO_2 cúbica. Al aumentar el contenido de Y_2O_3 disminuye la temperatura a la cual se estabiliza la fase cúbica.

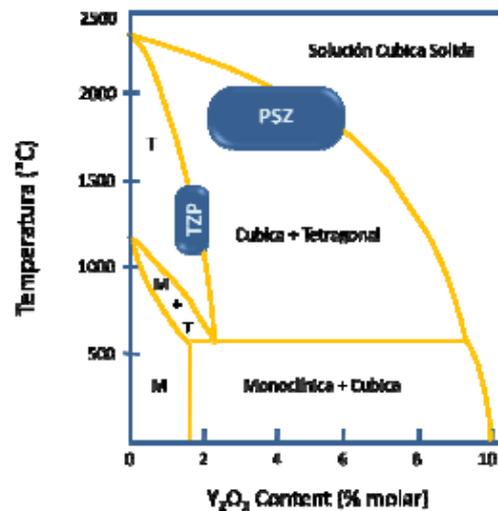


Figura 1.4: Diagrama de equilibrio de fases del sistema ZrO_2 - Y_2O_3 .

En el diagrama de fases se puede ver que la región de coexistencia de las fases tetragonal y monoclinica varía según la cantidad de Y_2O_3 estabilizante y está comprendida entre 1200 °C para zirconia pura hasta un valor un poco menor de 600 °C para una concentración de Y_2O_3 de aproximadamente 1.75 moles %.

Las superficies sombreadas en el diagrama indican las composiciones y temperaturas de procesamiento en las que son estables los cerámicos TZP y PSZ. Los materiales de

zirconia TZP comerciales contienen entre 2 y 3 mol% de Y_2O_3 ; su microestructura consiste principalmente en granos tetragonales de pequeñas dimensiones (0,2-1 μ m). Se caracterizan por poseer alta tenacidad llegando a soportar tensiones de fracturas de 600-700 MPa. Cuando dichos cerámicos se enfrían luego de haber estado sometidos a las temperaturas altas requeridas para su sinterización, la fracción de fase tetragonal retenida a temperatura ambiente depende del contenido de Y_2O_3 , del tamaño de los granos de ZrO_2 y del grado de compresión ejercido sobre ellos por la matriz. Existe un tamaño de grano crítico que depende de la concentración de Y_2O_3 , por encima del cual ocurre espontáneamente la transformación t-m, mientras que la transformación t-m se inhibe en una estructura de grano de ZrO_2 muy fina [Piconi, 1999].

1.1.1.2.2. Zirconia Estabilizada con 3 mol% Y_2O_3 usada como un biomaterial.

En cerámica dental se han empleado con excelentes resultados los postes de zirconia (TZP) que se insertan en los conductos radiculares. Los implantes ortopédicos y dentales son actualmente las aplicaciones principales de este material. Su uso en ortopedia se inicio con el fin de resolver el problema de la fricción entre metales que ocurre entre el acetábulo y la cabeza femoral en las prótesis de cadera. La sustitución de cabezas femorales de alúmina por TZP comenzó en 1985 [Clarke, 2005] con el objeto de mejorar la resistencia y tenacidad a la fractura; los cerámicos de TZP procesados adecuadamente, poseen los valores más altos de tenacidad a la fractura que cualquier cerámico monolítico. La resistencia al desgaste de TZP es superior a la de alúmina y la resistencia a la fatiga de cabezas femorales de TZP satisface los requerimientos clínicos. Los cerámicos TZP adecuados para fabricar cabezas femorales de ZrO_2 son aquellos que satisfacen requisitos mínimos para implantes biomédicos dados por la norma ISO 13356 [Piconi, 1999] [Santos, 2004].

En la tabla 1.6 se muestran algunas de las propiedades físicas y mecánicas de una cerámica inerte 3Y-TZP empleada en aplicaciones biomédicas.

Tabla 1.6: Propiedades físicas y mecánicas de una cerámica inerte 3Y-TZP empleada en aplicaciones biomédicas.

Propiedades	3Y-TZP
% mol Y_2O_3	3
Densidad (g/cm^3)	6.05

Tamaño medio grano (μm)	0.2 – 0.4
Dureza (Vickers)	1200
Resistencia mecánica a flexión (MPa)	1000
Resistencia mecánica a compresión (MPa)	2000
Módulo elástico (GPa)	180
Tenacidad K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	6 - 7
K_{I0} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	$=3.5\pm 0.2$

Aproximadamente el 20% de las cabezas femorales fabricadas en el mundo en 2001 fueron de cerámica, 60% de alúmina y 40% de zirconia [Chevalier, 2006]. Sin embargo, la utilización de la zirconia en cabezas femorales disminuye durante el período 2001-2002, cuando 400 cabezas femorales se fracturaron catastróficamente en un lapso de tiempo muy corto después de su implantación [Clarke, 2005]. El origen de estas fracturas se asocia a un proceso de degradación o envejecimiento de la zirconia, lo que provoca la aparición de numerosos estudios dirigidos a comprender este proceso y poder así evitarlo. En estudios realizados por otros autores [Muñoz- Tabares, 2012] [Chevalier, 2009] se determinó que cuando 3Y-TZP se somete a temperaturas entre 100 y 400 °C durante un periodo breve de tiempo y en ambiente húmedo, se vuelve inestable debido a la transformación de fase tetragonal-monoclínica. El fenómeno es conocido como degradación hidrotérmica, degradación a baja temperatura (LTD por sus siglas en inglés) o envejecimiento [Chevalier, 2006]. La esencia del fenómeno es la transformación espontánea de fase que ocurre en medios acuosos y que es activada térmicamente, de aquí su denominación de “hidrotérmica”. La transformación espontánea de la fase tetragonal a la monoclínica en la superficie del material bajo ciertas circunstancias, produce una caída drástica de sus propiedades mecánicas a largo plazo [Guo, 1999].

Las principales características de la degradación hidrotérmica se pueden resumir como:

- La degradación ocurre más rápidamente en un rango de temperatura crítico entre 200-300 °C y es dependiente del tiempo.
- El agua o vapor de agua acelera la transformación.
- La disminución del tamaño de grano y el incremento del contenido de óxido estabilizante retardan la transformación.

- La transformación progresa desde la superficie hacia el interior del material.
- El efecto a largo plazo de la degradación es la reducción de la resistencia mecánica y tenacidad debido al microagrietamiento del material.

La inestabilidad hidrotérmica de la zirconia produce cabezas femorales con superficies rugosas. Si bien dicha degradación tiene lugar lentamente en el cuerpo humano y es significativa después de varios años, es suficiente como para cuestionar el uso de TZP como un biomaterial.

1.1.1.2.4. COMPOSITOS ALÚMINA - ZIRCONIA

A pesar de las excelentes propiedades de la alúmina y la zirconia, con un material compuesto por estas dos fases se pueden mejorar ciertas propiedades tales como la dureza, la resistencia, la tenacidad a la fractura y la inestabilidad hidrotérmica de la zirconia. Dentro de este sistema se pueden preparar dos tipos de compositos: una matriz de zirconia estabilizada reforzada con partículas de alúmina (zirconia reforzada con alumina- ATZ) o una matriz de alúmina reforzada con partículas de zirconia (alumina reforzando con zirconia ZTA). En el caso de compositos ATZ, la necesidad de estabilizar a la matriz de zirconia con Y_2O_3 trae como consecuencia el problema grave asociado a su inestabilidad hidrotérmica, limitando su aplicación en implantes ortopédicos. Con ambos compositos se esperan mayores valores de dureza y de tenacidad a la fractura que con los cerámicos monofásicos [Rao, 2003], no obstante los valores más altos de tenacidad se pueden lograr con los compositos ZTA. La matriz de alúmina actúa como restricción de las partículas de zirconia, reteniendo la fase tetragonal de la zirconia en un estado metaestable con la posibilidad de transformarse a monoclinica bajo un esfuerzo aplicado, incrementando la tenacidad del cerámico. En este contexto se ha demostrado que la zirconia tetragonal metaestable en pequeñas proporciones puede actuar como un refuerzo de las propiedades mecánicas de la alúmina [Rafferty, 2009].

Los cerámicos de alúmina reforzados con zirconia (ZTA) (Zirconia-Toughened Alumina) están caracterizadas por la dispersión de 5 a 30 % p/p de zirconia tetragonal o de zirconia no estabilizada en una matriz de alúmina. Sus propiedades mecánicas, dependen de su microestructura y en particular la tenacidad de fractura de la transformabilidad de la $t-ZrO_2$ dispersa, del microagrietamiento y deflexión. Con el

objeto de incrementar la tenacidad en estos materiales por transformación martensítica de las partículas submicrométricas de zirconia localizadas en el entorno de las grietas, las partículas de zirconia deben tener un tamaño inferior al tamaño "crítico" para transformación espontánea durante el enfriamiento a temperatura ambiente después de la sinterización, y superior al tamaño "crítico" para la transformación $t \rightarrow m$ durante el crecimiento de la grieta [De Aza, 2003].

Siendo la dureza y la estabilidad química de los compositos propiedades prioritarias para potenciales aplicaciones ortopédicas, se ha puesto especial énfasis en esta tesis en desarrollar métodos de fabricación más complejos como el método coloidal que permiten la obtención de granos finos de zirconia homogéneamente distribuidas en la matriz de alúmina. El refinamiento de los granos de ZrO_2 no estabilizada y la homogeneidad microestructural tienen por objeto: obtener valores altos de dureza y reducir la inestabilidad hidrotérmica observada en el caso de ZrO_2 parcialmente estabilizada con Y_2O_3 . Si bien se han publicado algunos estudios [Rafferty, 2009] de la fabricación de compositos Al_2O_3 - ZrO_2 por el método coloidal no se han establecido las ventajas y desventajas de dicho método con respecto al mezclado convencional en las distintas etapas del procesamiento de los compositos.

Esta tesis también centra su estudio en la sustitución de un polvo comercial de ZrO_2 parcialmente estabilizada con Y_2O_3 sin dopar por uno dopado con Al_2O_3 . El menor tamaño de partícula medio del polvo de zirconia dopado y la estabilidad hidrotérmica de la Al_2O_3 dopante, hacen de dicho polvo una alternativa interesante para reducir tanto la autotransformación de la ZrO_2 como la inestabilidad hidrotérmica de la misma. El desarrollo de compositos Al_2O_3 - ZrO_2 utilizando un polvo de ZrO_2 parcialmente estabilizado con Y_2O_3 dopado con Al_2O_3 por procesamiento coloidal, su estabilidad química y desempeño no se han reportado en la literatura.

1.2. PROCESAMIENTO COLOIDAL

El colaje de suspensiones de materiales no arcillosos se realizó por primera vez en 1910, centrándose principalmente en materiales oxídicos (alúmina, zircona, etc.) [Sánchez, 1995]. Actualmente, gracias a su gran versatilidad en cuanto a la forma de las piezas, diseño de materiales con estructura compleja y bajo costo, el procesamiento coloidal se utiliza en diferentes cerámicos, permitiendo mejorar la propiedades finales de las piezas,

a través de la reducción del número y tamaño de los defectos y aumentando la reproducibilidad del proceso [Moreno, 1985].

En todos los procesos coloidales de conformado se parte de suspensiones (dispersión de partículas en un medio líquido) estables (cuando las partículas no sedimentan ni coagulan durante largos periodos de tiempo) y homogéneas. La preparación de las mismas exige el conocimiento previo de las fuerzas superficiales que rigen la estabilidad de la suspensión [Moreno, 2000].

1.2.1. FUERZAS SUPERFICIALES

La estabilidad y reología de las dispersiones coloidales dependen de las fuerzas que actúan entre las partículas suspendidas en un medio líquido. A continuación se describen las distintas contribuciones a las fuerzas superficiales entre partículas.

FUERZAS ATRACTIVAS DE VAN DER WAALS: Las fuerzas atractivas de Van der Waals tienden a acercar a las partículas entre sí, dificultando la dispersión de las mismas en un líquido.

Se pueden distinguir tres tipos de interacciones atractivas:

- (1) Un dipolo permanente en una molécula genera un campo eléctrico que orienta a otros dipolos permanentes, originando una atracción entre ellos. Esta interacción dipolo-dipolo se denomina interacción de Keesom.
- (2) Un dipolo permanente induce un dipolo en un átomo o molécula polarizable y el dipolo inducido es atraído por el dipolo permanente. Esta interacción atractiva dipolo permanente-dipolo inducido fue propuesta por Debye.
- (3) Una fluctuación en la densidad electrónica de un átomo o molécula polar da lugar a un dipolo instantáneo que induce otros dipolos en las moléculas o átomos vecinos, produciendo una atracción del tipo dipolo instantáneo-dipolo inducido conocida como fuerza de dispersión de London.

El término fuerzas de Van der Waals incluye estos tres tipos de interacciones. Estas fuerzas son inversamente proporcionales a la séptima potencia de la distancia intermolecular (d), por lo tanto sólo son significativas a distancias cortas [Horn, 1990] [French, 2000].

FUERZAS DE REPULSIÓN ELECTROSTÁTICAS. DOBLE CAPA ELÉCTRICA: La repulsión electrostática surge de la interacción de cargas del mismo signo sobre la superficie de las partículas; su efecto es mantener a las partículas separadas por fuerzas electrostáticas [Moreno, 1985]. Por lo tanto, cuanto mayor sea el valor de la carga superficial, mayor será la fuerza de repulsión y, por tanto, mayor será el grado de dispersión de las partículas en un medio líquido.

Las partículas inmersas en un líquido polar tal como agua, adquieren una carga eléctrica superficial por adsorción o desorción de iones de acuerdo al equilibrio químico que se establezca con la solución. Si se considera un coloide cargado negativamente la atracción de iones de carga opuesta hace que algunos iones positivos formen una capa rígida adyacente alrededor de la superficie del coloide conocida como capa de Stern, como se muestra en la figura 1.5. Otros iones positivos adicionales siguen siendo atraídos por el coloide negativo, pero estos son ahora rechazados por la capa de Stern y por otros iones positivos que intentan acercarse. Este equilibrio dinámico permite la formación de una capa difusa de contraiones, la concentración de contraiones disminuye gradualmente al aumentar la distancia desde la superficie del colide, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de contraiones en el seno de la disolución. La carga superficial más la capa difusa de iones de signo opuesto conforman la doble capa eléctrica (figura 1.5). El espesor de la doble capa eléctrica depende de la concentración de iones en solución: cuando mayor es la concentración de iones en solución menor es el espesor de la doble capa. La magnitud y el rango de repulsión entre partículas con igual carga se reduce significativamente comparado con las superficies desnudas de carga superficial. Poisson-Boltzmann desarrolló una expresión matemática para la repulsión, válida para electrolitos simétricos y distancias grandes [Horn, 1990]:

$$F(D) = (64\rho kT T/x) \left[\tanh\left(\frac{xe\Psi_0}{4kT}\right) \right]^2 e^{-xD} \quad (1.1)$$

$\rho = \sum \rho_i$, donde ρ_i es la densidad de especies iónicas y el potencial superficial Ψ_0 esta relacionado con la densidad de carga superficial σ_0

$$\sigma_0 = -\left(\frac{4\rho ze}{x}\right) \operatorname{senh}\left(\frac{ze\Psi_0}{2kT}\right) \quad (1.2)$$

Experimentalmente se ha demostrado que la ecuación de Poisson-Boltzmann funciona para separaciones hasta de unos nanómetros, mientras que en separaciones más pequeñas se deben tener en cuenta características adicionales incluidas en otras teorías.

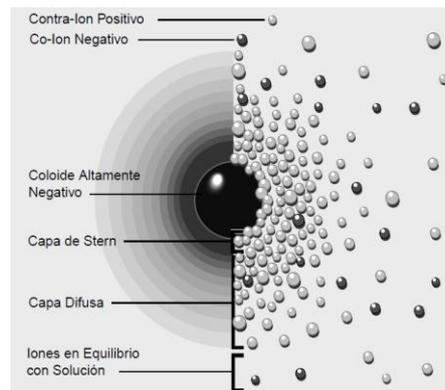


Figura 1.5: Esquema de la formación de la doble capa eléctrica formada al rededor de una partícula.

El coloide negativo y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico que disminuye con la distancia acercándose a cero en la capa difusa, esta caída de potencial es un indicador de la fuerza repulsiva entre los coloides en función de las distancias a las cuales estas fuerzas se hacen influyentes. El potencial donde se unen la capa difusa y la capa de Stern (figura 1.5) es llamado potencial zeta y su importancia radica en que además de ser medible, indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión de los coloides.

Ahora bien, cuando partículas con carga se aproximan entre ellas, el equilibrio entre las fuerzas de atracción experimentadas en todos los cuerpos y las fuerzas de repulsión determinadas por la magnitud del potencial en la capa de deslizamiento llamado potencial zeta, determina el comportamiento de la suspensión.

En las suspensiones electrostáticamente estabilizadas se supone un sistema en el cual el movimiento browniano logra mantener a las partículas separadas en suspensión. Sin embargo, en la práctica es complicado tener suspensiones estables basadas sólo en estabilización electrostática.

El papel de las fuerzas interparticulares en la estabilización de las suspensiones ha sido ampliamente estudiado por Derjaguin y Landau en Unión soviética y por Verwey y Overbeek en Holanda, en su teoría DLVO (llamada así por las iniciales de sus apellidos), que sugiere que la estabilidad de un sistema coloidal está determinada por la suma de las fuerzas atractivas de van der Waals y las fuerzas repulsivas de doble capa eléctrica [Moreno, 2000].

1.2.2. EFECTO DE POLÍMEROS

La estabilidad de las suspensiones también se puede lograr con la adición de polímeros que actúan mediante el mecanismo estérico; la presencia de polímeros adsorbidos sobre la superficie de las partículas constituyen un impedimento físico para que las partículas se aproximen unas con otras. Esta estabilización puede conseguirse con polímeros sin carga o con polímeros cargados (polielectrolito), en este último caso se combinan los mecanismos estérico y electrostático dando lugar al denominado mecanismo electrostérico (figura 1.6), en el que a distancias cortas los polímeros impiden el contacto, mientras que a distancias largas la carga eléctrica es la que proporciona la estabilidad electrostática.

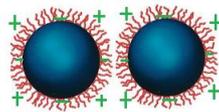


Figura 1.6: Esquema de la interacción estérica entre partículas.

Como se ilustra en la figura 1.6, la estabilización estérica proporciona una opción para la estabilización de suspensiones, mediante la adsorción de moléculas orgánicas comúnmente poliméricas cuyo objetivo es inducir la repulsión estérica, la cual depende directamente de la naturaleza de la solución y del polímero [Lewis, 2000].

En este tipo de estabilización se pueden presentar dos mecanismos: 1) cuando las moléculas se adsorben a la superficie de las partículas (mecanismo estérico) y 2) cuando las moléculas se disuelven en el líquido e interfieren en la tendencia al agrupamiento por interposición entre las partículas (mecanismo de agotamiento).

En el caso de adsorción de polímero, el mecanismo estérico requiere la adsorción de una capa de polímero razonablemente densa sobre cada partícula, y en consecuencia un suministro suficiente de polímero en solución, una vez conseguida la estabilización de la suspensión las partículas pequeñas son suspendidas indefinidamente por el movimiento browniano (figura 1.7 (a)). Sin embargo, en polímeros de alto peso molecular con baja concentración, es posible que la misma molécula de polímero se absorba sobre más de una partícula al mismo tiempo, formando un puente que une a las partículas (fig. 1.7 (b)). Este efecto, es conocido como floculación por puente y conduce a la desestabilización de la suspensión.

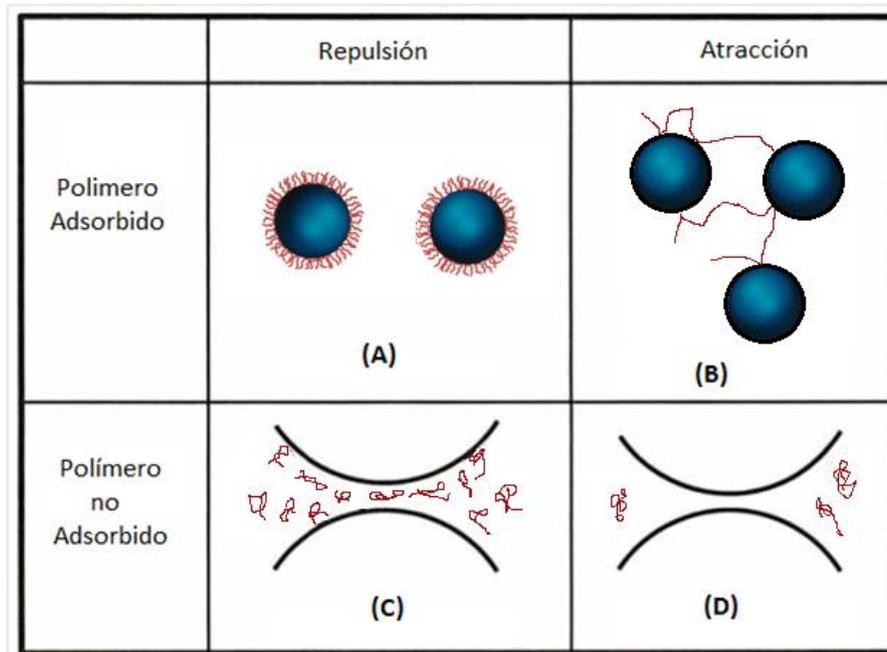


Figura 1.7: Estabilización estérica de partículas coloidales: (A) Estabilización por adsorción del polímero, (B) Puente de floculación, (C) estabilización por agotamiento y (D) floculación por agotamiento.

Por otra parte el mecanismo de agotamiento considera polímeros simples que no se adsorben y pueden tener dos efectos cuando dos superficies se aproximan. Por un lado, si una cadena de polímero en solución se comprime en un volumen pequeño entre las superficies de las partículas se produce una fuerza repulsiva entre ellas (fig. 1.7 (c)). Por otro lado, si la cadena del polímero no se encuentra en la región ubicada entre las superficies de las partículas, se genera una diferencia de presión osmótica que se traduce en una fuerza de atracción entre las partículas denominada floculación por agotamiento (fig. 1.7 (d)) [Horn, 1990]. La estabilización por agotamiento ocurre a concentraciones de polímero mayores que la floculación por agotamiento.

1.2.3. ENERGÍA INTERPARTICULAR

Al combinar los diferentes tipos de energía potencial como Van der Waals, doble capa e interacción polimérica, se puede obtener una expresión de la energía potencial total interpartícula representada por un V_{total} , que se puede expresar como:

$$V_{total} = V_{vdW} + V_{elect} + V_{steric} + V_{estruct} \quad (1.3)$$

donde V_{vdW} es la energía potencial atractiva debido a las interacciones de van der Waals entre las partículas, V_{elect} es la energía potencial repulsiva resultante de interacciones electrostáticas entre las superficies cargadas, V_{steric} es la energía potencial repulsiva debida a la interacción estérica entre las superficies de las partículas cubiertas con especies poliméricas adsorbidas y $V_{structural}$ es la energía potencial debida a la presencia de especies no adsorbidas en la solución que pueden aumentar o disminuir la estabilidad de la suspensión [Lewis, 2000]. Cuando el término V_{Total} se hace mayor que cero, las fuerzas atractivas (convencionalmente de signo positivo) van a ser mayores que las repulsivas (de signo negativo) y el sistema tiende a flocular (fig. 1.8 (c) y (d)).

La figura 1.8 (c) muestra un sistema de débil floculación con una interacción atractiva de corta magnitud comparada con KT , tal interacción puede ser originada por la adsorción incompleta de polímero (floculación por puente) o por floculación por agotamiento. La figura 1.8 (d) muestra un sistema de fuerte floculación con una fuerza de interacción atractiva de varios órdenes de magnitud mayor que KT . Tal interacción puede ser lograda por las fuerzas de interacción de Van der Waals en un solvente polar sin ningún polímero adsorbido pero con la adición de surfactantes o en una suspensión acuosa donde no existe carga neta sobre la superficie de las partículas y se genera un estado fuertemente floculado o coagulado formando una red de partículas o flóculos en suspensión dependiendo de su concentración.

Por otro lado cuando V_{Total} se hace menor que cero, las fuerzas repulsivas serán de mayor magnitud que las atractivas y por lo tanto el sistema estará estable sin formación de agregados (figuras 1.8 (a) y (b)). Una suspensión en la cual sólo actúen fuerzas repulsivas puede ser compactada a un cuerpo denso si el líquido entre las partículas es removido por colada o filtración con presión.

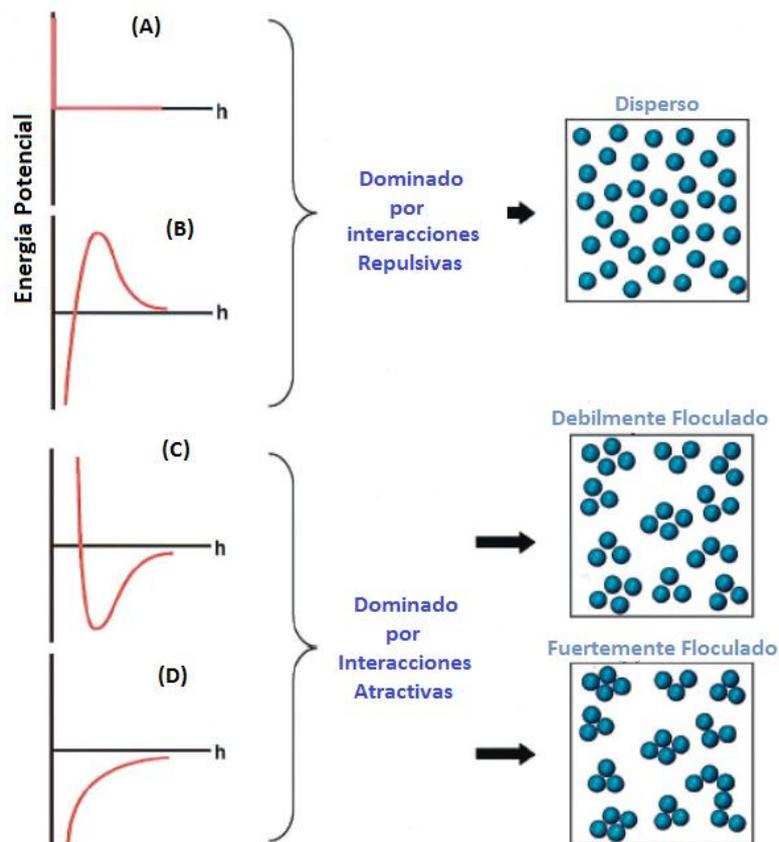


Figura 1.8: Relación entre la energía potencial total interpartícula y la interacción resultante en la suspensión.

Sin embargo se han encontrado distorsiones de los balances de fuerza en la interfaces, lo que hace necesario considerar la teoría DLVO extendida, donde se consideran otras fuerzas, tales como interacciones ácido-base, estéricas y fuerzas hidrodinámicas.

1.2.4 PROPIEDADES REOLÓGICAS

La reología es la ciencia que estudia el comportamiento de los fluidos en movimiento, es decir la deformación y el flujo de materiales en relación con las fuerzas externas que actúan sobre ellos [Moreno, 2000]. El control de los parámetros reológicos de las suspensiones destinadas al procesamiento cerámico es fundamental para lograr suspensiones con viscosidad baja que faciliten su consolidación [tsetsekou, 2001] [Amat, 2014] [Garrido, 2001].

El esfuerzo σ al que se somete externamente un material representa una fuerza por unidad de área, por lo que tiene unidades de presión. La deformación, representada usualmente por γ , o como la velocidad de deformación, γ' , son la expresión matemática de la respuesta de un material al esfuerzo aplicado sobre él. La velocidad de

deformación se obtiene directamente derivando la deformación con respecto al tiempo. Una ecuación constitutiva es aquella que relaciona todos los componentes del esfuerzo con la deformación o con la velocidad de deformación.

De acuerdo al comportamiento del esfuerzo de corte respecto al gradiente de velocidad aplicado (curva de flujo), se pueden clasificar a los fluidos en Newtonianos o no Newtonianos. Para un sistema de corte simple como el de la figura (fig. 1.9):

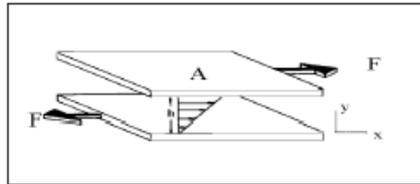


Figura 1.9: Sistema de corte simple.

Los fluidos newtonianos cumplen con la ley de Newton de la viscosidad dada por:

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dx} \quad (1.4)$$

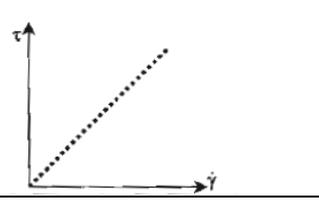
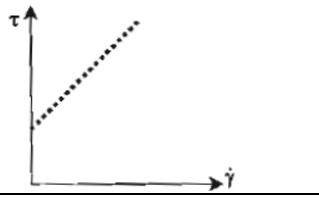
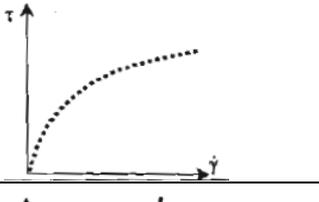
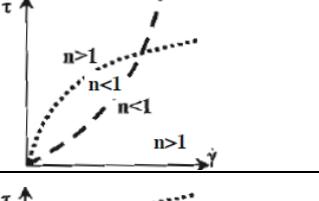
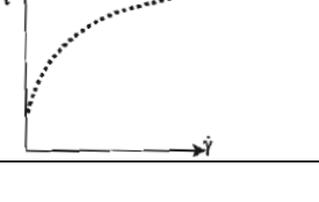
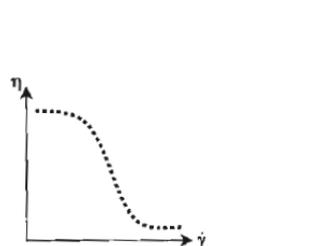
$$\sigma = \eta \cdot \gamma' \quad (1.5)$$

La relación entre el esfuerzo de corte y la velocidad de deformación define la viscosidad (η) cuyas unidades son [Pa. s], 1mPa.s= 1cp.

Los fluidos newtonianos representa el comportamiento más sencillo, en los que los valores de esfuerzos cortante y velocidad de deformación muestran una relación proporcional directa representada en la curva de flujo por una línea recta que pasa por el origen, es decir, la viscosidad es la misma a cualquier gradiente de velocidad [Lewis, 2000].

Cuando un fluido es no newtoniano la relación entre el esfuerzo y la velocidad de corte no es lineal, la viscosidad no es constante sino que depende de la velocidad de deformación (viscosidad aparente) y resulta diferente para cada velocidad de corte. El comportamiento pseudoplástico está determinado por una curva de flujo en la que la viscosidad disminuye al aumentar el gradiente de velocidad, en tanto que la viscosidad aumenta para los fluidos dilatantes con el incremento de la velocidad de deformación [Gutiérrez, 2000].

Tabla 1.7: Modelos empíricos de los diferentes comportamientos del flujo.

	MODELO	ECUACIÓN	COMPORTAMIENTO
LINEALES	Newton	$\tau = \eta\dot{\gamma}$	
	Bingham	$\tau = \tau_y + \mu\dot{\gamma}$	
NO LINEALES	Casson	$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_y} + \sqrt{\mu\dot{\gamma}}$	
	Ostwald-de-Waele	$\tau = K\dot{\gamma}^n$	
	Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_y + K\dot{\gamma}^n$	
	Cross	$\tau = \left\{ \eta_0 - \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + \gamma\gamma_0^{bn}} \right\} \dot{\gamma}$	

Existen modelos lineales en los que el esfuerzo es función lineal del gradiente de velocidad, y modelos no-lineales, en los que la función no es directa, sino que varían de forma potencial. En los modelos no lineales, las ecuaciones son más complejas, y las curvaturas de las gráficas dependen del factor de desviación de la linealidad.

Los comportamientos de flujo anteriores se pueden describir mediante la aplicación de diferentes modelos reológicos empíricos que se presentan en la tabla 1.7.

En el modelo de flujo de plástico de Bingham se introduce un punto de fluidez que debe ser superado para que la suspensión empiece a fluir, luego el esfuerzo de corte y la velocidad de deformación siguen una relación lineal.

La ecuación del modelo de Casson es del tipo del modelo plástico de Bingham, es decir que presenta un umbral de fluencia, e intervienen los parámetros reológicos μ (viscosidad) y τ_y (umbral de fluencia, esfuerzo límite, etc.), los cuales se pueden calcular a partir de la pendiente y ordenada al origen del gráfico de $\tau^{1/2}$ vs $\dot{\gamma}^{1/2}$. Estos parámetros del modelo de Casson representan la viscosidad no newtoniana que varía con la velocidad de deformación y el umbral de fluencia. Experimentalmente se ha demostrado que el valor de τ_y aumenta con el contenido de sólidos y disminuye con aumentos en el contenido de agua o dispersantes.

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].

Entre los factores que influyen en el proceso de sinterización se encuentran la temperatura, la presión aplicada, el tamaño de partícula y la atmósfera gaseosa del equipo donde se realiza el proceso, además de las características del polvo (pureza, distribución granulométrica etc.) y el empaquetamiento de las partículas [Johnson, 1969].

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.

El compacto 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 del tipo de material y del método de procesamiento. Por medio del sinterizado se forman cuerpos densos con mínima porosidad. La fuerza impulsora para

el sinterizado es la minimización de la energía superficial de manera de alcanzar la máxima estabilidad termodinámica. Esto se logra por procesos de transporte o difusión de materia; 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 individual o simultánea, de modo que su contribución al proceso de sinterizado depende de la velocidad relativa de cada uno de ellos.

Tabla 1.8: Mecanismos posibles de transferencia de materia en estado sólido [Bruni, 2014].

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

En la tabla 1.8 se detallan los mecanismos probables de transferencia de materia, entre los cuales, sólo ciertos mecanismos conducen a la contracción y densificación [Kingery,1976]. La difusión superficial y la difusión a través de la red cristalina desde la superficie de las partículas al cuello, conducen al crecimiento del área de contacto entre partículas (cuello) 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 el cuello entre partículas producen densificación.

Como se puede observar esquemáticamente en la figura 1.10 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, 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 [Pérez-Maqueda., 2002] [Johnson, 1969].

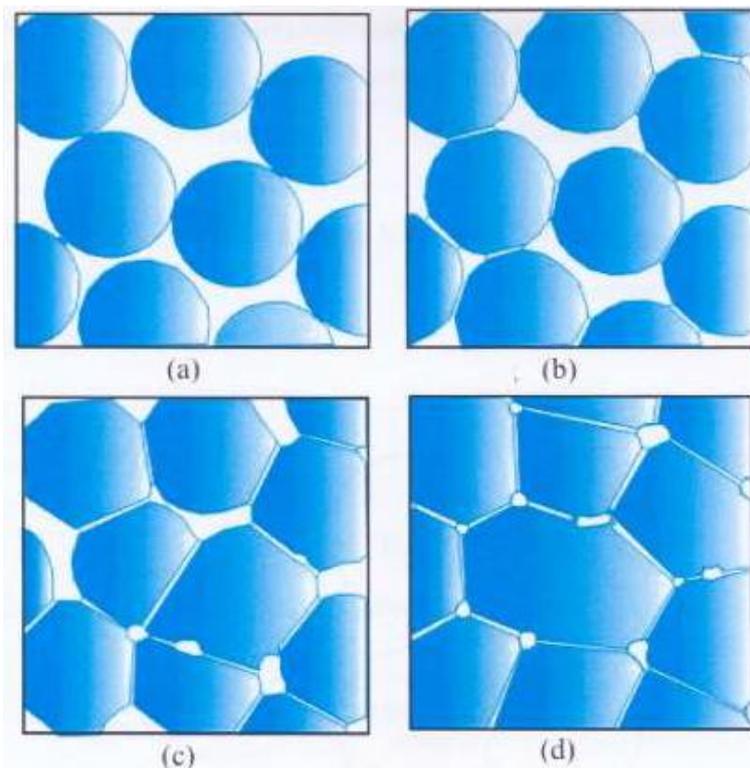


Figura 1.10: Evolución del grado de interconexión entre partículas y de la porosidad según la etapa de sinterizado.

El proceso de densificación se puede representar por tres etapas importantes [Bruni, 2014] [Su, 1996]:

1. En la etapa inicial 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 sólo crece el área del cuello entre las partículas sin afectar a la contracción y a la porosidad).
2. En la etapa intermedia el efecto característico es una marcada contracción de la muestra, que alcanza casi el valor final de todo el proceso. Tiene lugar una reducción intensa de la porosidad abierta y consecuentemente un aumento de la densidad aparente del material, además se caracteriza por la presencia de canales de poros continuos, coincidentes con las confluencias de tres partículas como se muestra en la figura 1.10.
3. En la etapa final de la sinterización los poros tienden a conseguir la forma esférica perdiendo continuidad y presentándose aislados, la velocidad de sinterización disminuye y el aumento de la contracción de la pieza es mucho menos marcado que en la etapa anterior. Esta etapa final de sinterización implica la eliminación de la porosidad final por la difusión de vacancias, la cual se favorece por el movimiento de las fronteras de grano y el crecimiento controlado de los mismos. Una característica importante de esta etapa es el aumento en las movilidades de los poros y de los bordes de grano, si el crecimiento de grano es demasiado rápido, los bordes de grano pueden moverse más rápido que los poros dejando a los poros aislados dentro de un grano y disminuyendo la posibilidad de su eliminación. Por lo tanto, el crecimiento de grano debe ser controlado para alcanzar la máxima eliminación de porosidad y una densidad cercana a la teórica.

Para analizar la cinética o velocidad de sinterización se han considerado modelos que asumen un empaquetamiento uniforme de partículas esféricas del mismo tamaño, sin crecimiento de grano y solo con la presencia de un mecanismo para el transporte de materia.

La expresión general para la sinterización instantánea $\dot{\rho}$, se presenta a continuación [Wang, 1990; Wang 1991]:

$$\dot{\rho} = \frac{A\rho^{-Q/KT} f(\rho)}{T d^n} \quad (1.6)$$

donde:

$$A = \frac{C\gamma V^{2/3}}{R} \quad (1.7)$$

y $\dot{\rho} = \frac{d\rho}{dt}$ es la velocidad instantánea de densificación, d es el diámetro de grano, γ es la energía superficial, V es el volumen molar, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, Q es la energía de activación, $f(\rho)$ es una función que depende de la densidad. C es una constante y A es un parámetro del material que es independiente de d , T o ρ . La dependencia del tamaño de grano de la velocidad de sinterización está dada por d^n , donde $n=3$ si la sinterización es controlada por difusión en volumen y $n=4$ si es controlada por difusión en límite de grano. $\dot{\rho}$ cambia no sólo con la temperatura, sino también con la densidad y el tamaño de grano como lo expresa $f(\rho)$ y d en la ecuación (1.6). Por lo tanto una estimación ambigua de Q es posible si ρ y d permanecen constantes [Matsui, 2007] [Matsui, 2008].

Se puede retrasar el crecimiento de grano durante la sinterización hasta densidades superiores al 90% de la teórica por medio de un excelente conformado de la pieza en verde, es decir un d constante se puede conseguir con empaquetamientos densos y uniformes de partículas en verde como los obtenidos por procesamiento coloidal de polvos.

1.4. PROPIEDADES MECÁNICAS

El desempeño de un cerámico estructural se puede evaluar a través del estudio de las propiedades mecánicas, propiedades que están relacionadas con el procesamiento al que fueron sometidos. Los materiales cerámicos poseen gran interés en diversas aplicaciones, debido a su alta dureza y resistencia. Sin embargo, su baja tenacidad limita su utilización en muchas áreas de la ingeniería donde estén sometidos a esfuerzos de torsión, cizalla o tracción. En la presente tesis se determinan las propiedades elásticas a

través de la medida del módulo de elasticidad y las siguientes propiedades mecánicas: resistencia a la flexión, dureza y tenacidad a la fractura.

1.4.1. MODULO DE ELASTICIDAD

El módulo de elasticidad es una propiedad intrínseca de los materiales que describe la relación entre la tensión y la deformación en régimen elástico y define la mayor o menor capacidad de un material de deformarse bajo tensiones. Cuanto mayor es el módulo más rígido es el material. Para un material conformado en forma de barra, el módulo de elasticidad (E) se puede expresar como:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{F/S}{\Delta L/L} \quad (1.8)$$

Donde: E , es el módulo de elasticidad longitudinal, σ es la fuerza ejercida sobre el área transversal del material y ϵ es la deformación unitaria en cualquier punto.

La deformación elástica en un material surge por la modificación del estado de equilibrio de los enlaces atómicos, en cuanto a la distancia interatómica y los ángulos de enlace, por lo tanto las fuerzas de cohesión atómicas influyen directamente sobre los módulos elásticos [Torrecillas, 1988].

Tabla 1.9: Modulo de elasticidad y coeficiente de Poisson para algunos materiales.

<i>Material</i>	<i>Modulo de Elasticidad (GPa)</i>	<i>Coficiente de Poisson</i>
Alúmina (Al ₂ O ₃) 99.9%	380	0,22
Alúmina (Al ₂ O ₃) 90%	275	0,21
Zirconia (3% Y ₂ O ₃)	205	0,31
Diamante natural	700-1200	0,1
Dimante sintético	800-925	0,2
Refractario de Mullita	15-25	0,05-0,15
Acero	210	0,27

La mayoría de los materiales cerámicos, metálicos y amorfos son prácticamente elásticos hasta que se rompen, es decir que la relación entre el esfuerzo y la deformación en la zona elástica hasta su rotura es lineal y la pendiente de esta recta corresponde al módulo de elasticidad o módulo de Young; presentando un módulo de elasticidad alto que no depende significativamente de la velocidad de deformación.

En la tabla 1.9 se muestran valores comparativos del coeficiente de Poisson (relación entre la deformación transversal y longitudinal) y el módulo de elasticidad para algunos materiales.

1.4.2. RESISTENCIA A LA FLEXIÓN

La resistencia a la flexión de un material está relacionada con su capacidad para soportar esfuerzos aplicados en su eje longitudinal entre los puntos de apoyo. Los esfuerzos inducidos por una carga de flexión son una combinación de esfuerzos de tracción, compresión y cizalla. En general se distinguen tres tipos de fractura: de tracción, de cizalla y de torsión. El primer modo de fractura, en el cual el esfuerzo de tracción hace que las superficies de fractura se desplacen una con respecto a la otra (comportamiento típico de fractura frágil), es el que tiene lugar más frecuentemente en los materiales cerámicos.

La tensión máxima o tensión de fractura en el ensayo de flexión se denomina módulo de rotura o resistencia a la flexión [Rendtorff, 2009].

El ensayo de flexión es de tipo estático y es uno de los más empleados para medir las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos. Generalmente las pruebas de flexión se realizan sobre probetas rectangulares que se apoyan en dos soportes y donde se aplica una carga. La resistencia a la flexión, se define como el cociente entre el momento de flexión y su momento de resistencia.

1.4.3. DUREZA

La dureza se refiere a la propiedad de la capa superficial de un material de resistir la deformación elástica, plástica y rotura, ocasionada por la presencia de esfuerzos de contacto locales, inferidos por otro cuerpo más duro, el cual no sufre deformaciones residuales (indentador o penetrador) [Bruni, 2014].

La dureza también se puede definir como la resistencia de un material a deformaciones permanentes, tales como rayado, abrasión, desgaste o penetración.

Existen diferentes métodos para medir la dureza que se diferencian básicamente por la forma del indentador, las condiciones de aplicación de la carga y los cálculos para determinar la dureza. Dichos métodos se pueden clasificar en dinámicos y estáticos.

En los ensayos dinámicos el indentador es lanzado sobre la superficie del material con una energía determinada y de acuerdo al valor de la energía del rebote se puede definir su dureza.

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 del material, el resultado del cociente de la carga aplicada y el área de la huella que deja el indentador sobre el material corresponde al valor de dureza:

$$H = \alpha \frac{P}{d^2} \quad (1.9)$$

Donde P es la carga aplicada, d^2 es el área de la huella y α es una constante de proporcionalidad.

Los métodos para medir dureza se presentan a continuación.

- Dureza Brinell: Emplea como punta una bola de acero templado o carburo de wolframio.
- Dureza Knoop: Usa una punta de diamante a la que se le ejerce una fuerza estándar.
- Dureza Rockwell: Utiliza como punta un cono de diamante o una bola de acero
- Dureza Rosiwal: Se expresa como la resistencia a la abrasión, tomando como base el corindón con un valor de 1000.
- Dureza Shore: Se deja caer una punta en la superficie del material y se ve el rebote. Es un método elástico, no de penetración como los otros.
- Dureza Vickers: Emplea como penetrador un diamante con forma de pirámide cuadrangular y representa una mejora del ensayo Brinell para espesores menores.

En función de la carga aplicada o la profundidad de la indentación se pueden diferenciar tres tipos de escalas: macroindentación, microindentación y nanoindentación.

La microdureza Vickers presenta varias ventajas respecto a los otros métodos de medición en cuanto a que además de ser un método no destructivo, es una medición independiente de la carga aplicada, además la huella dejada en el material (impronta o indentación) es fácil de medir gracias a su forma perfilada.

En general los cerámicos deben presentar elevada dureza con el fin de evitar la posible aparición y propagación de grietas que conduzcan a la rotura del material. La mayoría de los cerámicos usados para aplicaciones estructurales presentan durezas por encima de 10 GPa [Gettings, 1994].

1.4.4. TENACIDAD A LA FRACTURA

La mecánica de fractura distingue tres modos básicos de propagación de grietas, según los cuales la fractura en un material ocurre como consecuencia de esfuerzos de: tracción, cizalla y/o torsión. El primer modo de fractura, en el cual el esfuerzo de tracción hace que las superficies de fractura se desplacen una con respecto a la otra (comportamiento típico de fractura frágil), es el que tiene lugar más frecuentemente en los materiales cerámicos.

Esta propiedad se puede medir por diversos métodos numéricos, analíticos, experimentales, directos o indirectos que a pesar de no ser medidas exactas pueden representar una idea aproximada de la fragilidad de los materiales [Rendtorff, 2009]. Entre los métodos implementados recientemente, uno de los más usados es la determinación de la tenacidad a la fractura mediante indentación Vickers, debido su practicidad y a ser un método no destructivo. Las ventajas de esta técnica son:

- Se usa en pequeñas muestras de material.
- Preparación simple de la muestra.
- Las grietas pueden ser fácilmente medibles.
- Rápida y de bajo costo.

Sin embargo y a pesar de ser una técnica muy implementada presenta algunas complicaciones:

- La precisión en la medida de la longitud de la grieta.
- La diversidad de ecuaciones reportadas en la literatura para el cálculo de la tenacidad a la fractura por esta técnica.

Cuando materiales dúctiles son microindentados se genera una extensión radial de la grieta en la superficie de los mismos. Los modelos de fractura por indentación se clasifican en dos grupos según el tipo de grieta resultante de la microindentación Vickers: (a) una forma radial media y (b) radiales tipo Palmqvist (figura 1.11).

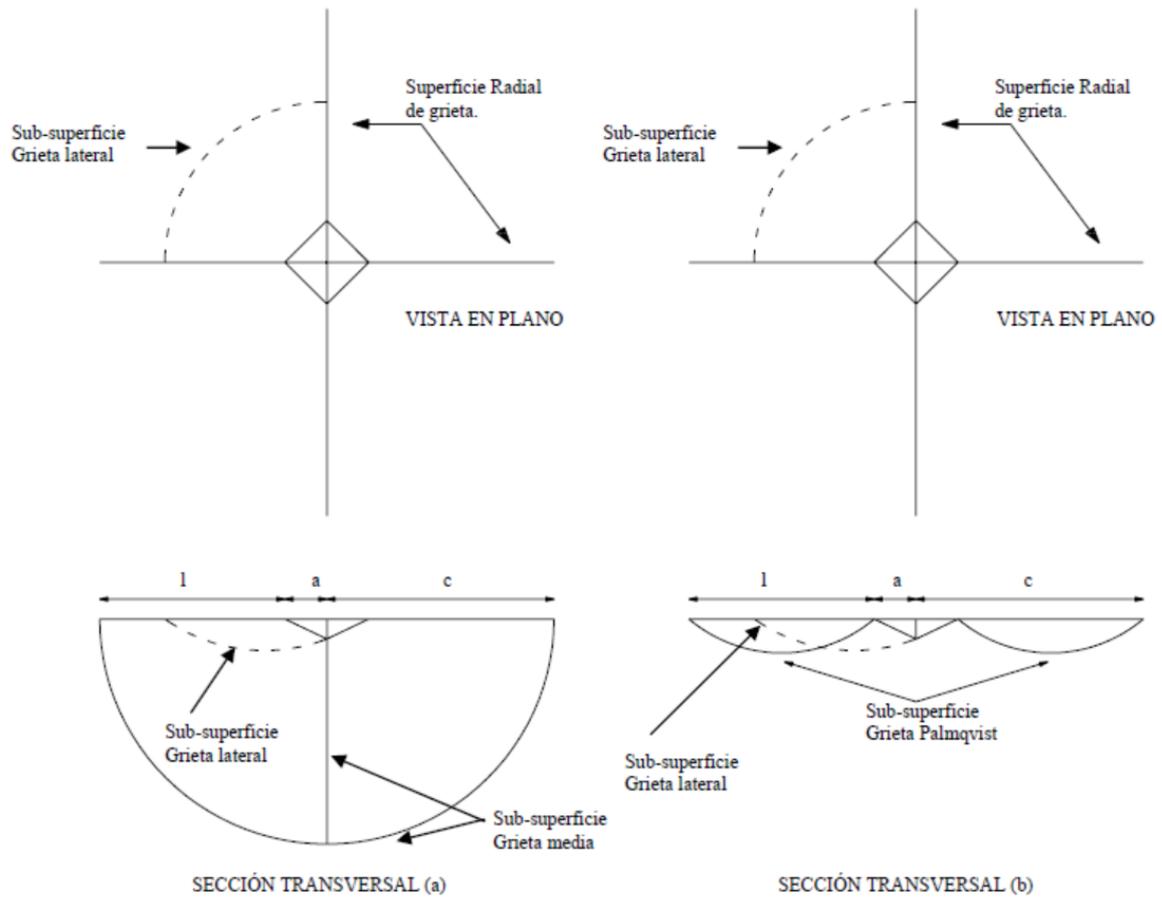


Figura 1.11: Esquema frontal y lateral de las grietas formadas por la microindentación Vickers: (a) una forma radial media y (b) radiales tipo Palmqvist.

Uno de los modelos más usados en cuanto a su aplicabilidad es el de Lawn, Evans y Marshall, quienes plantean un modelo elasto-plástico de la fractura causada por indentación, resolviendo explícitamente el campo de esfuerzos elasto-plásticos por debajo de la microindentación [Sosa, 2007]. Relacionando la tenacidad (K_{1C}) con la longitud de la grieta (C), el modulo de elasticidad (E), la dureza Vickers (H) y la carga aplicada (P) para la extensión de una grieta radial media, a través de la siguiente ecuación:

$$K_{1C} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{C^{3/2}} \quad (1.10)$$

Debido a lo complicado que es obtener datos exactos de la tenacidad a la fractura con los métodos existentes, resulta complejo obtener valores típicos, sin embargo se ha demostrado que la tenacidad de la Al_2O_3 es inferior a la de la ZrO_2 [Hench, 1991] [Zárate, 2004]. Hench [Hench, 1991] presentó como valores típicos de tenacidad a la fractura para Al_2O_3 y ZrO_2 550 MPa y 1200 MPa, respectivamente; mientras que Gil [Gil, 1999] presentó valores muy similares de >500 y 900-1200 MPa para Al_2O_3 y ZrO_2 , respectivamente.

1.5. BIBLIOGRAFIA

- Amat, 2014 Amat N.F, Muchtar A, Ghazali M.J, Yahana N. Suspension stability and sintering Influence on Yttria-Stabilized Zirconia Fabricated by Colloidal Processing. *Ceramics International* 40 5413-5419 (2014)
- Basu, 2005 Basu B. Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics. *International Materials Reviews*. 50(4): p. 239-256. (2005)
- Boyan, 1996 Boyan, B.D, Hummert T. W, Dean D. and Schwartzsn Z. Role of material surfaces in regulating bone and cartilage cell response. *Biomaterials* 17(2): p. 137-146. (1996)
- Breme, 1995 Breme J, Zhou Y, Groh L. Development of a titanium alloy suitable for an optimized coating with hydroxyapatite. *Biomaterials* 16:239–44. (1995)
- Bruni, 2013 Bruni Y. Compositos del sistema $\text{ZrO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ obtenidos por reacción-sinterización de zirconia y cemento de alta alúmina. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de La Plata. Facultad de Ciencias Exactas. Departamento de Química. 2010
- Burg, 2000 Burg J.L, Porter S, Kellam J. F. Biomaterial developments for bone tissue engineering. *Biomaterials*. Orthopaedic Polymeric Biomaterials: Basic Aspects of Biodegradables. V 21, 23, P 2347–2359 (2000)

- Chevalier, 2006 Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial?. *Biomaterials* 27, 535–543, (2006).
- Chevalier, 2009 Chevalier J, Grandjean S, Kuntz M, Pezzotti G. On the kinetics and impact of tetragonal to monoclinic transformation in an alumina/zirconia composite for arthroplasty applications. *Biomaterials* 30 5279–5282. (2009)
- Chraska, 2000 Chraska T, King A.H, Berndt C.C. On the size-dependent phase transformation in nanoparticulate zirconia. *Materials Science and Engineering A286*. 169- 178 (2000)
- Clarke, 2005 Clarke I.C, Green D.D, Pezzotti G, Donaldson D. 20 years experience of zirconia total hip replacements. *Ceramic Orthopaedics Book 79*, 67-78, (2005)
- De Aza, 2003 De Aza A H, Chevalier J, and Fantozzi G. Slow-Crack-Growth Behavior of Zirconia-Toughened Alumina Ceramics Processed by Different Methods.*J. Am. Ceram. Soc.* 86[1] 115–20 (2003)
- Evans, 1980 Evans A.G. and Heuer A.H. Review transformation toughening in ceramics: Martensitic transformations in crack-tip stress fields *Journal of the American Ceramic Society* 63 [5-6], 241-248, (1980).
- French, 2000 French R. H. Origins and Applications of London Dispersion Forces and Hamaker Constants in Ceramics.*J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [9] 2117–46 (2000)
- Garrido, 2001 Garrido L.B, Aglietti E.F. Effect of Rheological Properties of Zircon-Alumina Suspensions on Density of Green Casts. *Materials Research*, Vol. 4, No. 4, 279-284, (2001).
- Gettings, 1994 Gettings R.J. Quinn G.D., Ruff A.W., Ives L.K., New hardness standard reference materials (SRM's) *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 15 pp. 717-826. (1994)
- Gil, 1999 Gil F.J, Ginebra M.P, Planell J.A. Metales y aleaciones para la substitución de tejidos duros - Conceptos Básicos En *Biomecánica _ Biomecánica*, VII, 13 (73-78), (1999)

- Guo, 1999 Guo X. On the Degradation of Zirconia Ceramics During Low-Temperature Annealing in water or water vapor. *Journal of Physics and Chemistry of Solid* 60 539-546 (1999)
- Gutiérrez, 2000 Gutiérrez C.A, Sánchez-Herencia A.J, Moreno R. ¿Plástico o Pseudoplástico?. Métodos de Determinación y Análisis del Punto de Fluidez de Suspensiones Industriales, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **39** [1] 105-117 (2000).
- Hannink, 2000 Hannink R.H.J, Kelly P.M, Muddle B.C. Transformation toughening in zirconia containing ceramics, *Journal of the American ceramic society*, 83 (3) pp 461-487. (2000)
- Hasegawa, 2006 Hasegawa M, Sudo A, and Uchida A. Alumina ceramic-on-ceramic total hip replacement with a layered acetabular component. *Journal of Bone and Joint Surgery-British* Vol 88B(7): p. 877-882. (2006)
- Hench, 1991 Hench L.L. Bioceramics: From Concept to Clinic. *J. Am Ceram. Soc.* 74 (7) 1487-510 (1991)
- Horn, 1990 Horn R.G. Surface Forces and Their Action in Ceramic Materials, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [5] 1117-1135 (1990).
- <http://www.fda.gov/> <http://www.fda.gov/>
- Ignjatović, 2008 Ignjatović N and Uskoković D. Biodegradable composites based on nanocrystalline calcium phosphate and bioresorbable polymers. *Advances in Applied Ceramics.* V 107, 3, pp. 142-147. (2008)
- Johnson, 1969 Johnson D. L, New Method of Obtaining Volume, Grain-Boundary, and Surface Diffusion Coefficients from Sintering Data. *J. Appl. Phys.*, 40 [1] 192–200 (1969)
- Kang, 2005 Kang S.J.L., Sintering, 1st edition, Oxford, pp. 84. (2005)
- Kelly, 2008 Kelly J.R. and Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview, *Dental Materials* 24 pp 289-298. (2008)
- Kingery, 1976 Kingery W. D., Bowen H. K., Uhlman D. R., Introduction to ceramics, 2th Edition, John Wiley & Sons pp. 470-490. (1976)
- Lewis, 2000 Lewis J. A. Colloidal Processing of Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [10] 2341–59 (2000)

- Masonis, 2004 Masonis J.L, Robert B. Bourne, Michael D. Ries, Richard W, Salehi A, and David C, Kelman BS. Zirconia femoral head fractures - A clinical and retrieval analysis. *Journal of Arthroplasty*. 19(7): p. 898-905. (2004)
- Matsui, 2007 Matsui K, Matsumoto A, Uehara M, Enomoto N, and Hojo J. Sintering Kinetics at Isothermal Shrinkage: Effect of Specific Surface Area on the Initial Sintering Stage of Fine Zirconia Powder. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 [1] 44–9 (2007).
- Matsui, 2008 Matsui K, Yamakawa T, Uehara M, Enomoto N, and Hojo J. Mechanism of Alumina-Enhanced Sintering of Fine Zirconia Powder: Influence of Alumina Concentration on the Initial Stage Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 [6] 1888–1897 (2008)
- Merritt, 1995 Merritt K, Brown S.A. Release of hexavalent chromium from corrosion of stainless steel and cobalt-chromium alloys. *Journal of Biomedical Materials Research*. V 29, 5, p 627–633. (1995)
- Minoda, 2005 Minoda Y, Kobayashi A, Iwaki H, Miyaguchi M, Kadoya Y, Ohashi H, Takaoka K. Polyethylene wear particle generation in vivo in an alumina medial pivot total knee prosthesis. *Biomaterials* 26(30): p. 6034-6040. (2005)
- Moreno, 2000 Moreno B. Tendencias en el conformado de suspensiones cerámicas. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 39(5): 601-608 (2000)
- Moreno, 1985 Moreno R, Moya J.S and Requena J. Colaje de Oxidos Cerámicos. I. Fundamentos. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 24 [3] 165-71 (1985).
- Muñoz-Tabares, 2012 Muñoz-Tabares J.A and Anglada M. Hydrothermal Degradation of ground 3Y-TZP. *Journal of the European Ceramic Society*. 32 325-333. (2012)
- Park, 2006 Park, Y.S, H Wang S, Choy W, Kim Y, Moon Y. and Lim S. Ceramic failure after total hip arthroplasty with an alumina-on alumina bearing. *Journal of Bone and Joint Surgery-American* Volume, 88A(4): p. 780-787. (2006)

- Pérez-Maqueda, 2002 Pérez-Maqueda, Criado J. M. and Real C.. Kinetics of the Initial Stage of Sintering from Shrinkage Data: Simultaneous Determination of Activation Energy and Kinetic Model from a Single Nonisothermal Experiment. *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [4] 763–68 (2002)
- Piconi, 1999 Piconi, C. and G. Maccauro, Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*. V 20(1): p. 1-25. (1999)
- Rafferty, 2009 Rafferty A, Alsebaie A.M, Olabi A.G, Prescott T. Properties of Zirconia-Toughened-Alumina Prepared via Powder Processing and Colloidal Processing Routes. *Journal of Colloid and Interfase Science* 329 310-315 (2009)
- Rao, 2003 Rao P.G, Iwasa M, Tanaka T, Kondoh I, Inoue. Preparation and Mechanical Properties of Al₂O₃ -15wt.%ZrO₂ Composites. *Scripta Materialia* 48 437-441 (2003)
- Rendtorff, 2009 Rendtorff N.M., Materiales cerámicos del sistema Mullita Zirconia Zircón; propiedades mecánicas, de fractura y comportamiento frente al choque térmico, Tesis doctoral, Universidad Nacional de La Plata, Argentina, pp 27 (2009).
- Rodil, 2009 Rodil, S.E. Modificación Superficial de Biomateriales Metálicos. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 29 (2) 67-83. (2009)
- Santos, 2004 Santos E.M, Vohra S, Catledge S.A, Jack Lemons, and Moore K.D. Examination of surface and material properties of explanted Zirconia femoral heads. *Journal of Arthroplasty*. 19(7): p. 30-34. (2004)
- Sohier, 2011 Sohier J, Rosset P, Layrolle P, T Cordonnier. Biomimetic Materials for Bone Tissue Engineering – State of the Art and Future Trends. *Advanced Engineering, Materials*. V 13, 5, pB135–B150, (2011)
- Sosa, 2007 Sosa R. R. Determinación de la tenacidad a la Fractura en Capas Borurizadas Empleando Redes Neuronales. Tesis de Maestria. Insitituto Politécnico Nacional. Ciencias en Ingeniería Mecánica. Mexico. 2007

- Su, 1996 Su H. and Johnson D. L. Master Sintering Curve: A Practical Approach to Sintering. J. Am. Ceram. Soc., 79 [12] 3211–7 (1996)
- Suárez, 2010 Suárez, Gustavo. Procesamiento Coloidal y Sinterización de Materiales Cerámicos de Zirconia. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de La Plata. Facultad de Ciencias Exactas. Departamento de Química. 2010
- Torrecillas, 1988 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. (1988)
- Tsetsekou, 2001 Tsetsekou T, Agrarotis C, Milias A. Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications Part I: Slip-casting. Journal of the European Ceramic Society 21 p 363-373. (2001)
- Wang, 1991 Wang J. and Raj R, Activation Energy for the Sintering of Two-Phase Alumina/Zirconia Ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 74 [8] 1959–63 (1991).
- Wang, 1990 Wang J. and Raj R, Estimate of the Activation Energies for Boundary Diffusion from Rate-Controlled Sintering of Pure Alumina, and Alumina Doped with Zirconia or Titania. J. Am. Ceram. Soc., 73 [5] 1172–5 (1990).
- Wang, 2003 Wang M. Developing bioactive composite materials for tissue replacement. Biomaterials 24 p 2133–2151. (2003)
- Wataha, 2000 Wataha J.C, Lockwood P.E,Schedle A. Effect of silver, copper, mercury, and nickel ions on cellular proliferation during extended, low-dose exposures. Journal of Biomedical Materials Research. V 52, 2, p 360–364. (2000)
- Wever, 1997 Wever D.J, Veldhuizen A.G, Sanders M.M, Schakenraad J.M, Van Horn J.R. Cytotoxic, allergic and genotoxic activity of a nickel-titanium alloy. Biomaterials. V18, 16, P 1115–1120. (1997)

- Yashima, 1996 Yashima M, Ohtake K, Kakihana M, Arashi H, Yoshimura M. Determination of tetragonal-cubic phase boundary in $Zr_{1-x}R_xO_{2-x/2}$ (R = Nd, Sm, Y, Er and Yb) by Raman scattering, *J. Phys. Chem. Solids*, 57, 17-24, (1996).
- Zárate, 2004 Zárate J, Contreras G, Juárez M, Pérez C. Relación Microestructura-Propiedades Mecánicas y Térmicas de Compositos de Circonia-Alúmina. *Revista Mexicana De Física* 50 1, 54–56 (2004)

CAPITULO 2

MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En estas tesis se emplean mezclas de Al_2O_3 - ZrO_2 obtenidas por mezclado convencional o en seco, a partir de polvos comerciales y por un método coloidal que usa propóxido de Zr (IV) como precursor. En este capítulo se explican las distintas técnicas utilizadas para la caracterización de los materiales de partida. Se describen las diferentes etapas del procesamiento coloidal: preparación y caracterización de las suspensiones, consolidación de las mismas, sinterización y caracterización de las piezas sinterizadas, explicando en cada etapa los métodos y/o técnicas empleadas. Se describe también el tratamiento hidrotérmico realizado a los compositos sinterizados y la caracterización de los compositos degradados.

2.1. MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS EN EL MÉTODO DE MEZCLADO CONVENCIONAL O EN SECO

Se utilizan polvos de Al_2O_3 (A16 SG, Alcoa Chemicals, USA) y dos polvos de ZrO_2 parcialmente estabilizada con 3 mol% Y_2O_3 . Uno dopado con 0.3% p/p Al_2O_3 (ZYA) y otro sin Al_2O_3 (ZY), ambos del proveedor Saint-Gobain ZirPro, China. Las tablas 2.1 y 2.2 muestran los análisis químicos y físicos otorgados por el fabricante, de los polvos comerciales de Al_2O_3 y de las zirconias, respectivamente.

Tabla 2.1: Análisis químico y físico de la Alúmina A16, brindado por el fabricante.

Composición Química	Concentración		
	Mínima (% p/p)	Máxima (% p/p)	Típica (% p/p)
Al ₂ O ₃			99.8
Na ₂ O		0.10	0.07
Fe ₂ O ₃		0.03	0.02
MgO		0.03	0.05
SiO ₂		0.05	0.03
CaO		0.05	0.02
B ₂ O ₃		0.006	<0.005
A16 Propiedades Físicas			
Área Superficial BET (m ² /g)	7.0	11.5	8.9
Tamiz -325 (%)	99.4		99.6

[almatis]

Tabla 2.2: Análisis químico y granulométrico de los polvos de ZrO₂ otorgados por el fabricante

Zirconia parcialmente estabilizada con Ytria	
LOI (%)	0.5
Y ₂ O ₃ (%)	5.29
Al ₂ O ₃ (ppm)	50
Na ₂ O (ppm)	15
Fe ₂ O ₃ (ppm)	30
SiO ₂ (ppm)	40
TiO ₂ (ppm)	<10
CaO (ppm)	<15
MgO (ppm)	<10
D ₅₀	0.4
Zirconia parcialmente estabilizada con Ytria dopado con 0.3 % p/p Al ₂ O ₃	
LOI (%)	0.6
Y ₂ O ₃ (%)	5.32

Al ₂ O ₃ (%)	0.25
Na ₂ O (ppm)	165
Fe ₂ O ₃ (ppm)	<10
SiO ₂ (ppm)	45
TiO ₂ (ppm)	<10
CaO (ppm)	<15
MgO (ppm)	<10
D ₅₀	0.21

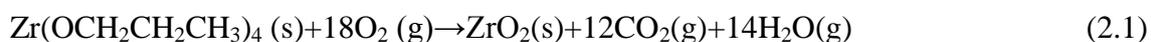
[Saint-Gobain ZirPro]

2.2. MÉTODO DE MEZCLADO COLOIDAL

Este método se realiza con el objeto de obtener partículas finas de ZrO₂ dispersas homogéneamente sobre la superficie de las partículas de Al₂O₃. A través de este proceso se espera obtener muestras sinterizadas con una distribución de tamaño de grano de ZrO₂ mas fina comparada con los obtenidos por el método de mezclado convencional [De Aza, 2003] [Rafferty, 2009].

Este método consiste en adicionar gota a gota una de solución de propóxido de Zr (IV) (70 % p/p en 1- propanol) (Sigma - Aldrich, Irland) en una cantidad determinada por el porcentaje de ZrO₂ que se desea incluir en el composito, a una suspensión estable de alúmina (A16 SG) en etanol absoluto, con el pH ajustado a 4 usando ácido acético glacial. La suspensión se calienta a 60 °C con agitación magnética con el fin de evaporar el alcohol presente. Luego el polvo obtenido se calcina a 850 °C durante 2 hs para remover los residuos orgánicos y finalmente se muele en un molino de atrición en etanol absoluto con bolas de Al₂O₃ de 3 mm durante 5 hs. El polvo se seca a 60 °C y se tamiza a tamaños menores a 45 μm.

De la información suministrada por el fabricante, la solución de propóxido de Zr (IV) tiene una concentración 70 % p/v en 1-propanol, o sea que 100 ml de solución contiene 70 gr de Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄. Al calentar la solución de Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄ a 850 °C, éste se descompone produciendo ZrO₂ (s), CO₂ (g) y H₂O (g), de acuerdo a la reacción:



La cantidad de $ZrO_2(s)$ obtenida por calcinación de 100 ml de solución de $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ 70 % p/v, se puede calcular estequiométricamente a partir de la reacción (2.1) como sigue:

$$70 \times (123.22/327.58) \text{ g de } ZrO_2 \text{ sólido} = 26.33 \text{ g de } ZrO_2 \text{ sólido.}$$

Donde 123.22 g y 327.58 g son los pesos moleculares absolutos de ZrO_2 y $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$, respectivamente.

Por lo tanto, un composito hecho con 100 g de Al_2O_3 y 15 % p/p de ZrO_2 requiere:

$$15 \text{ g} \times 100 \text{ ml} / 26.33 \text{ g} = 56.97 \text{ ml de solución de propóxido de Zr (IV)}$$

De esta manera se calcula el volumen de solución 70 % p/v de propóxido de Zr (IV) necesario para preparar mezclas coloidales con 15 y 30 % p/p ZrO_2 .

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

2.3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Por medio del análisis de difracción de rayos X se pueden identificar, cuantificar y caracterizar las fases cristalinas presentes en un material [Hammond, 1990]. Es una técnica no destructiva aplicable tanto a compuestos orgánicos como inorgánicos [Klug, 1974].

Los materiales están constituidos por una o varias fases cristalinas, conformadas por átomos regularmente espaciados. 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, entonces como lo define la ley de Bragg [Bragg, 1913] los espaciados entre los planos pueden medirse en función del ángulo de incidencia θ :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.2)$$

Donde d_{hkl} es la distancia entre planos cristalinos, θ es el ángulo de incidencia y λ es la longitud de onda del haz. 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 de acuerdo a su posición (2θ), la intensidad de los picos, su relación con la disposición de los átomos en la celda y con la cantidad de cada fase presente en la muestra.



Figura 2.1: Difractómetro Philips 3020 modelo PW 10 usado para el estudio por DRX.

Para el estudio de los materiales de partida se utiliza el difractómetro Philips 3020 modelo PW 10 (figura 2.1), que usa la radiación Cu-K α ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) y filtro de Ni, operando con una potencia de 35 kV y una intensidad de corriente de 40 mA. El barrido se realiza en el intervalo de 2θ desde 10° a 70° en pasos de 0.02° (2θ) y tiempo de conteo de 2 segundos por paso.

La identificación de las fases representadas en el difractograma se lleva a cabo utilizando el programa de picos X-pert, a partir del difractograma obtenido y del archivo de tarjetas PDF (Powder Diffraction Files) que permite identificar los picos presentes. La cuantificación de las fases cristalinas en las materias primas, se realiza por el método de Rietveld [Bish, 1998] [Bish, 1993] [O'Connor, 1988]. Este método se desarrolló en 1969 [Rietveld, 1969], con el fin de refinar estructuras cristalinas usando datos de difracción de neutrones; en la actualidad se aplica a la realización de análisis

estructurales, determinación de defectos cristalinos, medición de parámetros reticulares y análisis cuantitativo en difracción de polvos con rayos X.

El método consiste en ajustar, punto a punto, las intensidades experimentales correspondientes a todo el espectro (y_i^{obs}), con las calculadas (y_i^{cal}) en base a un determinado modelo de estructura cristalina, efectos ópticos de difracción, factores instrumentales y otras características de la muestra, los cuales son tenidos en cuenta y refinados hasta obtener el mejor ajuste de cuadrados mínimo de los y_i pertenecientes al difractograma. La cantidad minimizada es el residual R_y , cuya definición está dada por:

$$R_y = \sum_i W_i (y_i^{abs} - y_i^{cal})^2 \quad (2.3)$$

Con el peso estadístico $w_i = 1/y_i^{obs}$

La sumatoria es sobre todos los puntos del diagrama de rayos X, con las intensidades calculadas:

$$y_i^{cal} = \sum_P S_P \sum_K L_K |F_K|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (2.4)$$

Donde S_P es el factor de escala de la fase P , K representa los índices de Miller para una reflexión de Bragg, L_K contiene los factores de Lorentz, Polarización y multiplicidad, φ_K es la función del perfil de la reflexión, P_K es la función de orientación preferencial, A es un factor de absorción, F_K es el factor de estructura de la K -ésima reflexión de Bragg e y_{bi} es la intensidad del fondo en el punto i .

El análisis cuantitativo se realiza a partir de los factores de escala refinados para cada fase (S_i) de acuerdo con:

$$W_i = \frac{S_i (ZMV)_i / \tau_i}{\sum_P S_P (ZMV)_P / \tau_P} \quad (2.5)$$

Donde, W_i es la fracción en peso de la fase i , la suma se extiende sobre todas las fases presentes y S_i , Z_i , M_i , V_i y τ_i son el factor de estructura, el número de moléculas por celda unidad, el peso molecular, el volumen de la celda y el factor de corrección por absorción másica de las partículas para la fase i , respectivamente. [Rendtorff, 2009]

Para realizar la cuantificación de las fases por el método de Rietveld, los difractogramas se analizan con el programa FULLPROF [Rodríguez, 1990]. Los datos cristalográficos

de inicio para cada fase son extraídos de la literatura. Posteriormente se refinan secuencialmente para cada fase: los factores de escala, las constantes de celda, los parámetros para el cálculo del ancho de altura mitad (FWHM), los coeficientes de la función de pico (pseudo Voight), y la orientación preferencial, con la función de March [Young, 1996]. Cabe mencionar que este método de cuantificación conlleva un 5% de error para cada fase determinada.

2.3.2. AREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET)

Es importante determinar el área superficial de un material debido a que es una propiedad que controla la interacción química entre sólidos y líquidos o gases.

En la técnica para la medición de área superficial específica se pone en contacto un gas con la superficie del sólido, produciendo un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión y temperatura del gas. A temperatura constante la relación entre las moléculas adsorbidas y la presión se puede analizar en una isoterma de adsorción. Estas isotermas, además de dar información del volumen adsorbido a una determinada presión también permiten calcular el área superficial del sólido y en algunos casos el tamaño de poro y su distribución.

En este trabajo se determina el área superficial específica de los materiales de partida, análisis que se realiza en el CINDECA (Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas) usando el equipo Micromeritics Accusorb.

2.3.3. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTICULA

Por medio de este ensayo se determina el tamaño de partícula promedio a partir de las medidas de la velocidad de sedimentación de las mismas y de la fracción en masa de partículas en la suspensión.

La ley de Stokes que se aplica rigurosamente bajo la condición de flujo laminar, describe la velocidad de sedimentación de una partícula esférica en un medio fluido en función del diámetro de la partícula [Webb, 2004]:

$$V = \left(D/K \right)^2 \quad (2.6)$$

donde V es la velocidad de sedimentación, D es el diámetro de la partícula y la constante de proporcionalidad K está dada por:

$$K = \left[\frac{(18\eta)}{(\rho - \rho_0)g} \right]^{1/2} \quad (2.7)$$

donde: ρ es la densidad de la partícula, ρ_0 es la densidad del líquido, η es la viscosidad del líquido y g es la aceleración de la gravedad.

Midiendo el tiempo requerido para que sedimenten las partículas una distancia conocida S , se puede determinar la velocidad como $V = \frac{S}{t}$. Por lo tanto, conociendo V y K en la ecuación (2.6), se puede calcular el diámetro de partícula en función del tiempo requerido para sedimentar una distancia S .

El sedigraph usa un haz de rayos X para medir directamente la concentración en masa de partículas en un medio líquido. La intensidad máxima (I_{max}) se mide usando sólo el líquido circulando por la celda y la intensidad mínima (I_{min}) después que se introduce la muestra en el líquido y circula una dispersión homogénea. Cuando cesa el flujo de la suspensión, la intensidad medida durante el proceso de sedimentación (I_t) se puede expresar por:

$$I_t = I_{max} \times 10^{-k\mu_t} \quad (2.8)$$

donde, μ_t es la fracción en masa de partículas en la zona de medida al tiempo t y k incorpora otras variables que afectan la absorción de rayos X. La distribución de tamaño de partícula se puede obtener al graficar la concentración en masa de las partículas en función del diámetro de las mismas [Webb, 2004].



Figura 2.2: Equipo para la medición de la distribución de tamaño de partícula.

La medición de la distribución del tamaño de partícula se realiza en un Sedigraph 5000 D Particle Size Analyzer (fig. 2.2). Esta técnica se utiliza para estudiar la dispersión de los diferentes polvos de partida en suspensiones acuosas diluidas a diferentes valores de pH. A partir de la distribución de tamaño de partícula obtenida para cada valor de pH se calcula el diámetro de partícula medio (d_{50}). Una gráfica del d_{50} en función del pH permite obtener información de los valores de pH en los cuales las partículas se encuentran bien dispersas debido a la repulsión electrostática entre ellas; como también el rango de pH en el que las partículas se agregan a causa del predominio de las fuerzas atractivas de Van der Waals. Esta técnica es muy útil como complemento de las medidas de potencial zeta versus pH que se detallarán a continuación y permite estimar el pH correspondiente al punto isoeléctrico de los polvos (máxima agregación de partículas).

2.3.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

Esta técnica es de gran importancia para el análisis morfológico y microestructural de la superficie de los materiales. El funcionamiento del microscopio se basa en la generación de un haz de electrones a través de un cañón, los cuales se hacen pasar por un conjunto de elementos como lentes electromagnéticas, condensadores y objetivos, con la finalidad de colimar el haz de electrones y focalizarlo sobre la muestra a analizar recorriendo toda la superficie mediante un sistema de barrido.



Figura 2.3: Microscopio de barrido electrónico.

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, 1974] [Hammond, 1997] [Hayat, 1974]. La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra, los electrones retrodispersados presentan mayor intensidad cuando el material posee un número atómico más alto, por lo tanto permite distinguir las fases de un material con diferente composición química. Es posible determinar cualitativamente la composición cuando la diferencia entre números atómicos resulta apreciable. Además, la señal de rayos X ofrece espectros e imágenes que permiten la identificación de los elementos químicos propios de las fases presentes en la muestra [Goldstein, 2003].

La técnica MEB se implementa por medio del Microscopio Electrónico de Barrido FEI que se presenta en la figura 2.3, modelo Quanta 200 (SEM- Jeol JSM 6360 LV), mediante el cual se observan los rasgos morfológicos de las materias primas empleadas. Con el fin de observar las partículas dispersas es necesario preparar una suspensión muy diluida de los polvos de partida.

2.3.5. POTENCIAL ZETA

El potencial zeta es una medida de la magnitud de la repulsión o atracción entre las partículas en una suspensión. Su determinación es clave para controlar la dispersión de sistemas coloidales.

Si se considera un coloide cargado negativamente la atracción de iones de carga opuesta hace que algunos iones positivos formen la capa de Stern, como se muestra en el capítulo 1 (fig 1.5). Otros iones positivos adicionales siguen siendo atraídos por el coloide negativo, pero estos son ahora rechazados por la capa de Stern y por otros iones positivos que intentan acercarse. Este equilibrio dinámico permite la formación de una capa difusa de contraiones, la concentración de contraiones disminuye gradualmente al aumentar la distancia desde la superficie del coloide, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de contraiones en el seno de la disolución.

El coloide negativo y su atmosfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico que disminuye con la distancia acercándose a cero en la capa difusa, esta caída de potencial es un indicador de la fuerza repulsiva entre los coloides en función de las distancias a las cuales estas fuerzas se hacen influyentes. El potencial donde se unen la capa difusa y la capa de Stern es llamado potencial zeta y su importancia radica en que

además de ser medible, indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión de los coloides.

El potencial zeta puede calcularse con la formula de Smoluchowski's [Hunter, 1988]:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{\varepsilon} U(300)(300)(1000) \quad (2.9)$$

ζ = Potencial Zeta (mV), el cual se hace cero en el punto Isoeléctrico

η = Viscosidad de la solución

ε = Constante dieléctrica

$U = \frac{v}{V/L}$, donde U es la movilidad electroforética, v es velocidad de la partícula (cm/s),

V el voltaje aplicado y L la distancia del electrodo.

El principio de determinación del potencial zeta se basa en la aplicación de un campo eléctrico controlado por medio de electrodos (fig. 2.4) inmersos en una muestra en suspensión, provocando que las partículas cargadas se muevan hacia del electrodo de polaridad opuesta.

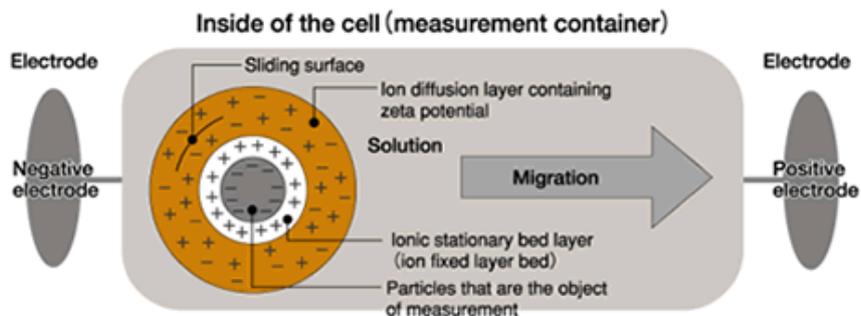


Figura 2.4: Esquema de la celda usada para determinar el potencial zeta.

El equipo mide la movilidad electroforética de las partículas, a partir de la cual se calcula el potencial zeta utilizando la ecuación 2.9. Cuando los materiales son sumergidos en agua presentan un potencial zeta que varia con el pH, cuyas curvas permiten determinar las condiciones óptimas para lograr la dispersión de los polvos, como también el pH al cual los mismos alcanzan su punto de cero carga o punto isoeléctrico (PIE). En la tabla 2.3 se muestran los puntos isoeléctricos de algunos cerámicos.

Tabla 2.3: Punto isoeléctrico de algunos materiales cerámicos.

MATERIAL	PIE
α - Al ₂ O ₃	8-9
3 Al ₂ O ₃ 2SiO ₂	6-8
CeO ₂	6.7
CuO	9.5
Fe ₃ O ₄	6.5
MgO	12.4
SiO ₂ (amorfo)	2-3
TiO ₂	4-6
ZnO	9
ZrO ₂	4-6

Las medidas de potencial Zeta se realizan en un equipo Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, UK). El equipo realiza 8 medidas de potencial zeta y calcula el valor promedio para cada valor de pH. El pH se mide con un pHmetro calibrado con soluciones buffer (pH 4, 7 y 10 Merck, Alemania). Se determinan curvas de potencial zeta en función del pH para suspensiones 0.05 % v/v de los diferentes polvos de partida en el rango de pH de 3 a 10, el cual se ajusta con soluciones de HCl y NH₄OH.

2.4. PROCESAMIENTO COLOIDAL

2.4.1. COMPOSICIONES DE LAS DISTINTAS MEZCLAS Al₂O₃-ZrO₂

Los compositos se conforman por procesamiento coloidal de mezclas Al₂O₃-ZrO₂ obtenidas por el método de mezclado convencional o en seco a partir de dos polvos comerciales de ZrO₂ y por el método coloidal. En el siguiente cuadro se muestran las tres clases de mezclas preparadas (tabla 2.4).

Tabla. 2.4: Mezclas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ preparadas con las diferentes zirconias.

Mezclado convencional		Mezclado Coloidal
Alúmina - Zirconia parcialmente estabilizada con Y_2O_3 sin dopar	Alúmina - Zirconia parcialmente estabilizada con Y_2O_3 dopada con Al_2O_3	Alúmina - Zirconia coloidal
A-ZY	A-ZYA	A-ZC

Para cada mezcla se obtienen distintas composiciones variando el contenido relativo de ZrO_2 a Al_2O_3 . A continuación (tabla 2.5) se muestran las composiciones estudiadas para cada mezcla. Las muestras se identifican con un número y letras, que indican el porcentaje en volumen de ZrO_2 y el tipo de mezcla, respectivamente. En las mezclas obtenidas por el método coloidal los números se refieren a las concentraciones de ZrO_2 teóricas, sin embargo los valores experimentales obtenidos son muy cercanos a los teóricos y se indicarán en el capítulo 3. En las mezclas coloidales sólo se ensayan las concentraciones 10.5 y 22 % v/v, el contenido de ZrO_2 no se incrementa hasta 50 % v/v debido a que implicaría un consumo alto del reactivo propóxido de Zr (IV), aumentando considerablemente los costos del método.

Tabla 2.5: Composiciones de las distintas mezcla $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

Mezclas	Identificación de las Muestras	Al_2O_3 (% v/v)	ZYA (% v/v)	ZY (% v/v)	ZrC (% v/v)
A-ZYA	10.5ZYA	89.5	10.5	–	–
	22ZYA	78	22	–	–
	50ZYA	50	50	–	–
A-ZY	10.5ZY	89.5	–	10.5	–
	22ZY	78	–	22	–
	50ZY	50	–	50	–
A-ZC	10.5ZC	89.5	–	–	10.5
	22ZC	78	–	–	22

Es importante recordar que en el desarrollo de la presente tesis se utiliza la identificación de las muestras indicada en la tabla 2.5 para designar a las distintas formulaciones estudiadas. Además se utilizan muestras de Al_2O_3 pura para comparar su comportamiento con el de los compositos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

2.4.2. PREPARACIÓN DE LAS SUSPENSIONES

Para conseguir cuerpos densos con una buena homogeneidad microestructural a través del procesamiento coloidal, se requiere la condición de máxima estabilidad de las partículas en la suspensión concentrada, es decir su mínima viscosidad [Moreno, 2000] [Moreno, 2005]. Por ello se preparan distintas suspensiones acuosas concentradas con Al_2O_3 y con las mezclas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ presentadas en la tabla 2.5, usando una solución comercial de poliacrilato de amonio (PANH_4) (Duramax D 3500, Rohm & Haas, Philadelphia PA) como dispersante. En la siguiente tabla se presentan las propiedades físicas del dispersante otorgadas por el fabricante (tabla 2.6):

Tabla 2.6: Propiedades físicas del PANH_4 otorgadas por el fabricante.

Apariencia	Líquido amarillo pálido
Total de sólidos % p/p	35
Peso molecular	2400 g
Densidad a 23°C	1,16 g/ml
Viscosidad	<100 cP
pH	6.0-7.0
Forma Ionica	Sal de amonio

La concentración de PANH_4 adicionada a la suspensión acuosa se optimiza para producir suspensiones concentradas con valores bajos de viscosidad que faciliten su consolidación. Con el objeto de determinar la concentración óptima de PANH_4 para Al_2O_3 y cada una de las formulaciones $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ indicadas en la tabla 2.5, se preparan suspensiones acuosas con un contenido de sólidos de 35 % v/v a pH 9 variando el contenido de PANH_4 .

Los polvos se dispersan en agua destilada conteniendo previamente una cantidad de PANH_4 , el sólido se agrega en porciones hasta completar la cantidad deseada en un equipo de ultrasonido para favorecer la dispersión de las partículas. Este equipo logra

dispersar las partículas mediante la emisión de ondas ultrasónicas que produce la vibración de las partículas individuales. El pH se ajusta a 9 mediante la adición de NH_4OH (25 % p/p).

Para estudiar la influencia del contenido de sólidos en las propiedades reológicas de las suspensiones, se preparan suspensiones con la cantidad óptima de PANH_4 determinada previamente y diferentes concentraciones de sólidos en el rango de 35 a 48 % v/v a pH 9.

2.4.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS SUSPENSIONES

2.4.3.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO

La termogravimetría (TG) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmosfera controlada; la variación de masa puede ser una pérdida o una ganancia de masa [West, 1984].

Una característica fundamental de la TG es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de masa tales como descomposición, sublimación, reducción, desorción, adsorción, etc, mientras que no permite estudiar procesos como fusiones o transiciones de fase.

El resultado de un análisis termogravimétrico se suele presentar en forma de gráfica conocida como termograma o curva termogravimétrica. En la figura 2.5 se muestra un termograma para una reacción de descomposición en la que el peso de la muestra cambia de W_i (peso inicial) a W_f (peso final) cuando la temperatura aumenta desde T_i hasta T_f .

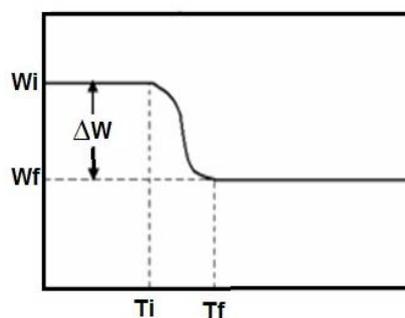


Figura 2.5: Termograma esquemático para una reacción de descomposición de un solo paso.

En el Análisis Térmico Diferencial (ATD), se varía la temperatura a una velocidad constante mientras se compara la temperatura de la muestra con respecto a la de un material inerte de referencia. Cuando ocurre algún evento en la muestra, su temperatura varía con respecto a la referencia, representando cambios endotérmicos o exotérmicos de la muestra e indicando a qué temperatura está ocurriendo el proceso [Mackenzie, 1957]. En el presente estudio se utiliza un analizador TG NETZSH, modelo STA 409 a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en aire para determinar la cantidad de PANH₄ adsorbida por Al₂O₃ y las distintas formulaciones Al₂O₃- ZrO₂ estudiadas. Para ello las suspensiones con 35 % v/v de sólidos y la concentración óptima de PANH₄ se centrifugan durante 30 min a 2500 rev/min y se lavan dos veces con agua destilada. Luego el sólido se seca a 100°C durante 24 horas y se analiza termogravimétricamente. La descomposición de PANH₄ ocurre en el rango de temperatura entre 300 y 600 °C, la pérdida de peso registrada se utiliza para estimar la cantidad de PANH₄ adsorbida sobre cada muestra. Si bien los datos de adsorción obtenidos por esta técnica son semicuantitativos permiten obtener una medida relativa de la cantidad de PANH₄ adsorbida.

2.4.3.2. POTENCIAL ZETA

Se utiliza el equipo Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, UK), descrito previamente (sección 2.3.5) para determinar las curvas de potencial zeta versus pH de suspensiones acuosas 0.05 % v/v de diferentes polvos con la concentración óptima de PANH₄ en el rango de pH de 3 a 10. La información obtenida de estos ensayos permite analizar la influencia de la adsorción del polielectrolito en el desplazamiento del punto isoeléctrico de los polvos, correlacionar los valores del potencial zeta con la magnitud de la adsorción del polielectrolito y comparar los valores relativos del potencial zeta entre las distintas formulaciones estudiadas.

2.4.3.3. PROPIEDADES REOLÓGICAS

El control de los parámetros reológicos de las suspensiones destinadas al procesamiento cerámico se lleva a cabo principalmente utilizando un viscosímetro rotacional de cilindros concéntricos cuyo esquema se muestra en la figura 2.6. Uno de los cilindros se encuentra estacionario mientras el otro gira, el flujo de líquido entre ambos puede considerarse como un movimiento de capas laminares concéntricas. El cilindro giratorio se acopla con un muelle al eje de un rotor que gira a velocidad conocida y se mide la

fuerza de torsión generada. El control electrónico del equipo realiza los cálculos pertinentes para suministrar los datos que consisten en curvas de flujo, en las que se representa el esfuerzo de corte que experimenta la suspensión cuando se varía el gradiente de velocidad. Así, se evalúa el comportamiento reológico de las suspensiones en un amplio rango de gradientes de velocidad [Schramm, 1984].

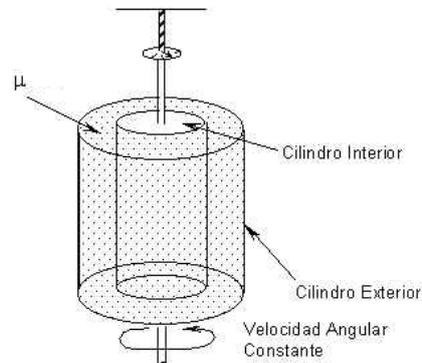


Figura 2.6: Esquema de un viscosímetro de cilindros concéntricos.

Se determinan las curvas de flujo de las distintas suspensiones Al_2O_3 - ZrO_2 midiendo el esfuerzo de corte en función de la velocidad de deformación en el rango entre 0.5 y 542 s^{-1} usando un viscosímetro cilíndrico concéntrico Haake VT550 a 25 $^{\circ}\text{C}$. Cuando se llega a condiciones estacionarias a cada velocidad, ésta se incrementa en pasos hasta el valor máximo y luego decrece.

Para describir el comportamiento reológico que exhiben las suspensiones, las curvas de flujo se ajustan al modelo reológico (capítulo 1, tabla 1.7) que proporciona una mejor regresión. El ajuste de las curvas de flujo en un amplio rango de gradientes de velocidad permite la obtención por extrapolación del valor de fluencia.

2.4.3.4. FRACCIÓN DE EMPAQUETAMIENTO MÁXIMA BAJO GRAVEDAD

La fracción de empaquetamiento máxima (ϕ_m) es una medida de la eficiencia con la que las partículas se empaquetan cuando sedimentan bajo la acción de la gravedad. ϕ_m se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$\phi_m = \frac{C}{1 - \left(\frac{H_1}{H_T}\right)} \quad (2.10)$$

Donde, C es la concentración en volumen de sólidos en las suspensiones, H_T la altura total de la suspensión y H_1 es la altura del líquido arriba del sedimento sólido (H_T menos la altura del sólido sedimentado). Las partículas se acomodan más eficientemente

cuando disminuye la fracción en volumen del sólido sedimentado. Para determinar la fracción de empaquetamiento máximo, las suspensiones de concentración conocida se dejan sedimentar bajo gravedad durante 40 días y luego se mide la relación entre la altura del líquido y la altura total de la suspensión $\left(\frac{H_1}{H_T}\right)$.

2.4.3.5. CONSOLIDACIÓN DE LAS SUSPENSIONES

El proceso de colado consiste en el vertido de la suspensión cerámica en un molde de yeso poroso que cumple dos funciones simultáneas: la eliminación del agua mediante sus poros y la floculación de la suspensión por el sulfato cálcico de sus paredes, esto hace que la pasta se consolide, pudiendo a continuación extraer la pieza del molde.

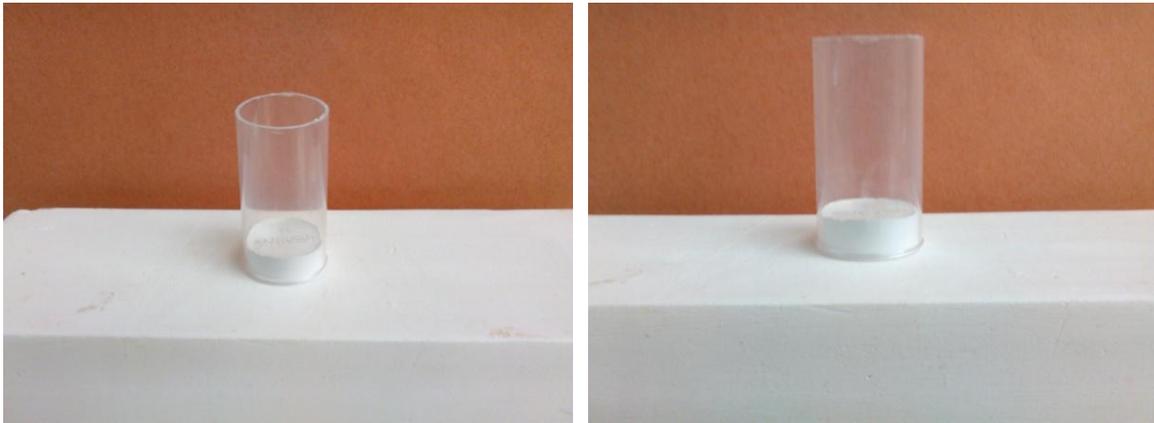


Figura 2.7: Colado de las suspensiones

Las suspensiones se cuelan de forma uniaxial sobre bases de yeso, en forma de discos cilíndricos de 2.5 cm de diámetro y 0.8 cm de altura (figura 2.7). Los discos consolidados se dejan secar a temperatura ambiente durante 24 horas y luego en estufa a 100 °C hasta peso constante.

2.5. CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS EN VERDE

2.5.1. METODO DE ARQUÍMIDES PARA LA MEDICION DE LA DENSIDAD

La densidad de las piezas secas, luego del conformado, también denominada densidad en verde o en crudo se realiza por el método de Arquímedes utilizando mercurio. El procedimiento seguido es el siguiente:

- Se pesa la pieza seca en una balanza analítica.
- Se mide el peso de mercurio desplazado por inmersión de la pieza.

Conocido el valor de la densidad del mercurio a la temperatura del ensayo, se calcula el volumen del mismo desplazado que corresponde al volumen aparente de la pieza. La densidad se obtiene como el cociente entre el peso de la pieza en gramos y el volumen aparente de la misma en cm^3 .

2.6. SINTERIZACION

2.6.1. SINTERIZACIÓN A DISTINTAS TEMPERATURAS

Las piezas en verde se sinterizan en un horno eléctrico con elementos calefactores de siliciuro de molibdeno (Thermolyne 46200) a distintas temperaturas: 1100, 1200, 1300, 1400, 1500 y 1600 °C, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min y un tiempo de permanencia de 2h a cada temperatura. El proceso de sinterización se sigue por medidas de densidad de las piezas luego de haber estado sometidas durante 2 horas a las distintas temperaturas.

2.6.2. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE SINTERIZACIÓN

Se estudia la cinética de sinterización de Al_2O_3 y de los compositos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ a través de medidas de contracción en función del tiempo a diferentes temperaturas constantes (contracción isotérmica) [Matsui 2008].

Se realiza un estudio previo de la variación del diámetro de grano medio de alúmina en los diferentes compactos en función de la temperatura de sinterización, para seleccionar cuatro temperaturas en las que el diámetro de grano de Al_2O_3 no varíe; ya que las curvas de contracción no sólo dependen del coeficiente de difusión sino también del tamaño de grano [Matsui 2007]. Dicho estudio permite seleccionar las cuatro temperaturas para analizar las curvas de contracción isotérmica de cada muestra. La medición del tamaño de grano se realiza por MEB.

Las medidas de contracción isotérmica se llevan a cabo del siguiente modo:

Se conforman piezas rectangulares de 12x10x9 mm que se precalcinan a 800 °C durante 10 minutos. Luego las probetas se introducen en el horno rápidamente usando el montaje de la figura 2.8, a una velocidad de calentamiento de aproximadamente 50 °C/min hasta la temperatura deseada que está en el rango 1150-1400 °C. Se mide la

contracción longitudinal de las muestras a la temperatura constante elegida a diferentes tiempos de permanencia que oscilan entre 10 y 120 minutos. Cuando se alcanza cada tiempo de residencia, las muestras se retiran del horno y se enfrían a temperatura ambiente.

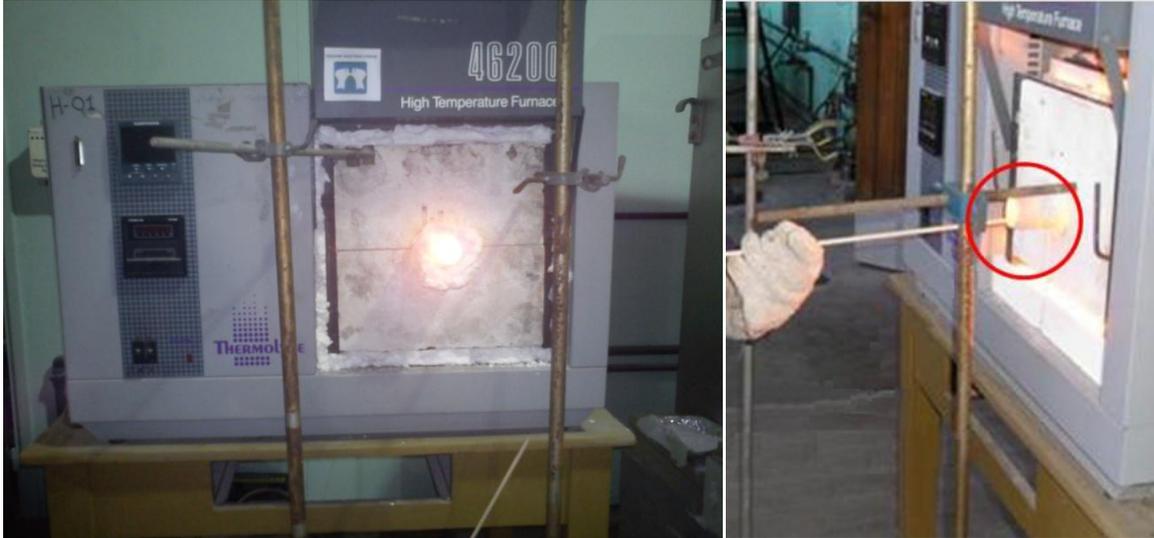


Figura 2.8: Montaje usado para realizar el estudio de cinética de sinterización.

2.6.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS SINTERIZADAS

2.6.3.1. ESTRUCTURAL

2.6.3.1.1. MÉTODO DE ARQUÍMIDES PARA LA MEDICIÓN DE LA DENSIDAD

La densidad sinterizada se mide a través del método de Arquímedes de inmersión en agua (ASTM C373-88-2006). Cada muestra se mide 3 veces y los resultados son un promedio de dichas mediciones.

El método consiste en medir el peso de la muestra seca (P_{sec}), luego el peso de la misma muestra saturada de agua (con la porosidad ocupada por el agua) (P_{sat}) y finalmente el peso de la muestra sumergida en agua (P_{sum}).

A partir de estos datos se pueden determinar los siguientes parámetros:

- Volumen aparente, se expresa en cm^3 :

$$Volumen\ Aparente = V_{ap} = \frac{P_{sat} - P_{sum}}{\delta_l} \quad (2.11)$$

- La porosidad abierta es el cociente entre el volumen de los poros abiertos y el volumen del material. Se expresa porcentualmente como:

$$Porosidad \% = \frac{\frac{P_{sat} - P_{sec}}{\delta_l}}{V_{ap}} \times 100 \quad (2.12)$$

- Densidad aparente, es el cociente entre el peso de la muestra seca y su volumen aparente (incluyendo los poros), se expresa en g/cm^3 :

$$Densidad\ aparente = \delta_{ap} = \frac{P_{sec}}{V_{ap}} = \frac{P_{sec}}{\frac{P_{sat} - P_{sum}}{\delta_l}} \quad (2.13)$$

2.6.3.1.2. DIFRACCION DE RAYOS X (DRX)

Se aplica la técnica de Difracción de rayos X a la superficie de las piezas conformadas, para la identificación de compuestos. Se aplica el método de Rietveld, descrito en la sección 2.3.1, para la determinación cuantitativa de las fases de zirconia.

El difractograma de las piezas sinterizadas a 1500 y 1600 °C se obtiene en el difractómetro Philips 3020 modelo PW 10; el barrido se realiza en el intervalo de 20° desde 25° a 80° en pasos de 0.04 y tiempo de conteo de 2 seg/paso. Los difractogramas se analizan con el método de Rietveld con el fin de determinar las fracciones en peso de las fases de ZrO₂ monoclinica y tetragonal presentes en los compositos. Las fracciones en peso se convierten en fracciones en volumen utilizando el valor de densidad de la ZrO₂ (6.05 g/cm³).

2.6.3.2. MICROESTRUCTURAL

2.6.3.2.1. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (MEB)

El estudio de la relación entre la microestructura y las propiedades macroscópicas es un factor importante en el desarrollo de los materiales cerámicos. La microestructura del material constituida por las fases cristalinas, los poros, los bordes de grano, el tamaño de los granos y la distribución relativa de los granos, entre otros, afectan tanto a las propiedades mecánicas del material como a su estabilidad química. Estos aspectos microestructurales dependen de factores tales como la naturaleza química y cristalológica de las materias primas y del procesamiento del material. En la presente tesis se realiza la caracterización microestructural de los compactos sinterizados a las distintas temperaturas, con el fin de: observar la distribución relativa de los granos de

Al_2O_3 y ZrO_2 , observar la porosidad, los límites de grano y medir el diámetro de los granos de Al_2O_3 y ZrO_2 .

Para realizar el análisis microestructural, las muestras sinterizadas se pulen con el siguiente procedimiento:

Las piezas sinterizadas se introducen en resina epoxi (araldite) para ser pulidas de forma manual, empleando inicialmente polvos de carburo de silicio de distinta granulometrías (mallas 120, 220, 500 y 1000, en ese orden) por vía húmeda (agua) durante 5 minutos cada uno, realizando ultrasonido entre cada pulido. Posteriormente se pule con pastas diamantadas de 15 μm , 9 μm , 3 μm , 1 μm y $\frac{1}{4}\mu\text{m}$, por vía húmeda (kerosene), sobre telas marca Buehler, durante aproximadamente 5 minutos, tratando de evitar rayones o huellas sobre la superficie y volviendo a realizar ultrasonido entre cada pulido. Luego se lleva a cabo un “etching” térmico, con el cual se resaltan los bordes de grano de las microestructuras, calcinando las piezas a una temperatura 100 °C menor a la temperatura de sinterización durante una hora. Finalmente las piezas se recubren con una capa de oro con el fin de mejorar la conductividad del material y obtener una mejor imagen MEB.

Los diámetros de grano de Al_2O_3 y ZrO_2 se miden en el MEB sobre superficies pulidas y tratadas térmicamente. Los resultados del diámetro de grano son un promedio de alrededor de cien medidas para cada muestra.

2.6.3.3. EVALUACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS

2.6.3.3.1. MÓDULO DE ELASTICIDAD DINÁMICO (E)

El módulo de elasticidad de un material define la mayor o menor capacidad de un material de deformarse bajo tensiones, es decir, su resistencia a la deformación elástica, de tal modo que cuanto mayor es el módulo más rígido es el material.

El módulo de elasticidad dinámico ε correspondiente a cada muestra se determina a temperatura ambiente por la técnica de excitación por impulso [Ault, 1953] utilizando el equipo GrindoSonic, Modelo MK5 “Industrial” según lineamientos de la norma ASTM C1198. Este ensayo no destructivo se basa en la relación que existe entre la frecuencia de vibración de cada material y sus propiedades elásticas, además de su geometría y densidad [Oliver, 2004].

Para aplicar esta técnica se preparan probetas de los materiales a medir de dimensiones 9.0 x 1.0 x 0.8 cm, las mismas se apoyan sobre soportes perpendiculares a una distancia de 0.224 de la longitud de la probeta (coincidente con los nodos del modo normal de vibración). Posterior mediante la percusión de un pequeño martillo se genera una onda vibratoria cuya frecuencia es medida con un detector (micrófono) y la envía como una señal eléctrica hacia el procesador. El esquema del sistema de medida se muestra en la figura 2.9:

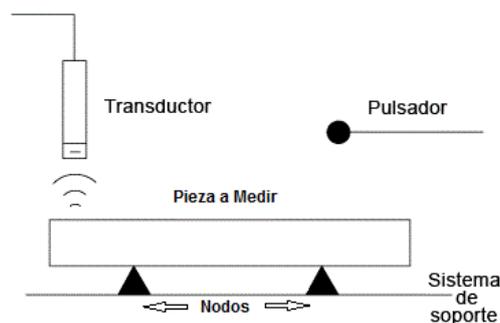


Figura 2.9: Esquema del sistema utilizado en el método de excitación por impulso para la evaluación del módulo de elasticidad dinámico (E) en una pieza prismática.

Con los datos obtenidos de frecuencia, el coeficiente de Poisson (para materiales cerámicos $\mu = 0.3$) y conociendo el peso y dimensiones de la probeta, se calcula el módulo elástico dinámico, dado por la siguiente ecuación:

$$E = 0.9465 \left(\frac{mf_f^2}{w} \right) * \left(\frac{L^3}{e^3} \right) * T_1 \quad (2.14)$$

Dónde:

E = módulo de Young.

m = masa de la barra.

w = ancho de la barra.

L = longitud de la barra.

e = espesor de la barra.

f_f = frecuencia fundamental en Hz.

T_1 = factor de corrección.

El factor de corrección T_1 viene dado por la ecuación:

$$T_1 = 1 + 6.585(1 + 0.2023\mu + 2.173\mu^2)(e/L)^2 - 0.868(e/L)^4 - \left[\frac{8.340(1 + 0.2023\mu + 2.173\mu^2)(e/L)^4}{1.000 + 6.338(1 + 0.1408\mu + 1.536\mu^2)(e/L)^2} \right] \quad (2.15)$$

Si la relación entre la longitud y el espesor de la barra es suficientemente grande ($L/e > 20$) la expresión de T_1 se simplifica a:

$$T_1 = \left[1.000 + 6.585 \left(\frac{e}{L} \right)^2 \right] \quad (2.16)$$

Los valores informados del módulo de elasticidad corresponden al promedio de 5 medidas para cada material estudiado. Los valores de E se expresaron en GPa.

2.6.3.3.2. DUREZA VICKERS

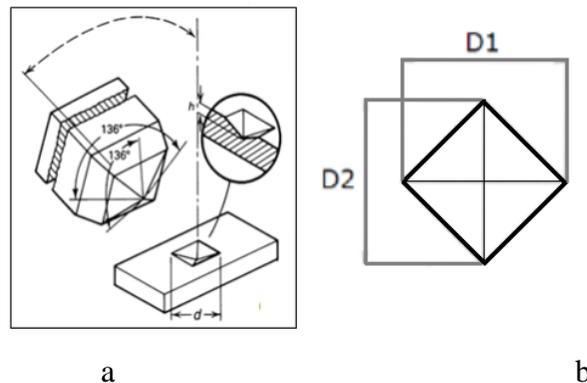


Figura 2.10: a) Esquema del indentador piramidal de diamante usado para el ensayo Vickers y de la indentación resultante en la muestra (la medida d se refiere a la longitud en milímetros de una diagonal de la indentación), b) medición de las diagonales de la impronta (D1 y D2).

La dureza se puede definir como la propiedad de la capa superficial de un material de resistir la deformación elástica, plástica y rotura, en presencia de esfuerzos de contacto locales inferidos por otro cuerpo más duro.

El ensayo consiste en presionar un indentador de diamante sobre la superficie pulida de la muestra con una carga determinada y durante cierto tiempo, de modo que al remover la carga aparezca lo que se conoce como “impronta” o huella de geometría piramidal (figura 2.10 (a)), cuya dimensión depende de la dureza del material.

Considerando la carga aplicada, el tiempo de aplicación de dicha carga y midiendo con el microscopio las diagonales de la impronta producto de la indentación, se puede calcular la dureza del material a través de la siguiente ecuación:

$$HV = 1.854 \frac{F}{d^2} \quad (2.17)$$

Donde F es la carga aplicada en Kgf y d es la media de las dos diagonales D1 y D2 en la impronta expresada en mm, como se detalla en la figura 2.10 (b).



Figura 2.11: Durómetro de Buehler.

La dureza de los materiales estudiados se evalúa utilizando el método de Vickers según norma ASTM C-1327 utilizando el durómetro Buehler, Identamet 1100 Serie Test macro Vickers modelo 1950-1126 (Fig. 2.11). La dureza se mide sobre las piezas sinterizadas a distintas temperaturas, las cuales se incluyen en resina y tienen sus superficies perfectamente pulidas. Se realizan 18 mediciones por cada muestra aplicando una carga de 3Kgf durante 15 segundos y los valores que se muestran representan un promedio de dichas mediciones.

2.6.3.3.3. TENACIDAD A LA FRACTURA (K_{1C})

La tenacidad a la fractura es la resistencia que presentan los materiales a la propagación de las grietas. Esta resistencia es una propiedad específica del material y es igual a la energía crítica por unidad de área necesaria para propagar una grieta; depende de la geometría del sistema, del tipo de carga, la longitud de la fisura, la tensión aplicada y los defectos que puedan ayudar o impedir la propagación de la grieta [Rendtorff, 2009].

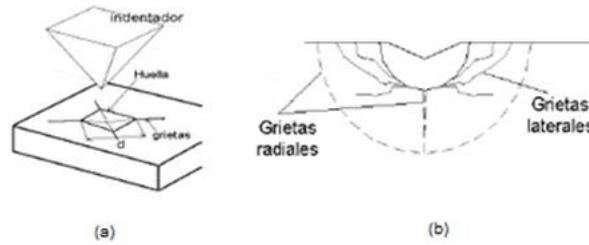


Figura 2.12: (a) Fracturas formadas por el indentador Vickers, (b) Grietas laterales y radiales producidas en la fractura.

El uso de indentaciones Vickers ha sido el método preferido para medir la tenacidad a la fractura K_{IC} (la resistencia a la propagación de la grieta) en materiales cerámicos debido a su simplicidad. Consiste en medir la longitud de las fisuras o grietas radiales que emanan de las indentaciones producidas por el indentador Vickers (fig. 2.12). Numerosos estudios en el campo de la mecánica de fractura han planteado varias ecuaciones tanto teóricas como empíricas para determinar la tenacidad a la fractura de los materiales, en la presente tesis se utiliza la ecuación de Evans [Evans, 1976]:

$$K_{1C} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{C^{3/2}} \quad (2.18)$$

Donde C es la longitud de la grieta medida desde el vértice de la indentación hasta el final de la misma (fig. 2.13), E se refiere al módulo de Young, H a la dureza Vickers y P es la carga aplicada a través del indentador.

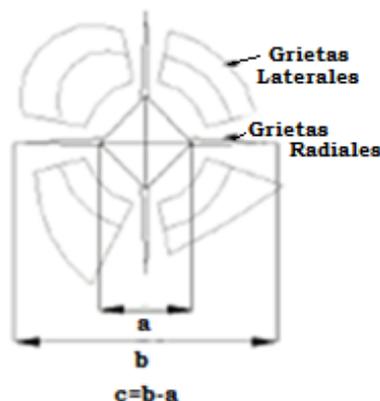


Figura 2.13: Esquema de la longitud de la grieta.

Se utilizan los valores promedios de dureza y modulo de Young obtenidos anteriormente y se mide la longitud de las grietas con el microscopio acoplado al durómetro. Por cada indentación (16 por muestra) se realizan dos mediciones de dicha grieta, los valores de tenacidad presentados se obtienen a través del promedio de dichas mediciones.

La morfología de las grietas producidas por las indentaciones sobre la superficie de los distintos materiales se observan por MEB.

2.6.3.3.4. RESISTENCIA A LA FLEXIÓN EN TRES PUNTOS (MOR)

La resistencia a la flexión se refiere a la resistencia máxima que puede soportar un material antes de su fractura y es el resultado de un ensayo que define la tensión o carga necesaria por unidad de sección para producir la rotura.

El ensayo de flexión en tres puntos se aplica a piezas prismáticas, las cuales se ponen sobre dos puntos de apoyo separados entre sí una distancia de aproximadamente el 80 por ciento de la longitud total de la barra (fig. 2.14). La carga se aplica sobre el punto medio de la barra, con una velocidad de desplazamiento de 1.1 mm/min, hasta la rotura de la pieza, momento en el cual se determina la carga de rotura, es decir la que es capaz de soportar dicho material, con este valor, se puede determinar la resistencia mecánica σ_f mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma_f = \frac{3Ql}{2bd^2} \quad (2.19)$$

Dónde:

σ_f = resistencia a la flexión (MPa)

Q = carga final de rotura (Newton)

l = luz de apoyo.

b = ancho de la probeta.

d = espesor de la probeta.



Figura 2.14: Ensayo de Módulo de Rotura (MOR) por flexión en tres puntos.

Los ensayos para la medida de la resistencia a la flexión se llevan a cabo en una máquina de ensayos mecánicos Instron modelo 4467, en aire, con control de carga y a temperatura ambiente (fig. 2.14), según norma ASTM C 133-97. Este ensayo se realiza sobre 5 piezas de cada material, cuyo promedio es el expresado como el valor de resistencia a la flexión.

2.7. AÑEJAMIENTO DE LA ZIRCONIA

2.7.1. DEGRADACIÓN DE LA ZIRCONIA EN CONDICIONES HIDROTÉRMICAS

La degradación de la zirconia se produce espontáneamente en presencia de vapor de agua a temperaturas superiores a los 100°C. Para estudiar la degradación hidrotérmica de los composites se utiliza un autoclave marca STOORD, cuyo esquema se presenta en la figura 2.15. El funcionamiento del autoclave se puede describir como sigue: el agua destilada que se encuentra inicialmente en un depósito comienza su calentamiento y la válvula de purga se abre permitiendo al aire caliente fluir desde el interior hacia el exterior; de este modo se llega a desalojar hasta un 25% del aire interior. Una vez que toda el agua del depósito se evapora comienza a incrementarse la temperatura y la válvula se cierra al llegar a la presión deseada a la temperatura requerida. En ese instante arranca el temporizador de ciclo.

Los composites sinterizados a 1500 y 1600 °C se someten en autoclave a una presión de vapor de agua de 2.3 atm a una temperatura de 134 °C durante diferentes tiempos en el rango de 2 a 10 horas; 1 hora en estas condiciones de autoclave es equivalente a 3-4 años in vivo [Chevallier, 2004].

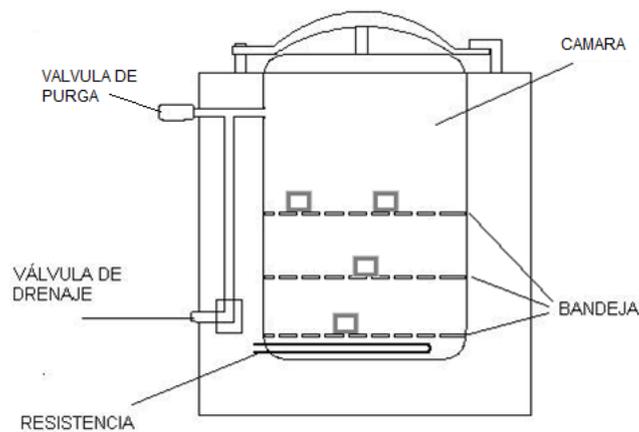


Figura 2.15: Esquema del autoclave usado para la degradación hidrotérmica de las piezas

2.7.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS LUEGO DEL TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO

Se estudia la transformación de fase t-m en la superficie de las piezas por DRX en función del tiempo de tratamiento hidrotérmico. El análisis cuantitativo de las fases monoclinica y tetragonal de ZrO_2 se realiza mediante el método de Rietveld. La microestructura de las muestras después del tratamiento hidrotérmico se observa por MEB.

2.8. BIBLIOGRAFIA

- Agar, 1974 Agar A.W., Alderson R.J.H., Chescoe D., Principles and practice of Electron Microscope Operation. Practical Methods in Electron Microscopy, North Holland (1974).
- Ault, 1953 Ault N. N., Ueltz H. F. G., Sonic analysis for solid bodies, J.Am.Ceram.Soc. 36 pp. 199-203. (1953)
- Bish, 1998 Bish D.L., y Howard S.J., Quantitative phase analysis using the Rietveld method. Journal of Applied Crystallography. 21, pp. 86-91. (1988)

- Bish, 1993 Bish D.L., y Post J.E., Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld fullpattern fitting method. *American Mineralogist*. 78, pp. 932-940. (1993)
- Bragg, 1913 Bragg W.L., The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 17. pp. 43-57. (1913)
- De Aza, 2003 De Aza A H, Chevalier J, and Fantozzi G. Slow-Crack-Growth Behavior of Zirconia-Toughened Alumina Ceramics Processed by Different Methods. *J. Am. Ceram. Soc.* 86[1] 115–20 (2003)
- Evans, 1976 Evans A. G., Charles E. E. Fracture Toughness determination by indentation. *J. Amer Ceram. Soc.*, 59 [7-8], 371-372, (1976)
- Goldstein, 2003 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*, 3rd edition, Springer. pp. 271-296. (2003)
- Hammond, 1997 Hammond, C., *The basics of crystallography and diffraction*, 3rd edition, Oxford University Press, USA. pp. 243-256. (1997)
- Hayat, 1974 Hayat, M.A., *Principies and techniques of scanning electron microscopy*, New York, Van Nostrand Reinhold 2 (1974).
- Almatís <http://www.almatis.com>
- Hunter, 1988 Hunter R, 1988. *Principles and Science* (eds. R. Ottewill and R. Rowell), Academic Press/England.
- Klug, 1974 Klug H.P., Alexander L.E., *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley, New York. (1974)
- Mackenzie, 1957 Mackenzie R. C., The differential thermal investigation of clays. *Min. Soc. of London.*, pp. 124. (1957)
- Matsui, 2007 Matsui K, Matsumoto A, Uehara M, Enomoto N, and Hojo J. Sintering Kinetics at Isothermal Shrinkage: Effect of Specific Surface Area on the Initial Sintering Stage of Fine Zirconia Powder. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 [1] 44–9 (2007).

- Matsui, 2008 Matsui K, Yamakawa T, Uehara M, Enomoto N, and Hojo J. Mechanism of Alumina-Enhanced Sintering of Fine Zirconia Powder: Influence of Alumina Concentration on the Initial Stage Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 [6] 1888–1897 (2008)
- Moreno, 2000 Moreno B. Tendencias en el conformado de suspensiones cerámicas. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 39(5): 601-608. (2000)
- Moreno, 2005 Moreno R. Reología de suspensiones cerámicas. Biblioteca de Ciencias. Consejo Superior de Investigaciones. España. (2005)
- O'Connor, 1988 O'Connor B.H., y Raven M.D., Application of the Rietveld refinement procedure in assaying powder mixtures. *Powder Diffraction.* 3, pp. 2-6. (1988)
- Oliver, 2004 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. pp. 3-20. (2004)
- Rafferty, 2009 Rafferty A, Alsebaie A M, Olabi A G, Prescott T. Properties of zirconia-toughened-alumina prepared via powder processing and colloidal processing routes. *J Colloid Interface Sci.* 10; 329(2):310-5. 2009
- Rendtorff, 2009 Rendtorff N.M., Materiales cerámicos del sistema Mullita Zirconia Zircón; propiedades mecánicas, de fractura y comportamiento frente al choque térmico. Tesis doctoral. Universidad Nacional de La Plata, Argentina, pp 27 (2009).
- Rietveld, 1969 Rietveld H. M., A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography.* 2, pp. 65-71. (1969)
- Rodriguez, 1990 Rodriguez-Caravajal “FULLPROF, a Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis”, Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of XV Congress of the IUCr, Toulouse, France, (1990) pp. 127

- Saint-Gobain Saint-Gobain ZirPro
 ZirPro
- Schramm, 1984 Schramm G. Introducción a la Viscosimetría Práctica. Haake
 Viscosímetros. (1984)
- Webb, 2004 Webb P.A. The Perseverance of the Sedigraph Method of
 Particle Sizing. Micromeritics, January 2004
- West, 1984 West, A.R., Solid State chemistry and its Applications. John
 Wiley Sons, pp. 639-47 (1984)
- Young, 1996 Young R. A. The Rietveld Method. International Union of
 Crystallography, Oxford Science Publications, (1996).

CAPITULO 3

CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

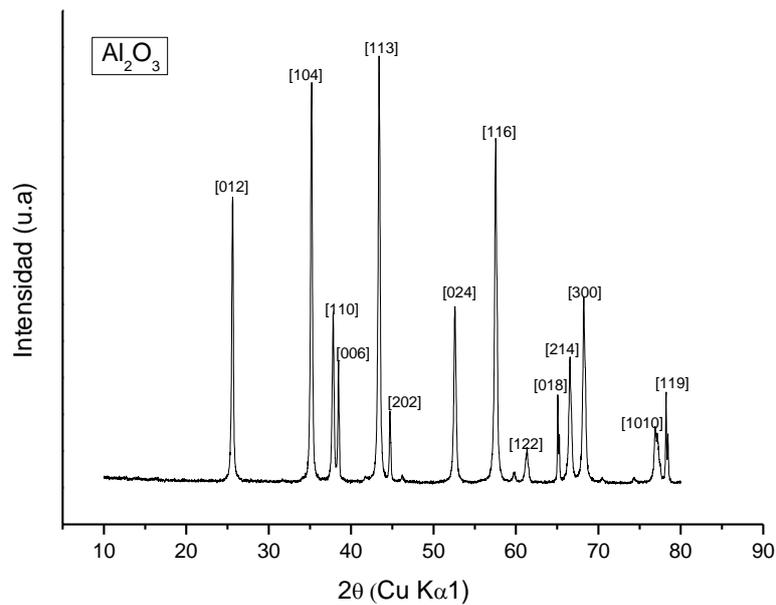
En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica, textural y microestructural de los polvos comerciales de Al_2O_3 , ZYA, ZY, y de las mezclas coloidales A-ZC. La caracterización de los materiales se centra en el análisis de las fases presentes, la determinación de las distribuciones de tamaño de partícula, el análisis morfológico de las partículas y la determinación de las propiedades de carga interfacial. Es importante conocer las características texturales y las propiedades de carga interfacial de los distintos polvos de partida, debido a que afectan directamente a las propiedades de dispersión y al comportamiento reológico de las suspensiones Al_2O_3 - ZrO_2 . Así mismo, las características fisicoquímicas de las materias primas influyen en el comportamiento de densificación y en la microestructura de los materiales cerámicos.

3.1. ANÁLISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO DE LAS FASES

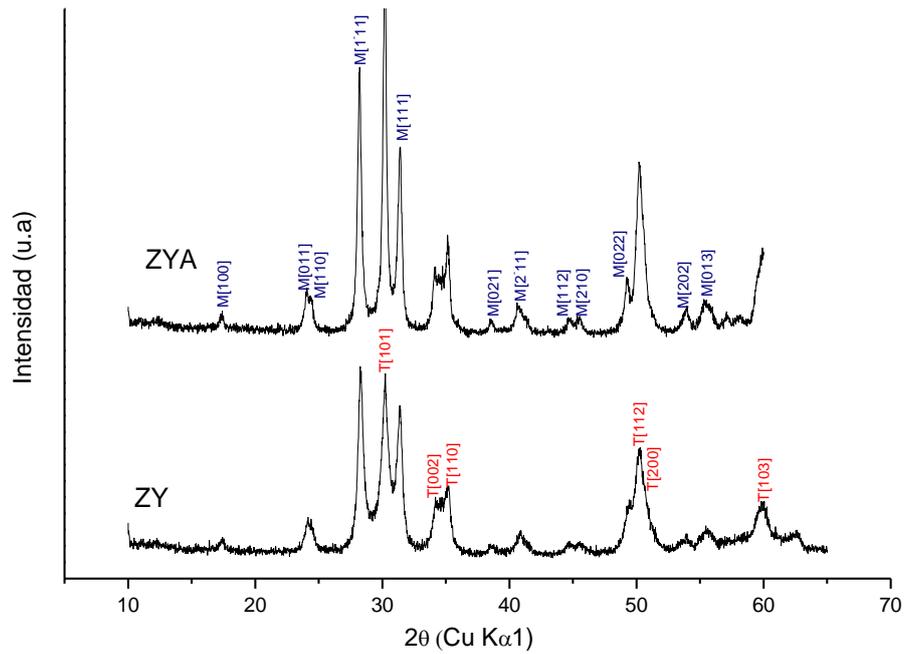
Con el fin de conocer las fases cristalinas presentes en los materiales de partida se utiliza la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). A continuación (Figura 3.1) se presentan los difractogramas de los polvos comerciales de Al_2O_3 , ZrO_2 dopada con 0.3 % p/p Al_2O_3 (ZYA), ZrO_2 sin dopar (ZY); y de los polvos sintéticos 10.5ZC y 22ZC. En la figura 3.1 (a) se observan sólo los picos representativos de Al_2O_3 , demostrando la alta pureza de la Al_2O_3 utilizada para este estudio; los difractogramas de los polvos ZYA y ZY (figura 3.1 (b)) muestran las difracciones de los planos cristalinos

principales de las fases monoclinica (M) y tetragonal (T) de la ZrO_2 (ver apéndice A). Los difractogramas de las mezclas A-ZC (figura 3.1 (c)), presentan como fase mayoritaria a la Al_2O_3 (A) y pequeñas difracciones de ZrO_2 en sus fases monoclinica (M) y tetragonal (T).

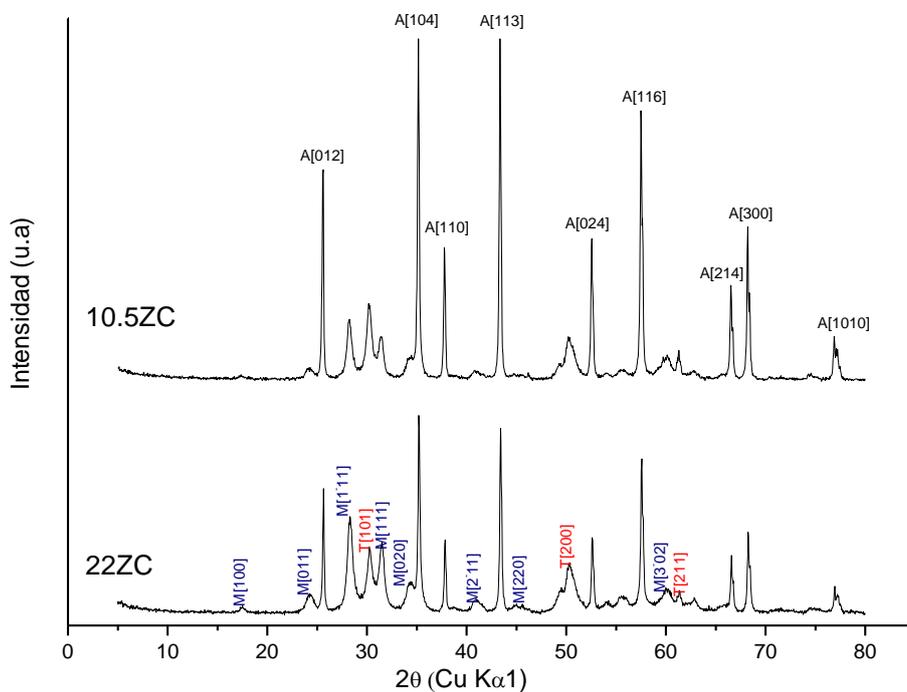
Como se describe en el capítulo 2 (sección 2.3), la cuantificación de las fases cristalinas presentes en los polvos de partida se realiza por el método de Rietveld (Fullprof) [Rietveld, 1969] [Rodríguez, 1990]. Los resultados de las cantidades (% v/v) de cada una de las fases cristalinas presentes en las materias primas se tabulan en la tabla 3.1.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.1: Difractograma de los polvo de partida: (a) Al_2O_3 ; (b) ZYA, ZY y (c) 10.5ZC, 22ZC.

Tabla 3.1: Porcentaje en volumen de las fases cristalinas presentes en los polvos de partida

Polvos de partida	Al ₂ O ₃ (% v/v)	ZrO ₂ Monoclínica (% v/v)	ZrO ₂ Tetragonal (% v/v)
Al ₂ O ₃	100	-	-
ZYA	-	58.53	41.47
ZY	-	35.18	64.82
10.5ZC	88.03	4.88	6.02
22ZC	76.6	7.93	14.47

La Al₂O₃ utilizada es pura ya que no se detectan trazas de otras fases. Respecto a los polvos comerciales de ZYA y ZY consisten en mezclas de las dos fases de ZrO₂ con diferentes contenidos relativos de monoclinica y tetragonal. En el polvo ZY la fase mayoritaria de ZrO₂ es la tetragonal mientras que en el polvo ZYA predomina la fase monoclinica. Los contenidos de ZrO₂ obtenidos experimentalmente en las mezclas A-ZC son muy cercanos a los teóricos, 10.90 % v/v para 10.5ZC y 22.40% v/v para 22ZC.

Tabla 3.2: Porcentaje en volumen de ZrO₂ monoclinica y tetragonal (respecto al contenido total de ZrO₂) en las mezclas 10.5ZC y 22ZC.

Mezcla A-ZC	ZrO ₂ Monoclinica (% v/v)	ZrO ₂ Tetragonal (% v/v)
10.5ZC	44.78	55.22
22ZC	35.41	64.59

En la tabla 3.2 se indica el porcentaje en volumen de ZrO₂ monoclinica y tetragonal (respecto al contenido total de ZrO₂) en las mezclas A-ZC. Se observa el predominio de la ZrO₂ tetragonal en las mezclas coloidales, la relación ZrO₂ (T)/ ZrO₂ (M) es aproximadamente 1.2 y 2.4 para 10.5 y 22ZC, respectivamente.

3.2. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA Y SUPERFICIE ESPECÍFICA

En esta sección se muestran los resultados de las determinaciones de superficie específica y distribución de tamaño de partícula de los distintos polvos de partida.

En la figura 3.2 se representan las curvas de distribución de tamaño de partícula de los polvos de Al_2O_3 , ZYA y ZY. Se puede observar que las distribuciones granulométricas de Al_2O_3 y ZYA son similares. La Al_2O_3 presenta una distribución unimodal con diámetros de partícula > 0.1 y $< 0.75 \mu\text{m}$, los diámetros de partícula más frecuentes están en el rango de 0.15 a 0.30 μm .

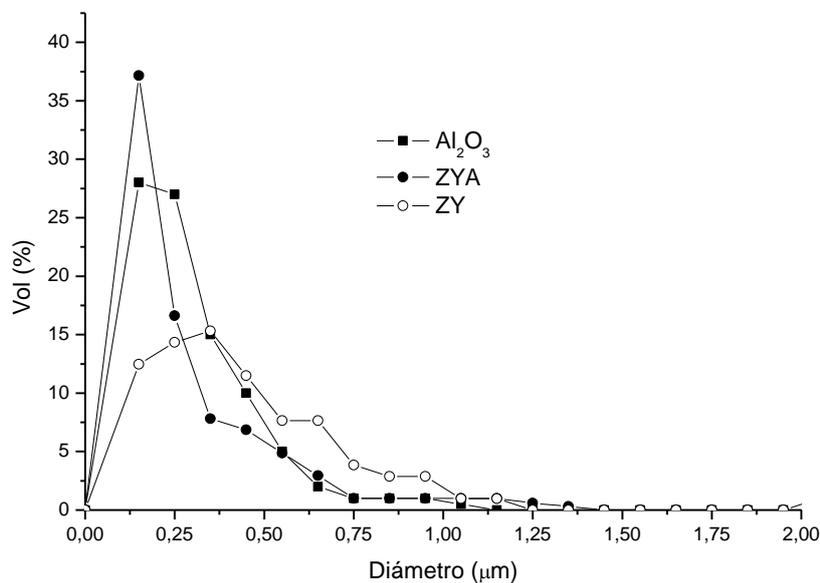


Figura 3.2: Curvas de distribución de tamaño de partícula de los distintos polvos: Al_2O_3 , ZYA, ZY.

Para el polvo ZYA se observa una distribución de tamaño de partícula más estrecha que Al_2O_3 , con un volumen mayor de partículas finas (diámetros entre 0.10 y 0.20 μm) y un volumen menor de partículas con diámetros entre 0.20 y 0.55 μm ; el diámetro de partícula más frecuente es 0.15 μm . Mientras que el polvo ZY presenta una distribución bimodal con un rango más amplio de tamaños de partícula; los diámetros de partícula más frecuentes (0.37 y 0.65 μm) son mayores que los observados para Al_2O_3 y ZYA. El polvo ZY exhibe un volumen menor de partículas finas ($< 0.40 \mu\text{m}$) y un mayor porcentaje en volumen de partículas con diámetros en el rango 0.40-1.05 μm .

La figura 3.3 presenta las curvas de distribución de tamaño de partícula del polvo de Al_2O_3 y de las mezclas 10.5ZC y 22ZC después de la molienda de atrición.

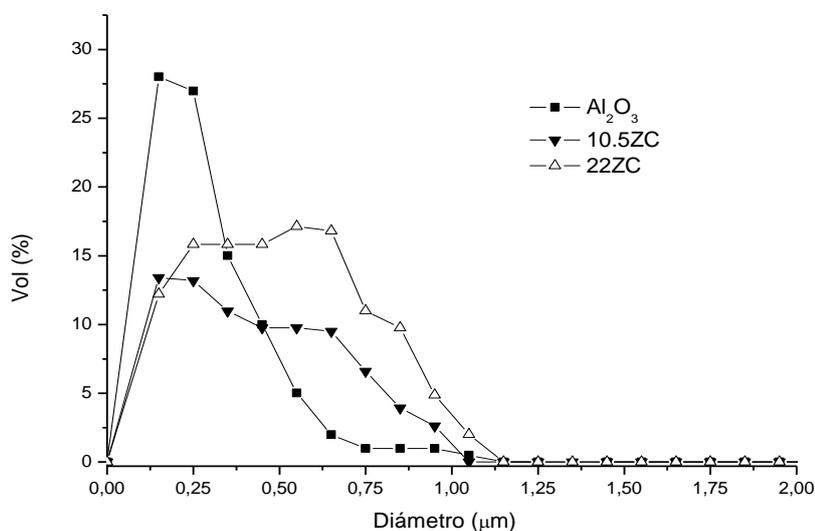


Figura 3.3: Curvas de distribución de tamaño de partícula de: Al_2O_3 , 10.5ZC y 22ZC.

Las mezclas coloidales 10.5 y 22ZC exhiben distribuciones de tamaño de partícula un poco más amplias que Al_2O_3 , con un porcentaje en volumen menor de partículas finas ($< 0,35 \mu\text{m}$) y un volumen mayor de partículas con diámetros en el rango $0,35\text{-}0,90 \mu\text{m}$. La mezcla 10.5ZC tiene su diámetro más frecuente en el mismo rango que el polvo de Al_2O_3 ($0,15\text{-}0,30 \mu\text{m}$), mientras que para el polvo 22ZC los diámetros más frecuentes son mayores y están comprendidos entre $0,40$ y $0,60 \mu\text{m}$. El rango más amplio de las distribuciones de tamaño de partícula en las mezclas coloidales se debe a la existencia de algunos agregados de partículas de Al_2O_3 , las cuales como se describirá en la siguiente sección, poseen sobre su superficie partículas finas de ZrO_2 .

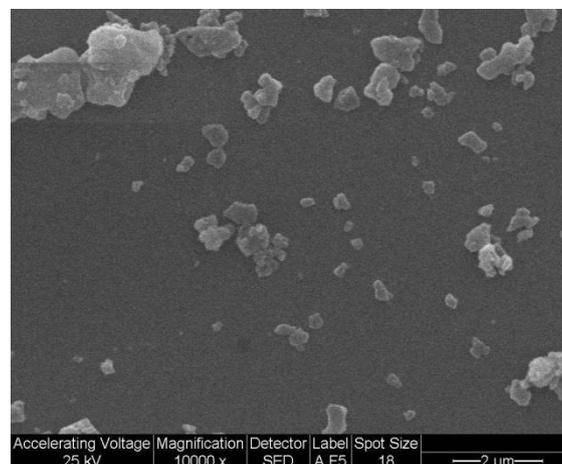
Tabla 3.3: Superficie específica de los diferentes polvos.

Polvos	Superficie Específica (m^2g^{-1})
Al_2O_3	8.74
ZYA	12.25
ZY	7.84
10.5ZC	9.7
22ZC	13

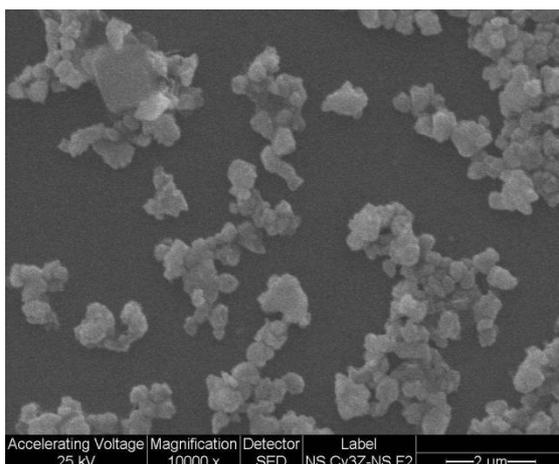
En la tabla 3.3 se presentan los valores del área superficial específica de los polvos comerciales de Al_2O_3 , ZYA, ZY y de las mezclas coloidales 10.5ZC y 22ZC. Entre los polvos de ZrO_2 comerciales el polvo ZYA posee la mayor superficie específica. En las mezclas coloidales la superficie específica se incrementa a medida que aumenta el contenido de ZrO_2 .

3.3. MICROESTRUCTURA

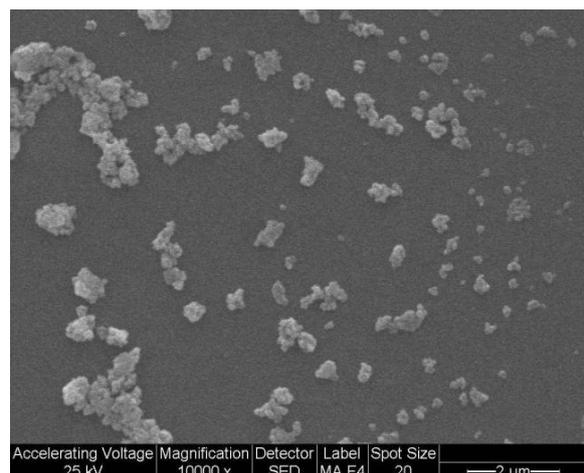
La figura 3.4 muestra las imágenes obtenidas por MEB de los polvos de Al_2O_3 , ZY y ZYA, donde se aprecian la forma y el tamaño de las partículas.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.4: Imágenes obtenidas por MEB de los diferentes polvos: (a) Al_2O_3 , (b) ZY y (c) ZYA.

La forma de las partículas de ZYA es diferente con respecto a la observada en las partículas de Al_2O_3 y ZY. Las partículas de Al_2O_3 y ZY muestran bordes lisos y redondeados mientras que las partículas del polvo ZYA presentan bordes agudos y rugosos. Estudios realizados sobre el equilibrio de fases han demostrado que la Al_2O_3 y la ZrO_2 son compatibles [Lange, 1981], es decir la Al_2O_3 presente en el polvo ZYA no forma solución sólida con la ZrO_2 debido a su baja solubilidad [Harushige, 1991]; por lo tanto se puede inferir que la alúmina se encuentra en el polvo de zirconia como una fase distinta y el polvo ZYA está constituido por partículas de zirconia con una pequeña cantidad (0.3 % p/p) de partículas finas de Al_2O_3 sobre su superficie. El tamaño más fino y la forma de las partículas de ZYA (figuras 3.2 y 3.4 (c)) son las responsables de su mayor superficie específica con respecto a la de los polvos de Al_2O_3 y ZY (tabla 3.3).

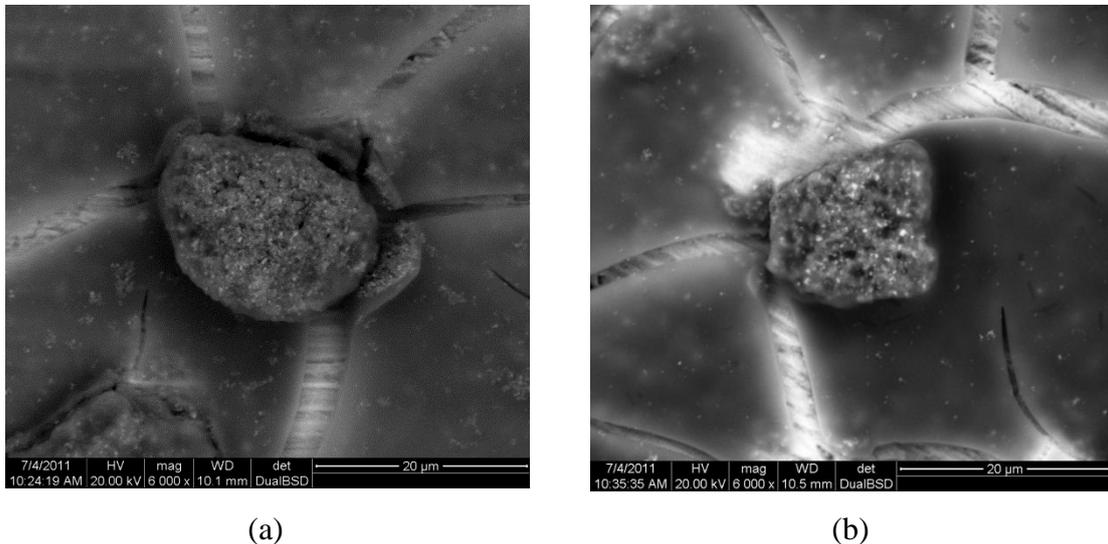


Figura 3.5: Imágenes obtenidas por MEB de las mezclas coloidales (a) 10.5ZC y (b) 22ZC antes de la molienda de atrición.

La figura 3.5 corresponde a las micrografías de las mezclas coloidales 10.5ZC y 22ZC antes de la molienda de atrición. Se observan partículas de ZrO_2 (fase brillante) muy finas distribuidas homogéneamente sobre algunas partículas de Al_2O_3 aglomeradas (fase oscura). En las micrografías, se evidencia que el método de mezclado coloidal produce partículas finas de ZrO_2 distribuidas sobre la superficie de las partículas aglomeradas de Al_2O_3 , disminuyendo la formación de agregados de ZrO_2 . Esto se logra a través de rutas coloidales, que producen un polvo compuesto por partículas de finas de zirconia firmemente ligadas a las partículas de alúmina, tal como se muestra en la figura 3.6 [Schehl, 2002] [Chevalier, 2008].

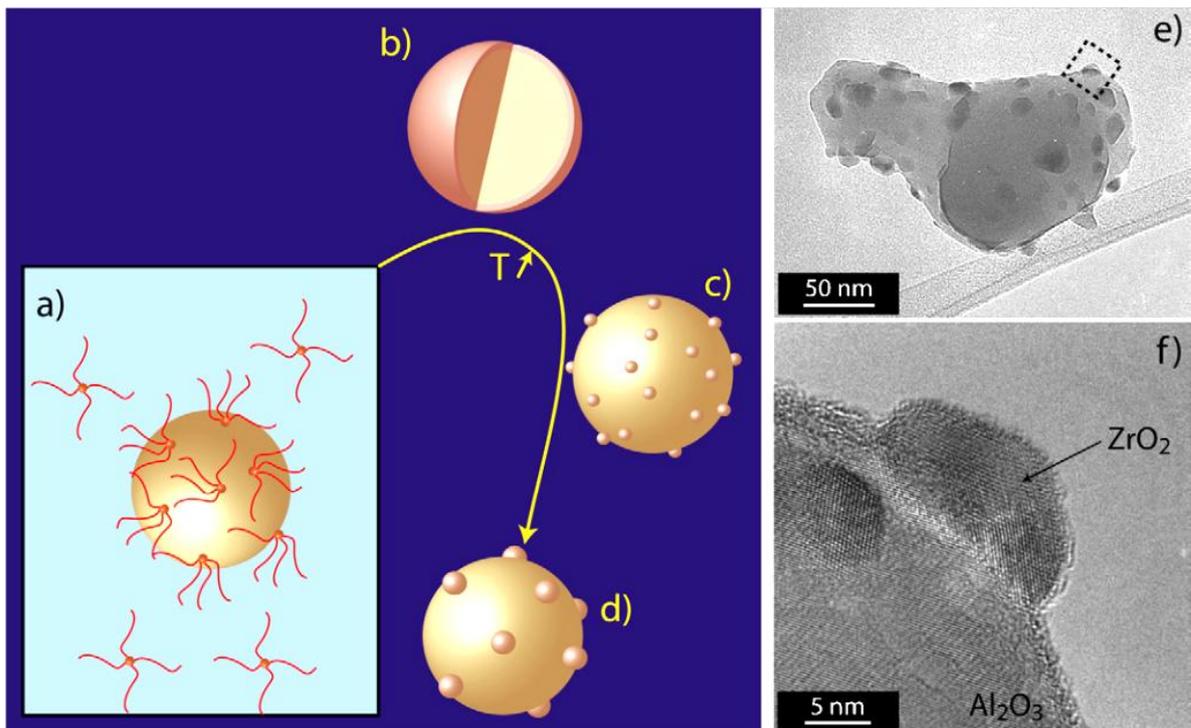


Figura 3.6: Compositos alúmina-zirconia obtenidos por ruta coloidal: (a) Polvo de alúmina y precursor de zirconia disueltos en un medio líquido; (b) Después del secado, el polvo de alúmina es cubierto por una capa del precursor de zirconia; (c y d) Durante el tratamiento térmico, la capa se descompone y las partículas de zirconia se nuclean y crecen sobre la superficie de las partículas de alúmina; (e) Imagen TEM convencional de los polvos después del tratamiento térmico, se muestran las nanopartículas de zirconia sobre la superficie de las partículas de alúmina; (f) TEM de alta resolución de una partícula de zirconia sobre la superficie de la partícula de alúmina [Chevalier, 2008].

En la figura 3.7 se muestran las micrografías de 10.5ZC y 22ZC después del tratamiento de molienda. La forma de las partículas de las mezclas A-ZC es similar a la de las partículas de Al_2O_3 (figuras 3.4 (a) y 3.7). Algunas partículas de las mezclas A-ZC poseen igual tamaño que las de Al_2O_3 mientras que otras poseen tamaños ligeramente mayores debido a la agregación de las mismas.

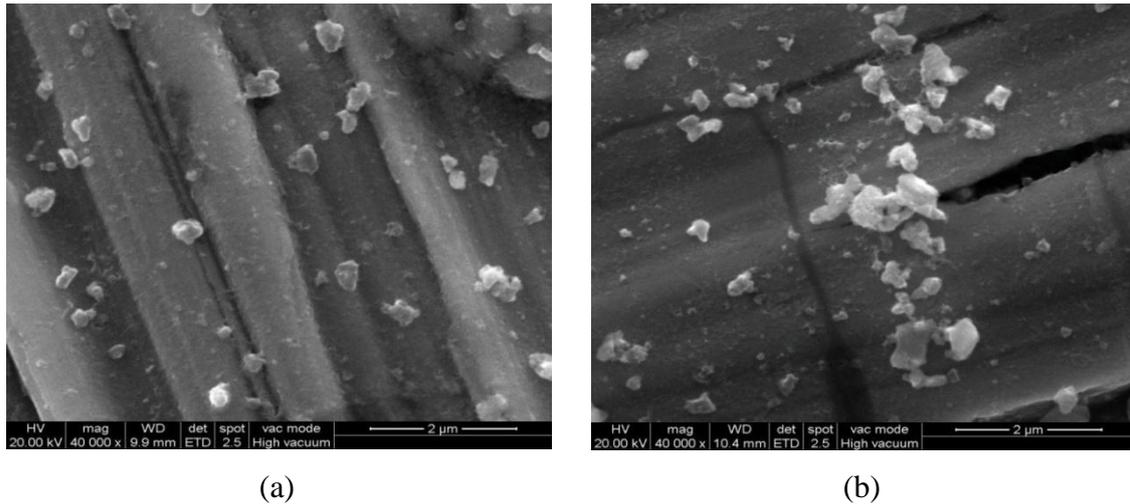
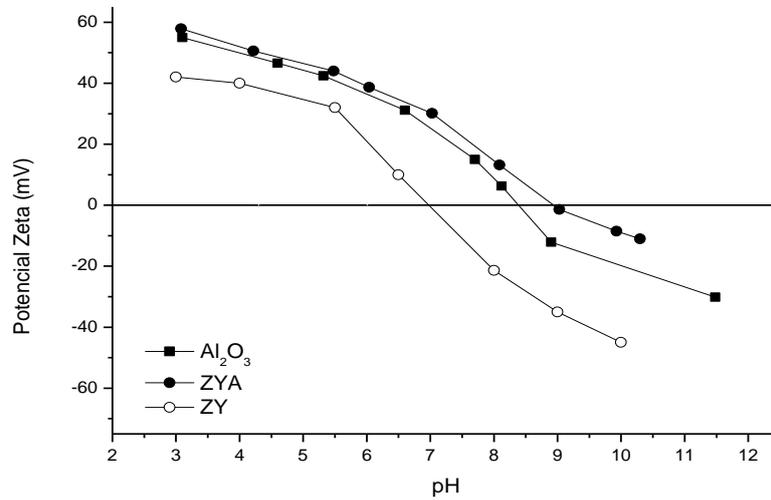


Figura 3.7: Imágenes obtenidas por MEB de las mezclas coloidales (a) 10.5ZC y (b) 22ZC después del tratamiento de molienda.

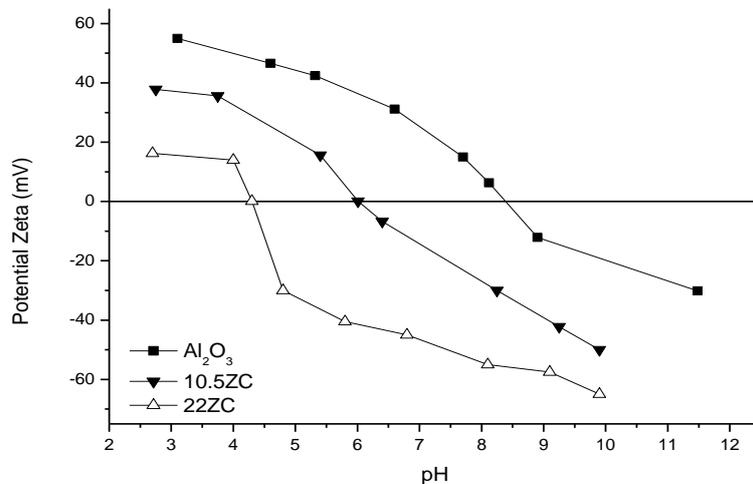
Se puede apreciar que el grado de agregación de las partículas de Al_2O_3 se incrementa con el contenido de ZrO_2 en las mezclas desde 10.5 hasta 22 %v/v. Los tamaños de partícula observados en las imágenes MEB de las mezclas A-ZC después de la molienda (fig. 3.7) coinciden con las distribuciones granulométricas presentadas en la figura 3.3. Como se observa en las curvas de distribución de tamaño de partícula de 10.5ZC y 22ZC obtenidas después de la molienda (figura 3.3), si bien un porcentaje en volumen alto de partículas de Al_2O_3 se desagregan, permanece en el polvo una fracción de partículas que no se puede desagregar por este proceso energético de molienda. Es decir, la mezcla coloidal reduce notablemente la formación de agregados de ZrO_2 generando partículas muy finas de ZrO_2 homogéneamente distribuidas sobre Al_2O_3 , sin embargo no se puede evitar la formación de algunos agregados de partículas de Al_2O_3 que no se logran desagregar durante el proceso de molienda subsiguiente.

La mayor superficie específica de las mezclas coloidales A-ZC con respecto a la de Al_2O_3 (tabla 3.3) puede atribuirse a las partículas muy finas de ZrO_2 presentes sobre Al_2O_3 que imparten cierta rugosidad a la superficie. El aumento del contenido de ZrO_2 genera un aumento importante del área superficial específica.

3.4. POTENCIAL ZETA Y DIÁMETRO DE PARTÍCULA MEDIO EN FUNCIÓN DEL pH



(a)



(b)

Figura 3.8: Curvas de potencial zeta versus pH de los distintos polvos: (a) Al₂O₃, ZYA, ZY y (b) Al₂O₃, 10.5ZC, 22ZC.

El potencial zeta es uno de los parámetros más relevantes para conocer la interacción de las partículas en suspensión y representa una manera efectiva de controlar el comportamiento del coloide puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides [Tiller, 1986] [Bleier, 1991] [Tari, 1999].

La figura 3.8 (a) muestra las curvas de potencial zeta en función del pH de los polvos de Al_2O_3 ZYA, ZY y en la figura 3.8 (b) se presentan las curvas respectivas de Al_2O_3 y de las mezclas coloidales 10.5ZC y 22ZC.

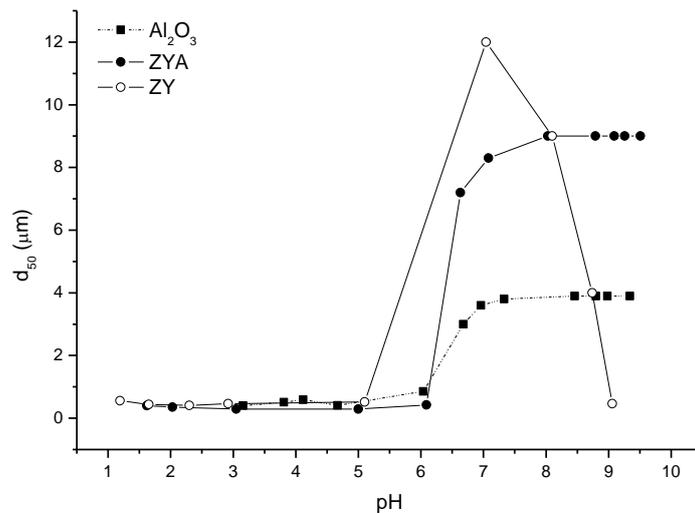
En la figura 3.8 (a) se observa que el punto isoeléctrico (PIE) de Al_2O_3 , ZYA y ZY es de 8.5, 8.9 y 7.0, respectivamente. En el punto isoeléctrico las partículas no experimentan repulsión, por lo que tenderán a agregarse, resultando inútil la preparación de una suspensión estable a ese pH. Los valores del pH_{PIE} encontrados para Al_2O_3 y ZY coinciden con aquellos reportados en la literatura para Al_2O_3 y ZrO_2 [Olhero, 2009] [Albano, 2004]. Sin embargo el polvo ZYA presenta un PIE cercano al de Al_2O_3 y más alto que aquel de ZrO_2 , de donde se puede inferir que la desviación del pH_{PIE} desde 7.0 (ZY) hasta 8.9 (ZYA) se debe a la presencia de un pequeño contenido de Al_2O_3 sobre la superficie de las partículas de ZrO_2 . Es decir, las propiedades de carga superficial de ZYA son más semejantes a aquellas de Al_2O_3 que a las de ZrO_2 .

La magnitud del potencial zeta negativo a pH 9 es -35.0, -13.0 y -0,77 mV para los polvos de ZY, Al_2O_3 y ZYA, respectivamente. Se considera que hay repulsión entre las partículas y que, en consecuencia, se evita su agregación, para valores de potencial zeta mayores que 30 mV y menores que -30 mV [Miranda, 2010]. Por lo tanto, para conseguir la mejor dispersión de los polvos a pH 9 es necesaria la adición de un dispersante aniónico que incremente la carga superficial negativa de los mismos.

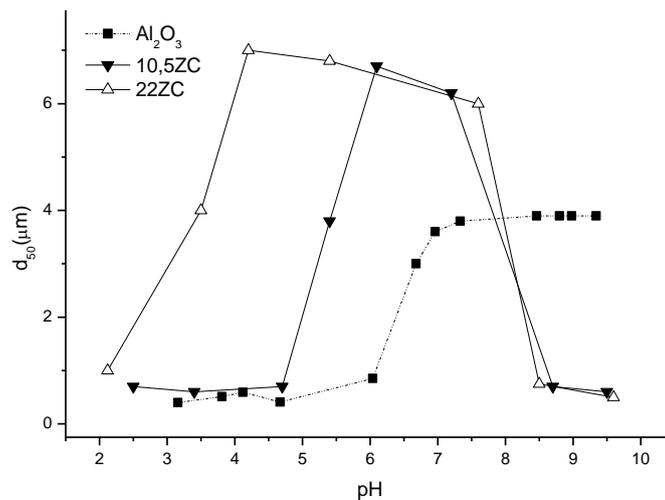
Por otra parte, en las mezclas coloidales (figura 3.8 (b)) las partículas muy finas de zirconia homogéneamente distribuidas sobre la superficie de las partículas de Al_2O_3 desvian el pH_{PIE} de Al_2O_3 desde 8.5 hasta 6.0 y 4.3 para 10.5ZC y 22ZC, respectivamente. El pH_{PIE} decrece con el incremento del contenido de ZrO_2 en las mezclas coloidales llegando para 22ZC al valor del pH_{PIE} reportado en la literatura para ZrO_2 que oscila entre 4.0 y 6.0 [Prakash, 2007] [Fengqiu, 2000] [Garrido, 2001] [Moreno, 1991]. La magnitud del potencial zeta negativo a pH 9 es de -40.0 y -57.5 mV para los polvos 10.5ZC y 22ZC, respectivamente.

La figura 3.9 (a) muestra el diámetro de partícula medio (d_{50}) en función del pH para los polvos de Al_2O_3 , ZYA y ZY. Se observa que el d_{50} de Al_2O_3 tiene los valores más bajos a pHs menores a 6.5, luego aumenta entre pH 6.5 y 7.5 para luego mantenerse constante para valores de pH superiores a 7.5. El comportamiento de d_{50} en función del pH indica

que en el rango de pH entre 3 y 6 las partículas están bien dispersas (d_{50} pequeño) debido a un aumento en la repulsión electrostática entre ellas. Los valores más altos de d_{50} a pHs superiores a 6 indican floculación de las partículas, a estos valores de pH dominan las fuerzas de atracción de Van der Waals causando así la formación de agregados de las partículas [tsetsekou, 2001]. Esta agregación sigue presentándose hasta un pH de 9.6, lo que indica que las partículas del polvo de Al_2O_3 tienen baja carga superficial negativa en esa región de pH básico.



(a)



(b)

Figura 3.9: Diámetro de partícula medio (d_{50}) en función del pH para los distintos polvos: (a) Al_2O_3 , ZYA, ZY y (b) Al_2O_3 , 10.5ZC, 22ZC.

El polvo ZYA muestra un comportamiento de dispersión similar al de Al_2O_3 , la dispersión de ZYA ocurre a valores de pH inferiores a 6.5, mientras que en el rango de pH entre 7.5 y 9.6 se observa agregación de las partículas. La dispersión acuosa del polvo ZY es similar a la del polvo ZYA hasta pH 8.1, sin embargo a valores superiores a pH 8.1 las partículas se encuentran dispersas lo que indica un aumento en la repulsión electrostática entre las partículas. El polvo ZY a diferencia de los polvos de Al_2O_3 y ZYA se puede dispersar a pH 9, demostrando que la magnitud de la carga superficial negativa de ZY a pH 9 es suficientemente alta como para impartir estabilidad a la suspensión.

La concordancia entre las curvas de d_{50} versus pH (figura 3.9) y las de potencial zeta versus pH (fig. 3.8), se puede resumir en los siguientes puntos:

- (1) Los polvos de Al_2O_3 y ZYA se pueden dispersar a pHs menores a 6.5 mientras que el polvo ZY a $\text{pH} < 5.5$, debido a sus valores altos de potencial zeta positivo.
- (2) La magnitud del potencial zeta de los polvos de Al_2O_3 y ZYA en la región de pH 7.5-9.6 no es lo suficientemente alta como para estabilizar a las suspensiones.
- (3) La mayor magnitud del potencial zeta negativo del polvo ZY a pH 9 (con respecto a los polvos de Al_2O_3 y ZYA) puede producir suspensiones dispersas.

El grado de agregación de las partículas en suspensión depende de la magnitud de la carga superficial del polvo y de la constante de Hamaker. Hamaker calculó la dependencia de la fuerza de atracción de Van der Waals (F) y la distancia de separación (D) entre dos cuerpos macroscópicos, de acuerdo a:

$$F(D) = -\frac{AR_s}{12D^2} \quad (3.1)$$

Donde, R_s es el diámetro de las partículas esféricas y A es la constante de Hamaker que depende de las propiedades de los materiales, como polarizabilidad y densidad atómica de los dos cuerpos [French, 2000]. Para una distancia de separación dada entre las partículas, la fuerza de atracción de Van der Waals es directamente proporcional a la constante de Hamaker.

A continuación se presentan los valores de las constantes de Hamaker para algunos materiales [Lewis, 2000].

Tabla 3.4: Constante de Hamaker para materiales cerámicos.

Material	Estructura Cristalina	Constante Hamaker ($\times 10^{-20}\text{J}$)	
		Vacío	Agua
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Hexagonal	15.2	3.67
BaTiO_3	Tetragonal	18	8
BeO	Hexagonal	14.5	3.35
CaCO_3	Trigonal	10.1	1.44
CdS	Hexagonal	11.4	3.4
MgAl_2O_4	Cubic	12.6	2.44
MgO	Cubic	12.1	2.21
Mica	Monoclinic	9.86	1.31
6H-SiC	Hexagonal	24.8	10.9
$\beta\text{-SiC}$	Cubic	24.6	10.7
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	Hexagonal	18.0	5.47
Si_3N_4	Amorphous	16.7	4.85
SiO_2 (quartz)	Trigonal	8.86	1.02
SiO_2	Amorphous	6.5	0.46
SrTiO_3	Cubic	14.8	4.77
TiO_2	Tetragonal	15.3	5.35
Y_2O_3	Hexagonal	13.3	3.03
ZnO	Hexagonal	9.21	1.89
ZnS	Cubic	15.2	4.8
ZnS	Hexagonal	17.2	5.74
3Y-ZrO ₂	Tetragonal	20.3	7.23

Debido a que la magnitud de la carga superficial de los polvos de Al_2O_3 , ZY y ZYA en las suspensiones floculadas (pH 7-8) es baja, la atracción más fuerte entre las partículas de ZY y ZYA con respecto a Al_2O_3 y en consecuencia el tamaño más grande de los flóculos (fig. 3.9 (a)) se puede atribuir al valor más alto de la constante de Hamaker en agua para 3Y-ZrO₂ que es aproximadamente el doble que para Al_2O_3 (tabla 3.4).

La figura 3.9 (b) muestra el diámetro de partícula medio (d_{50}) en función del pH para los polvos de Al_2O_3 , 10.5ZC y 22ZC. Donde se puede observar que el polvo 10.5ZC se dispersa a valores de pH menores a 5, la agregación de las partículas se produce en el rango de pH entre 6 y 7.2 y luego se redispersan a $\text{pH} > 7.2$. Para el polvo 22ZC se encuentra una fuerte floculación a pH 4 ocasionando agregación de las partículas, dicha agregación permanece hasta un valor de pH de 7.5. Comparando la curva de potencial zeta del polvo 22ZC (fig. 3.8 (b)) con el comportamiento del d_{50} en función del pH (fig. 3.9 (b)), no se encuentra concordancia entre ambas curvas, puesto que el potencial zeta negativo a pH entre 7 y 7.5 es lo suficientemente alto como para estabilizar la suspensión, sin embargo en este rango de pH las partículas de 22ZC se encuentran agregadas. Este comportamiento también fue encontrado por Fengqiu, [Fengqiu, 2000] quien estudió las propiedades de dispersión de las suspensiones de nano-zirconia. Él explicó que bajo condiciones ligeramente básicas los OH^- adsorbidos sobre los pocos sitios positivos de la superficie de las partículas de nano-zirconia podrían formar enlaces puente de hidrógeno con un sitio negativo de otra partícula. Por lo tanto, los enlaces puente de hidrógeno entre las partículas de 22ZC pueden ser responsables de la agregación de las partículas a pH 7-7.5. A pH mayor a 8 los sitios positivos sobre las partículas 22ZC decrecen considerablemente y en consecuencia la adsorción de OH^- , esto hace que no se puedan establecer enlaces puente de hidrógeno entre las partículas y las mismas se encuentran dispersas.

3.5. CONCLUSIONES PARCIALES

- Los polvos comerciales ZYA y ZY consisten en mezclas de las dos fases de ZrO_2 con diferentes contenidos relativos de fase monoclinica y tetragonal. Los contenidos de ZrO_2 obtenidos experimentalmente en las mezclas A-ZC son muy cercanos a los teóricos y presentan las fases monoclinica y tetragonal de ZrO_2 .
- El polvo de Al_2O_3 posee una distribución unimodal con un diámetro de partícula más frecuente en el rango de 0.15 a 0.3 μm . La distribución de tamaño de partícula de ZYA es más estrecha que la de Al_2O_3 , con un diámetro de partícula más frecuente de 0.15 μm . Mientras que el polvo ZY presenta una distribución bimodal con diámetros de partícula más frecuentes (0.37 y 0.65 μm) mayores que los observados para Al_2O_3 y ZYA.

- Entre los distintos polvos de ZrO_2 comerciales, el polvo ZYA presenta la mayor superficie específica debido al tamaño más fino y a la forma de sus partículas.
- El método de mezclado coloidal produce partículas de ZrO_2 finas distribuidas homogéneamente sobre las partículas de Al_2O_3 , disminuyendo la formación de agregados de ZrO_2 ; sin embargo conduce a la formación de algunos agregados de partículas de Al_2O_3 .
- El grado de agregación de las partículas de Al_2O_3 en las mezclas A-ZC se incrementa con el aumento del contenido de ZrO_2 .
- Las curvas de potencial zeta y de d_{50} versus pH indican que: (a) la magnitud del potencial zeta de los polvos de Al_2O_3 y ZYA en la región de pH 7.5-9.6 no es lo suficientemente alta como para estabilizar a las suspensiones; (b) la mayor magnitud del potencial zeta negativo del polvo ZY a pH 9 (con respecto a los polvos de Al_2O_3 y ZYA) puede producir suspensiones dispersas.
- En las mezclas coloidales el pH_{PIE} decrece con el incremento del contenido de ZrO_2 llegando para 22ZC a un valor de pH_{PIE} cercano al de ZrO_2 .
- La magnitud del potencial zeta negativo de los distintos polvos a pH 9 decrece en el siguiente orden: 22ZC (-57.5mV), 10.5ZC (-40 mV), ZY (-35 mV), Al_2O_3 (-13 mV) y ZYA (-0,77 mV).

3.6. BIBIOGRAFIA

- Albano, 2004 Albano M. P, Garrido L. B. Improvement in the colloidal processing of concentrated silicon nitride slips with ammonium polyacrylate by an yttria-alumina surface coating. *Colloids and Surfaces A* 248. 1-8. (2004)
- Bleier, 1991 Bleier A. and Westmoreland C.G. Effects of pH and Particle Size on the Processing of and the Development of Microstructure in Alumina-Zirconia Composites. *J. Am Ceram. Soc.* 74 [12] 3100-11 (1991)
- Chevalier, 2008 Chevalier and Gremillard. Ceramics for medical applications: A picture dor the next 20 years. *J of Eur Ceram. Soc.* 29, 1245-1255. (2009)

- Fengqiu, 2000 Fengqiu T, Xiaoxian H, Yufing Z. and Jingkun G. Effect of dispersant on surface chemical properties of nano-zirconia suspensions. *Ceramics International* 26. 93-97. (2000)
- French, 2000 French R. H. Origins and Applications of London Dispersion Forces and Hamaker Constants in Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [9] 2117–46 (2000)
- Garrido, 2001 Garrido L, Aglietti E. Effect of Rheological Properties of Zircon-Alumina Suspensions on Density of Green Casts. *Mat. Res.* vol.4 no.4 São Carlos Oct. 2001
- Harushige, 1991 Harushige T, Nozato R and Hamamoto M. Effect of alumina on the tetragonal-to-monoclinic phase transformation in Zirconia-3 mol% Ytria. Volume 74, Issue 2, pages 440- 443, February 1991
- Lange, 1981 Lange F. F, Green D.J. Effect of inclusion size on the retention of tetragonal ZrO₂ :theory and experiments. *Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia* 3. 222-223. (1981)
- Lewis, 2000 Lewis J. A. Colloidal Processing of Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [10] 2341–59 (2000)
- Miranda, 2010 Miranda Fernández M. Materiales Compuestos Nanoestructurados Biocompatibles Con Matriz de Hidroxiapatito. Tesis Doctoral. Universidad De Oviedo. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Diciembre de 2010
- Moreno, 1991 Moreno R, Moya J.S, Requena J. Slip casting of zircon by using an organic surfactant. *Ceramics International*. v 17, n1 p 37. (1991)
- Olhero, 2009 Olhero S, Ganesh I, Torres P, Alves F, Ferreira J. M. F. Aqueous colloidal processing of ZTA composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (1) 9-16. (2009)
- Prakash, 2007 Prakash Rao S, Tripathy S. S. and Raichur A. M. Dispersion studies of sub-micron zirconia using Dolapix CE 64. *Colloids and Surfaces A* 302. 553-558. (2007)

- Rietveld, 1969 Rietveld H. M., A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*. 2, pp. 65-71. (1969)
- Rodríguez, 1990 Rodriguez-Caravajal “FULLPROF, a Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis”, Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of XV Congress of the IUCr, Toulouse, France, (1990) pp. 127
- Schehl, 2002 Schehl M, Diaz and Torrecillas. Alumina Nano-composites from powder-alcoxide mixtures. *Acta Mater* 50, 1125-1139. (2002)
- Tari, 1999 Tari G, Ferreira M.F, Fonseca A.T. Influence of Particle size distribution on drying-shrinkage Behaviour of AluminaSlip Cast Bodies. *Ceramics International*. 25. 577-580 (1999)
- Tiller, 1986 Tiller F. M. and Tsai C. Theory of Filtration of Ceramics: I, Slip Casting. *J. Am. Ceram. SOC.*, 69 [12] 882-87 (1986)
- Tsetsekou, 2001 Tsetsekou A, Agrafiotis C, Milias A. Optimization of the rheological properties of Alumina slurries for ceramic processing application. *J Euro Ceram Soc*. Vol 21 [3] p 363. (2001)

CAPITULO 4

PROCESAMIENTO COLOIDAL

El método de colado en moldes de yeso es una técnica de procesamiento coloidal que permite lograr cuerpos en verde y sinterizados con alta densidad y buena homogeneidad microestructural. Además es posible producir formas complejas, reduciendo las operaciones de maquinado posteriores a la sinterización y por lo tanto los costos de producción.

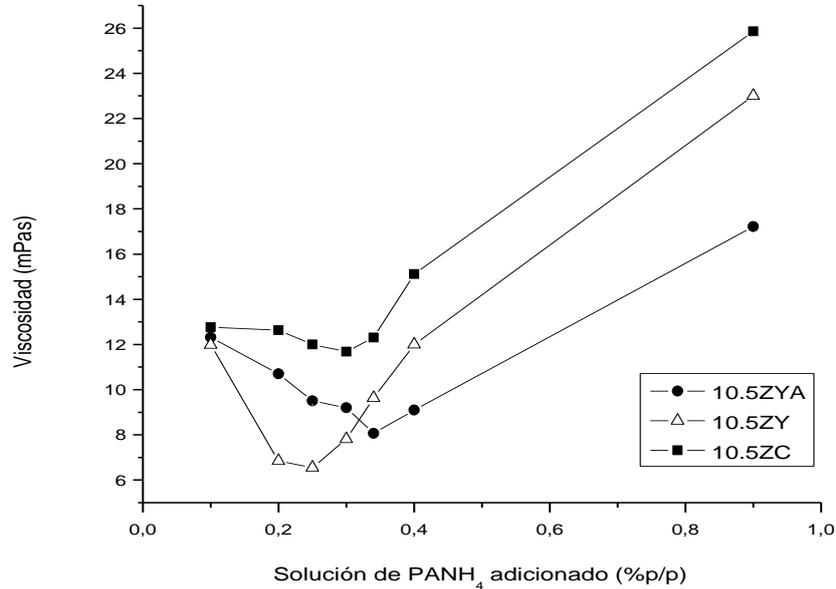
El primer paso en el método de colada consiste en la preparación de suspensiones acuosas estables, es decir con un estado de dispersión óptimo entre las partículas. Las condiciones de dispersión óptimas se pueden lograr mediante la adición de dispersantes aniónicos tal como poliacrilato de amonio (PANH_4). El PANH_4 es un polielectrolito que se adsorbe en la interfase sólido-líquido e imparte fuerzas repulsivas entre las partículas, por efectos electrostáticos y estéricos, manteniendo a las partículas dispersas en la suspensión [Guldborg, 1988].

En este capítulo, se optimiza la concentración de PANH_4 para producir suspensiones acuosas concentradas de Al_2O_3 y Al_2O_3 - ZrO_2 con valores bajos de viscosidad que faciliten su consolidación. Luego se estudia la influencia del contenido de zirconia y de la concentración de sólidos en las propiedades reológicas de las distintas suspensiones acuosas concentradas. Se interpreta el comportamiento reológico de las suspensiones en términos de la magnitud del potencial zeta negativo y del tamaño y forma de las partículas. Por último se correlaciona el grado de dispersión de las suspensiones con la densidad en verde de los diferentes compositos Al_2O_3 - ZrO_2 .

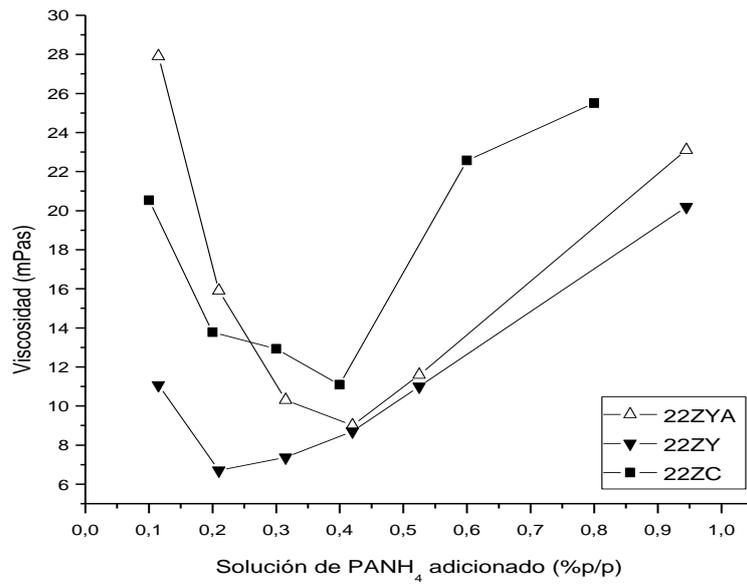
4.1. CONCENTRACIÓN DE PANH₄ ÓPTIMA

Mediante las curvas de viscosidad en función de la cantidad de solución de PANH₄ adicionada se determina la concentración de PANH₄ óptima, es decir, aquella que produce suspensiones con los valores más bajos de viscosidad a un valor de pH seleccionado.

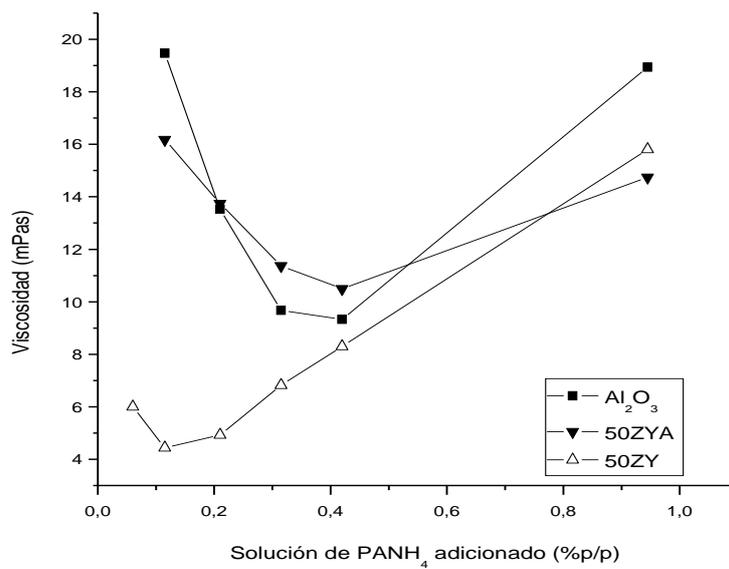
Se determina la viscosidad (μ) de suspensiones 35 % v/v a una velocidad de corte (γ) de 542 s⁻¹, en función de la cantidad de solución de PANH₄ adicionado a pH 9 para Al₂O₃ y las distintas formulaciones Al₂O₃-ZrO₂. En las figuras 4.1 (a), (b) y (c) se grafican las curvas de viscosidad versus la cantidad de solución de PANH₄ adicionado a pH 9 para las distintas composiciones con 10.5, 22 y 50 % v/v ZrO₂, respectivamente. Las curvas muestran las diferencias en los valores de viscosidad medidos para todas las composiciones en el rango de concentraciones de PANH₄ de 0.1 a 0.9 % p/p.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.1: Viscosidad de suspensiones 35% v/v versus la cantidad de solución de PANH₄ adicionado a pH 9 para: (a) 10.5ZYA, 10.5ZY, 10.5ZC; (b) 22ZYA, 22ZY, 22ZC y (c) Al₂O₃, 50ZYA, 50ZY.

La disociación del poliacrilato de amonio (RCOONH_4) de acuerdo a la siguiente reacción:



comienza a $\text{pH} > 3.5$, a valores de $\text{pH} \geq 8.5$ la fracción del polielectrolito disociado se aproxima a 1, lo que significa un desplazamiento del equilibrio de la reacción (4.1) hacia la derecha predominando la especie RCOO^- con carga negativa. Al valor de pH estudiado ($\text{pH}=9$) los grupos RCOO^- del defloculante se adsorben en los sitios positivos de la superficie del polvo incrementando su carga superficial negativa. En general cuando el comportamiento de adsorción no es de alta afinidad (se produce cuando tanto las partículas como el polímero remanente en solución están cargados negativamente) como en el presente estudio a $\text{pH} 9$, se observa que la cantidad de PANH_4 adsorbida se incrementa con el contenido de solución de PANH_4 adicionado hasta alcanzar un límite de saturación de adsorción que corresponde a la máxima cantidad de polímero adsorbido [CesaranoIII, 1988] [Bergnstrom, 1992]. Para esta concentración máxima de PANH_4 adsorbida o concentración óptima, la suspensión se estabiliza y presenta el valor de viscosidad mínimo.

La adsorción del polielectrolito cargado negativamente aumenta la carga superficial negativa de los polvos y en consecuencia la repulsión electrostática entre las partículas. Además, a $\text{pH} 9$ la repulsión electrostática entre los grupos carboxilato cargados negativamente impide la acumulación de grupos en la superficie y hace que los mismos adopten una configuración del polímero adsorbido extendida hacia la solución que favorece la repulsión estérica entre las partículas. Por lo tanto el polímero adsorbido proporciona una contribución electrostática y estérica, denominada electrostérica, a la estabilización de la suspensión [Lewis, 2000]. La contribución electrostérica producida por el polímero adsorbido a $\text{pH} 9$ es la responsable de los valores mínimos de viscosidad.

Cuando las concentraciones de PANH_4 son más bajas que el valor óptimo las suspensiones están floculadas, la adsorción incompleta del polielectrolito disminuye la repulsión electrostática entre las partículas provocando que las mismas se aproximen entre sí, dando lugar a valores altos de viscosidad [Garrido, 2001]. Al adicionar cantidades de PANH_4 mayores que el valor óptimo las suspensiones se transforman en

débilmente floculadas debido al exceso de polímero en la suspensión [Tsetsekou, 2001]. La presencia del polímero libre o no adsorbido en la solución aumenta la fuerza iónica de la misma y comprime la doble capa eléctrica [Bergström, 2000] [Albano, 2001], reduciendo la repulsión electrostática entre las partículas y en consecuencia incrementando los valores de viscosidad de las suspensiones [Garrido, 2001].

Tabla 4.1: Concentración óptima de PANH₄ y viscosidad mínima a pH 9 para las distintas suspensiones 35% v/v.

Suspensiones	Concentración óptima de NH ₄ PA (% p/p)	Viscosidad (m.Pa.s) a $\gamma=542 \text{ s}^{-1}$
Al ₂ O ₃	0.40	9.7
10.5ZYA	0.34	8.1
10.5ZY	0.25	6.6
10.5ZC	0.30	11.0
22ZYA	0.40	9.0
22ZY	0.21	6.7
22ZC	0.40	11.7
50ZYA	0.42	12.5
50ZY	0.11	4.0

En la tabla 4.1 se presentan la concentración óptima de PANH₄ y la viscosidad mínima (valores extraídos de las curvas de la figura 4.1) para las suspensiones 35% v/v preparadas con las distintas composiciones. El valor óptimo de concentración de PANH₄ para las suspensiones de Al₂O₃ es 0.40 % p/p, mientras que en las mezclas Al₂O₃-ZrO₂ la concentración óptima disminuye de 0.34 a 0.25; 0.4 a 0.21 y 0.42 a 0.11 % p/p, al sustituir 10.5, 22 y 50 % v/v de ZYA por ZY en las mezclas, respectivamente. El valor mayor de potencial zeta negativo del polvo ZY a pH 9 (capítulo 3, figura 3.8) produce suspensiones más estables con menor cantidad de dispersante adsorbido. En las mezclas A-ZC, los valores de concentraciones de PANH₄ que producen la viscosidad mínima de las suspensiones 10.5ZC y 22ZC son 0.3 y 0.4 % p/p, respectivamente. Si se compara la viscosidad de las distintas mezclas (convencionales y coloidal) con la misma composición, se observa que las suspensiones preparadas con ZC presentan los valores

más altos de viscosidad, mientras que los valores más bajos se obtienen al emplear el polvo ZY.

4.2. ADSORCIÓN DE PANH₄: INFLUENCIA DEL LA CONCENTRACIÓN DE ZrO₂ Y DEL TIPO DE MEZCLA.

En esta sección se estudia la variación en la adsorción de PANH₄ para las suspensiones preparadas a pH 9 con distinto contenido y naturaleza de ZrO₂. El comportamiento de adsorción de las mezclas de Al₂O₃-ZrO₂ a pH 9 no es del tipo de "alta afinidad", la repulsión electrostática entre la superficie negativa de las partículas (capítulo 3, figura 3.8) y el polímero cargado negativamente en solución (ecuación 4.1) imparte una barrera que limita la adsorción a cantidades bajas de polielectrolito. Sin embargo, el hecho de que la adsorción ocurre bajo estas condiciones, indica que hay una interacción superficial "específica" o "química" que supera a las fuerzas electrostáticas repulsivas [Bergstrom, 2000]. Estudios previos sobre alúmina [Lange, 1981] y nitruro de silicio [Albano, 2004], también encontraron una adsorción detectable del polielectrolito aniónico cuando tanto el polielectrolito como la superficie de las partículas tenían cargas del mismo signo.

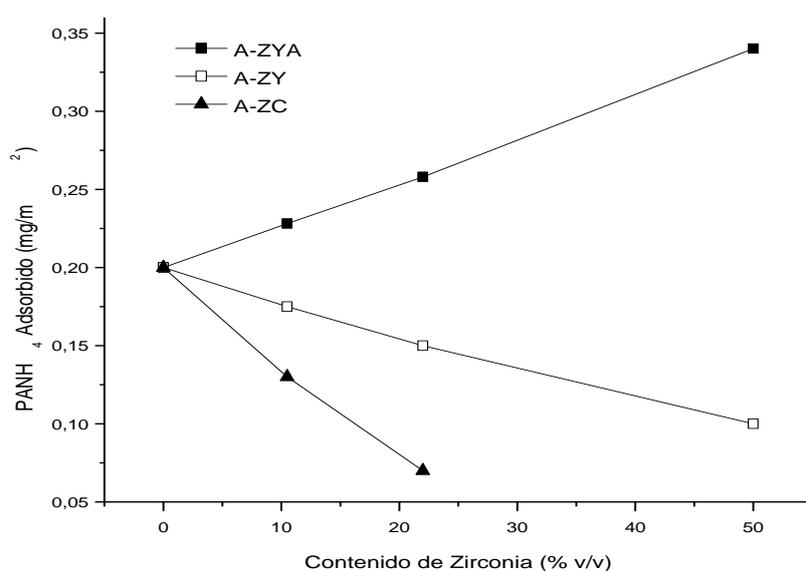


Figura 4.2: PANH₄ adsorbido para suspensiones 35 % v/v con la concentración óptima de solución de PANH₄ a pH 9 en función del contenido de zirconia.

La figura 4.2 muestra la cantidad de PANH_4 adsorbido para suspensiones 35% v/v con la concentración óptima de solución de PANH_4 a pH 9 en función del contenido de zirconia. Para la mezcla A-ZYA la adsorción del polielectrolito se incrementa de 0.20 a 0.33 mg/m^2 al aumentar el contenido de ZYA desde 0 hasta 50 % v/v. Como se demostró previamente en las curvas de potencial zeta (Capítulo 3, figura 3.8), la sustitución de Al_2O_3 por ZYA reduce la magnitud del potencial zeta negativo a pH 9, lo que provoca una disminución en la repulsión electrostática entre los polvos cargados negativamente y el polímero aniónico, dando lugar a una mayor adsorción de PANH_4 .

Por el contrario en las mezclas A-ZY, la adsorción del polímero disminuye con el aumento del contenido de ZY; este comportamiento puede atribuirse al incremento en la magnitud del potencial zeta negativo al sustituir Al_2O_3 por ZY (sección 3, figura 3.8), generando una repulsión mayor entre las partículas y el polímero, que reduce la adsorción.

La adsorción del PANH_4 sobre las mezclas A-ZC disminuye con el aumento del contenido de ZC, sin embargo los valores de adsorción son más bajos con respecto a las mezclas convencionales (A-ZYA y A-ZY) debido a los valores mayores de potencial zeta negativo de las mezclas A-ZC a pH 9 (sección 3, figura 3.8) que inhiben la adsorción del polielectrolito.

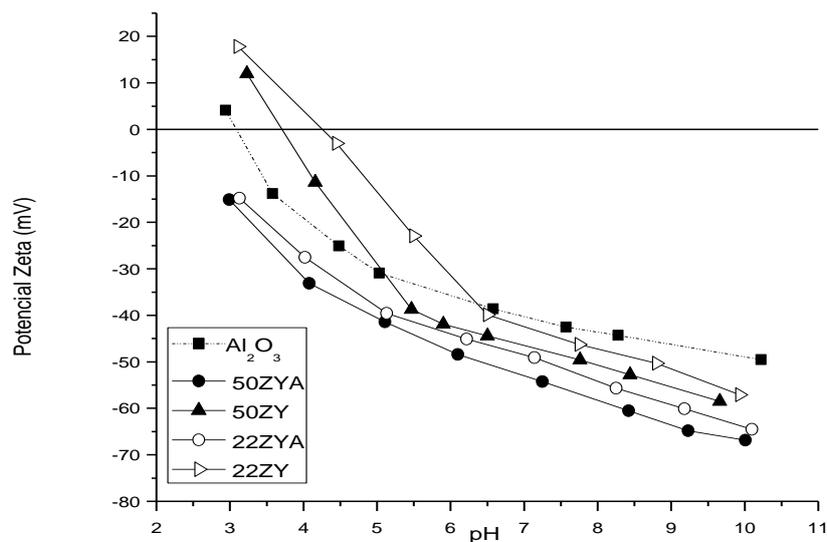
Para las composiciones con el mismo contenido de ZrO_2 , la adsorción de PANH_4 es mayor para las mezclas con ZYA comparada con las de ZY y ZC; como se observa en la figura 4.2 esta diferencia en adsorción tiende a ser más pronunciado con el aumento del contenido de ZrO_2 ; es decir, la naturaleza y el contenido de ZrO_2 regulan la magnitud de la carga superficial negativa de los polvos y en consecuencia el comportamiento de adsorción.

4.3. EFECTO DE LA ADSORCIÓN DE PANH_4 EN EL POTENCIAL ZETA DE LAS DISTINTAS SUSPENSIONES

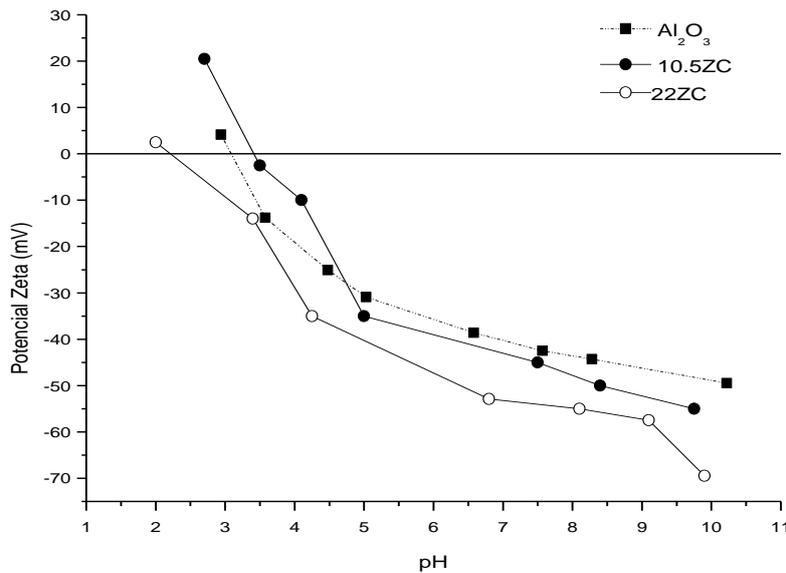
Las curvas de potencial zeta versus pH de las distintas suspensiones con PANH_4 , permite analizar la magnitud de la carga superficial que adquieren los distintos polvos luego de la adsorción del polielectrolito [Rojas, 1998]. La figura 4.3 (a) muestra las curvas de potencial zeta versus pH para Al_2O_3 y las mezclas 22ZYA, 22ZY, 50ZYA,

50ZY con la concentración óptima de solución de PANH₄ adicionada para cada suspensión; en la figura 4.3 (b) se representan las curvas correspondientes para Al₂O₃ y las mezclas 10.5ZC y 22ZC.

En la figura 4.3 (a) se observa que la adsorción de PANH₄ desvía el pH_{PIE} de Al₂O₃ desde pH 8.50 (capítulo 3, figura 3.8) hasta 3.10, el pH_{PIE} de las mezclas 22ZY y 50ZY presenta valores de 4.25 y 3.80, respectivamente; mientras que en las mezclas 22ZYA y 50ZYA el pH_{PIE} se encuentra por debajo de 3.00. La fuerte adsorción del polielectrolito sobre las mezclas 22ZYA y 50ZYA (figura 4.2) resulta en un incremento en la magnitud del potencial zeta negativo en el rango de pH de 3.25 a 10.10. El valor del pH_{PIE} más alto de las mezclas 22ZY y 50ZY con respecto a Al₂O₃, 22ZYA y 50ZYA es una consecuencia de la menor adsorción del polielectrolito (figura 4.2). Cuando la concentración de ZYA en las mezclas aumenta de 0 a 50 % v/v, la magnitud del potencial zeta negativo a pH 9 se incrementa desde -45.0 a -63.2 mV, respectivamente, comportamiento que resulta del aumento en la adsorción del polielectrolito (figura 4.2). Se observa un incremento menor en la magnitud del potencial zeta a pH 9 cuando la concentración de ZY en las mezclas se incrementa desde 0 (potencial zeta = -45.0 mV) hasta 50 % v/v (potencial zeta = -56.0 mV), que concuerda con la adsorción más baja de PANH₄ (figura 4.2).



(a)



(b)

Figura 4.3: Curvas de potencial zeta versus pH para diferentes suspensiones con la concentración óptima de solución de PANH₄ adicionada: (a) Al₂O₃, 22ZYA, 22ZY, 50ZYA, 50ZY y (b) Al₂O₃, 10.5ZC, 22ZC.

El pH_{PIE} de las mezclas 10.5ZC y 22ZC toma valores de 3.40 y 2.20, respectivamente. La adsorción significativamente más baja de los polvos ZC con respecto a Al₂O₃ (figura 4.2) produce un menor desplazamiento de sus valores de pH_{PIE} (sin PANH₄, capítulo 3, figura 3.8). Para las suspensiones de 22ZC, se encuentran valores similares del potencial zeta negativo a pH alcalino con y sin PANH₄ (capítulo 3, figura 3.8 (b) y figura 4.3 (b)), como consecuencia de la muy baja adsorción del polielectrolito (figura 4.2). El valor del potencial zeta a pH 9 para Al₂O₃ y las mezclas 10.5ZC y 22ZC con la concentración óptima de solución de PANH₄ adicionada es de -45.5, -52.5 y -57.5 mV, respectivamente (figura 4.3 (b)). La alta adsorción del polielectrolito cargado negativamente sobre las partículas de Al₂O₃ produce un aumento en su carga superficial negativa a pH 9. Por el contrario para los polvos ZC, teniendo en cuenta la muy baja adsorción de PANH₄ (figura 4.2) se puede considerar que la principal contribución a su carga superficial negativa con PANH₄ (figura 4.3 (b)) la aporta el valor alto del potencial zeta negativo de los polvos (sin PANH₄) a pH 9 (sección 3, figura 3.8 (b)).

Sin embargo si se comparan entre si las mezclas A-ZY, A-ZYA y A-ZC, se puede apreciar que los valores del potencial zeta a pH 9 de las suspensiones con la concentración óptima de PANH_4 para las mezclas con las distintas composiciones, son suficientemente altos como para impartir estabilidad a las mismas. Es decir, dichas suspensiones se estabilizan debido al predominio de las fuerzas de interacción repulsivas entre las partículas. La adsorción del polielectrolito cargado negativamente proporciona una contribución electrostática a la estabilización al aumentar la carga superficial negativa de los polvos; además, a pH 9 la repulsión electrostática entre los grupos carboxilatos cargados negativamente impide la acumulación de los mismos en la superficie de las partículas y el polielectrolito se adsorbe en una configuración extendida hacia la solución que conduce a interacciones estéricas de largo alcance del PANH_4 en la interfase sólido-líquido (contribución estérica) [Liu, 1996]. De esta manera, la repulsión electroestérica entre las partículas con PANH_4 adsorbido estabiliza a las suspensiones generando los valores mínimos de viscosidad (tabla 4.1).

4.4. PROPIEDADES REOLÓGICAS DE LAS SUSPENSIONES: INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE ZIRCONIA Y DE LA CONCENTRACIÓN DE SÓLIDOS.

En la figura 4.4 se presentan las curvas de flujo de viscosidad en función de la velocidad de deformación para distintas suspensiones 35 % v/v con la concentración óptima de PANH_4 . Todas las suspensiones muestran un comportamiento pseudoplástico donde la viscosidad decrece al aumentar el gradiente de velocidad de deformación, lo que indica una ruptura o reorganización continua de la estructura que se refleja en una menor resistencia al flujo [Gutiérrez, 2000].

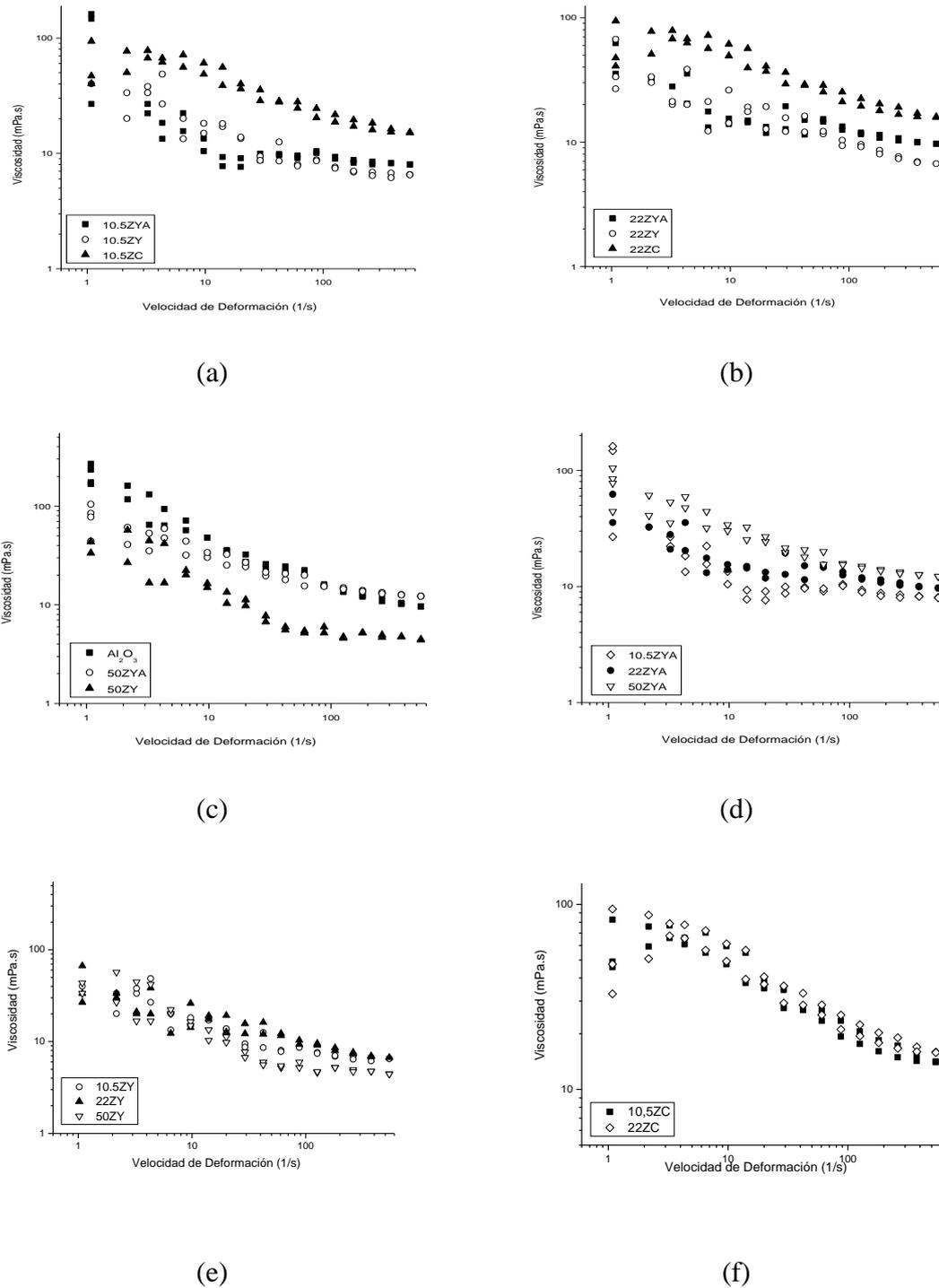


Figura 4.4: Curvas de viscosidad versus velocidad de deformación para distintas suspensiones 35 % v/v con la concentración óptima de PANH_4 : (a) 10.5ZYA, 10.5ZY, 10.5ZC; (b) 22ZYA, 22ZY, 22ZC; (c) Al_2O_3 , 50ZYA, 50ZY; (d) 10.5ZYA, 22ZYA, 50ZYA; (e) 10.5ZY, 22ZY, 50ZY y (f) 10.5ZC, 22ZC.

El análisis de las curvas de flujo de las suspensiones con diferentes composiciones indica que en las mezclas con 10.5 y 22 % v/v ZrO₂ la viscosidad (a velocidades de deformación altas $\geq 100 \text{ s}^{-1}$) sigue el siguiente orden $ZC > ZYA > ZY$ (figs. 4.4 (a) y (b)) y en las mezclas con 50 % v/v ZrO₂ la viscosidad es mayor para ZYA con respecto a ZY (fig. 4.4 (c)). El aumento del contenido de ZYA desde 10.5 hasta 50 % v/v incrementa la viscosidad de la suspensión (fig. 4.4 (d)); por el contrario, el incremento de la concentración de ZY disminuye la viscosidad de la misma (fig. 4.4 (e)). La viscosidad tiende a incrementarse al aumentar el contenido de ZC desde 10.5 hasta 22 % v/v.

Las curvas de flujo se ajustan satisfactoriamente al modelo de Casson ($R=0,99$), cuya ecuación es (capítulo 1, tabla 1.7) [Moreno, 2000] [Garrido, 2001].:

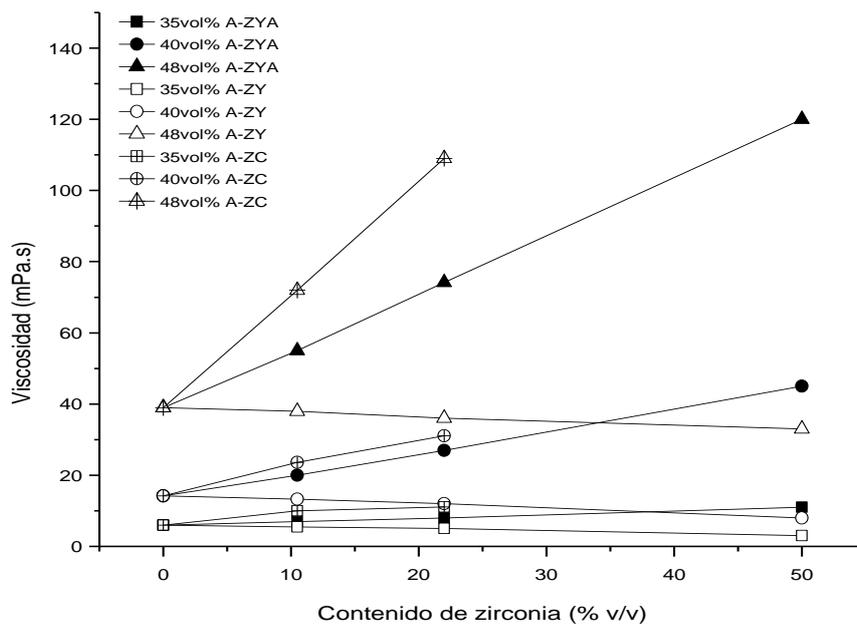
$$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + (\eta_p \gamma)^{1/2} \quad (4.2)$$

donde τ es el esfuerzo de corte, τ_0 el valor de fluencia, γ la velocidad de corte y η_p representa la viscosidad límite en el rango de velocidades de corte altas. Tal como se explica en el capítulo 1, los parámetros reológicos τ_0 y η_p se pueden calcular a partir de la ordenada al origen y la pendiente, respectivamente, del gráfico de $\tau^{1/2}$ versus $\gamma^{1/2}$.

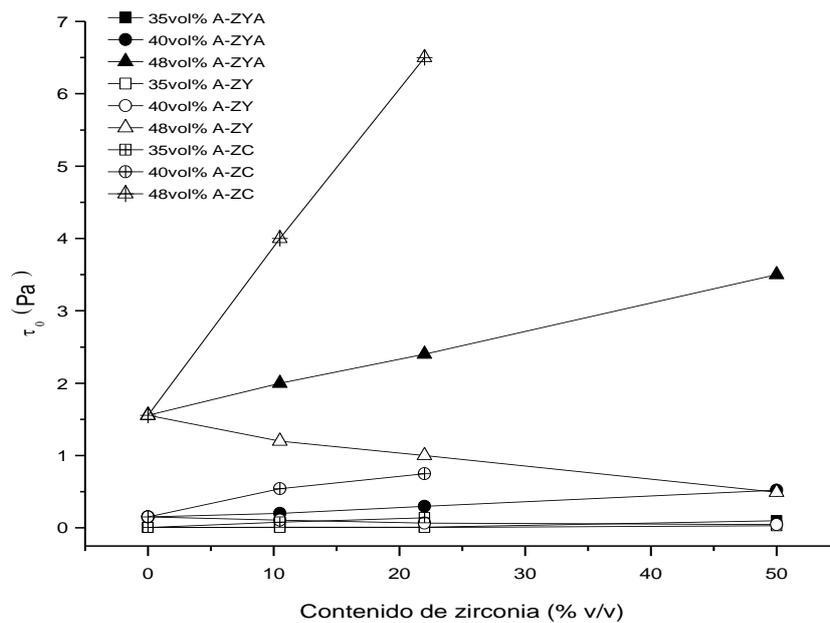
Las partículas en una suspensión floculada forman grupos de flóculos debido a las fuerzas de atracción de Van der Waals entre las partículas. Estas partículas agregadas ofrecen resistencia al flujo de la suspensión e incrementan el valor de fluencia τ_0 [Guldberg, 1988]. Por lo tanto el valor de τ_0 del modelo de Casson se puede utilizar como un parámetro que indica el grado de agregación entre las partículas y en consecuencia el grado de floculación de la suspensión [Albano, 2010] [Guo, 1998] [Garrido, 2001].

El uso de altas concentraciones de sólido permite que en la etapa de sinterización se produzca una baja contracción de las piezas y una rápida obtención de la densidad máxima [Tsetsekou, 2001]. Por ello se estudia no sólo la influencia del contenido de zirconia sino también de la concentración de sólidos en la viscosidad y en el valor de fluencia (τ_0) de las distintas suspensiones.

En general, el mayor contenido de sólidos en las suspensiones genera un aumento en el valor de fluencia que puede atribuirse principalmente a una mayor frecuencia de las colisiones entre las partículas separadas, produciendo una mayor resistencia al flujo. A su vez, al tener partículas obligadas a acercarse mutuamente, sus dobles capas eléctricas se superponen (efecto electroviscoso) y la atracción partícula-partícula da lugar a la formación de agregados [Tari, 1998]. Dichos agregados pueden interactuar unos con otros y llegar a acercarse hasta una distancia correspondiente al mínimo primario de la energía potencial de interacción total, en cuyo caso coagulan aumentando el número de flóculos así como la cantidad de líquido atrapado dentro de ellos y que en consecuencia no está disponible para el flujo, lo que provoca un incremento en la viscosidad [Horn, 1990].



(a)



(b)

Figura 4.5: Viscosidad a 542 s^{-1} (a) y τ_0 (b) versus el contenido de ZrO_2 para distintas suspensiones acuosas a pH 9 y diferentes contenidos de sólidos.

La viscosidad a 542 s^{-1} y el valor de τ_0 del modelo de Casson se grafican en función del contenido de ZrO_2 , figuras 4.5 (a) y 4.5 (b) respectivamente, para distintas suspensiones acuosas a pH 9 con diferentes concentraciones de sólidos en el rango de 35 a 48 % v/v.

Para las suspensiones A-ZC y A-ZYA, los valores de viscosidad y τ_0 se incrementan con el aumento del contenido de ZrO_2 en las mezclas, mientras que para las suspensiones A-ZY se observa una disminución en la viscosidad y en τ_0 con el aumento del contenido de ZY. Para todas las concentraciones, los valores de τ_0 de las suspensiones A-ZC son notablemente superiores a los de A-ZYA y A-ZY; estas diferencias en los valores de τ_0 se hacen más grandes a medida que se incrementa el contenido de zirconia. Los valores de τ_0 de las suspensiones 48 % v/v de 22ZC, 22ZYA y 22ZY disminuyen de 6.5 a 2.2 y 1.1 Pa, respectivamente. Las suspensiones A-ZC presentan una resistencia importante al flujo, la cual se atribuye a la presencia de algunos agregados de partículas de Al_2O_3 (capítulo 3). La diferencia en los valores de τ_0 entre las suspensiones A-ZC y las A-ZYA y A-ZY tiende a ser más pronunciada a medida que aumenta el contenido de zirconia, debido al incremento en el grado de

agregación de las partículas con el aumento del contenido de ZC (capítulo 3, figuras 3.3 y 3.8).

Además, se observa un incremento importante en las pendientes de las curvas de τ_0 con el aumento del contenido de sólidos para las suspensiones con las diferentes composiciones. Como ya se mencionó, cuando el contenido de sólidos aumenta se reduce la repulsión electrostática como resultado de la superposición de las dos capas eléctricas cuando las partículas se acercan entre sí, provocando un aumento en el número de flóculos; además la mayor frecuencia de las colisiones entre las partículas contribuye también a incrementar el número de flóculos y por lo tanto la resistencia al flujo de la suspensión [Tari, 1998]. Es decir el aumento de ambas variables: el contenido de zirconia y la concentración de sólidos, incrementan las diferencias entre los valores de τ_0 de las distintas suspensiones.

El grado de agregación de las partículas de 10.5ZC y 22ZC tiene más efecto en los valores de τ_0 que en los valores de viscosidad (figura 4.5). Como se demuestra en la figura 4.3 (b) los valores de potencial zeta negativo de las suspensiones A-ZC son suficientemente altos para impartir estabilidad a las suspensiones, sin embargo dichas suspensiones presentan valores altos de viscosidad. Este comportamiento se puede explicar teniendo en cuenta que la presencia de algunos agregados de partículas incrementan la cantidad de líquido atrapado dentro de ellos y en consecuencia reducen la cantidad de líquido disponible para el flujo.

En la figura 4.5 (a) se aprecia un aumento significativo en la viscosidad de las suspensiones A-ZYA con respecto a A-ZY para todas las composiciones y contenidos de sólidos estudiados. Como se observó previamente en la figura 4.3 (a), los valores del potencial zeta negativo a pH 9 para las suspensiones con el mismo contenido de ZYA y ZY son similares entre sí, siendo suficientemente altos (> -45.0 mV) como para estabilizar a las suspensiones. Los mayores valores de viscosidad de las suspensiones preparadas a partir de ZYA podrían explicarse teniendo en cuenta el concepto de tamaño efectivo de partícula. El tamaño efectivo se refiere al tamaño de interacción entre las partículas; es decir, el tamaño en el cual las partículas pueden empezar a sentir el efecto de las otras partículas. Dicho tamaño efectivo o tamaño de interacción está dado por el tamaño propio de las partículas (tamaño duro) más el tamaño de las capas hidratadas y/o adsorbidas alrededor de las partículas y se esquematiza en la figura 4.6.

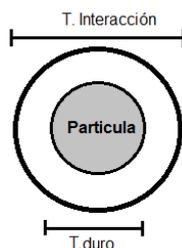


Figura 4.6: Relación entre el tamaño duro y el tamaño de interacción de la partícula.

Los tamaños de interacción pueden ser deformados o modificados, especialmente en suspensiones concentradas, como sigue: (i) deformación de la parte externa de la doble capas eléctrica (capa difusa), (ii) interacción entre las dobles capas eléctricas de partículas cercanas durante el movimiento y (iii) modificación de la conformación de las cadenas de polielectrolito adsorbido en la superficie de la partícula [Xu, 2003]. Estos efectos se conocen como primario, secundario y terciario, respectivamente [Tarí, 1998]. La distinción entre el tamaño y el tamaño efectivo de las partículas se hace importante para altos contenidos de sólidos y/o cuando se usan partículas con alta superficie específica [Tari (2), 1998] [Tari, 1999].

En este trabajo de tesis la fracción en volumen de sólidos calculada corresponde al contenido de sólidos en las mezclas sin considerar a las capas hidratadas y/o adsorbidas alrededor de las partículas.

La tabla 4.2 muestra los valores de fracción de empaquetamiento máxima (ϕ_m) para las diferentes suspensiones 48% v/v con la cantidad óptima de solución de PANH₄ adicionada.

Tabla 4.2: Fracción de empaquetamiento máximo para las diferentes suspensiones 48% v/v con la cantidad óptima de solución de PANH₄ agregada.

Composición de la Suspensión	ϕ_m (%)
Al ₂ O ₃	54.4
10.5ZYA	47.0
10.5ZY	54.1
10.5ZC	45,0

22ZYA	47.2
22ZY	54.9
22ZC	44.0
50ZYA	48.0
50ZY	55.8

ϕ_m se calcula con la siguiente ecuación (capítulo 2):

$$\phi_m = \frac{C}{\left(1 - \left(\frac{H_1}{H_T}\right)\right)} \quad (4.1)$$

Donde, C es la concentración en volumen de sólidos en las suspensiones, H_T la altura total de la suspensión y H_1 es la altura total menos la altura del sedimento sólido. Las partículas se acomodan más eficientemente y ϕ_m se incrementa cuando disminuye la fracción en volumen del sólido sedimentado.

Como se puede observar en la tabla 4.2 los valores de ϕ_m encontrados para las suspensiones de Al_2O_3 y las mezclas A-ZY son similares; sin embargo se observan valores significativamente más bajos para las suspensiones con ZYA. Este comportamiento indica que se midieron mayores volúmenes de sedimento sólido cuando la misma cantidad de Al_2O_3 o ZY se sustituye por ZYA en las mezclas, generando una reducción en la fracción de empaquetamiento máxima de las partículas. En consecuencia se puede corroborar que el tamaño efectivo de las partículas de ZYA es mayor que el de Al_2O_3 y el de ZY. Como se mencionó en el capítulo 3 (tabla 3.3), el área superficial específica de las partículas de ZYA es considerablemente mayor que el área superficial específica de Al_2O_3 y ZY, por lo tanto se espera una mayor hidratación de las partículas de ZYA. Además, la sustitución de Al_2O_3 y/o ZY por ZYA en las mezclas incrementa la adsorción del polímero (fig. 4.2). Es decir, la fracción en volumen efectiva de las partículas ZYA suspendidas es mayor que la calculada a partir del tamaño duro. Por lo tanto, la sustitución de Al_2O_3 y/o ZY por ZYA en las mezclas incrementa la fracción en volumen de sólido efectiva para un determinado contenido de sólidos lo que implica una reducción de la cantidad de líquido libre disponible para el flujo, generando así un aumento en la viscosidad de la suspensión. Las diferencias entre los valores de viscosidad de las suspensiones A-ZYA y A-ZY son más pronunciadas

cuando aumenta tanto el contenido de ZYA como el contenido de sólidos (figura 4.5), confirmando la hipótesis de la fracción en volumen de sólido efectiva mayor de las partículas ZYA.

Las suspensiones preparadas con las mezclas A-ZC presentan los valores más bajos de ϕ_m , la presencia de algunos agregados de partículas (capítulo 3 figura 3.3 y 3.5) con intersticios entre ellos genera un empaquetamiento de partículas menos eficiente.

4.5. DENSIDAD EN VERDE DE LOS DISTINTOS COMPOSITOS Al_2O_3 - ZrO_2

La figura 4.7 muestra la densidad en verde de los compactos preparados por colada a partir de suspensiones 48 % v/v de A-ZYA, A-ZY y A-ZC en función del contenido de zirconia. Las curvas de densidad en verde de los compactos Al_2O_3 - ZrO_2 tienen un comportamiento opuesto a las curvas de viscosidad versus contenido de zirconia (fig. 4.5 (a)), debido a que al disminuir la viscosidad de las suspensiones se pueden obtener conformados con empaquetamientos más densos, este comportamiento ha sido observado por diversos autores [Garrido, 2001] [Amat, 2004]. La proporcionalidad inversa entre la densidad en verde (ρ) y la viscosidad (μ) ($\rho \propto \frac{1}{\mu}$) se puede apreciar en la figura 4.8, donde se grafica ρ versus μ y se obtienen relaciones lineales con pendientes negativas para todas las suspensiones estudiadas. A través de la fig. 4.7, también se puede observar que la diferencia entre los valores de densidad de A-ZY, A-ZYA y A-ZC se incrementa al aumentar el contenido de zirconia, en concordancia con los resultados de viscosidad y del valor de fluencia presentados en la figura 4.5.

Para las suspensiones A-ZY se obtienen valores de densidad en verde que oscilan entre 64.3% (10.5ZY) hasta 65.3% (50ZY) de la densidad teórica, mientras que para las suspensiones A-ZYA la densidad en verde toma valores entre 63,2% (10.5ZYA) y 60.0% (50ZYA) (figura 4.7). Así, la sustitución de ZY por ZYA en las mezclas Al_2O_3 - ZrO_2 incrementa la viscosidad de las suspensiones con $PANH_4$ conduciendo a empaquetamientos menos densos de las muestras coladas.

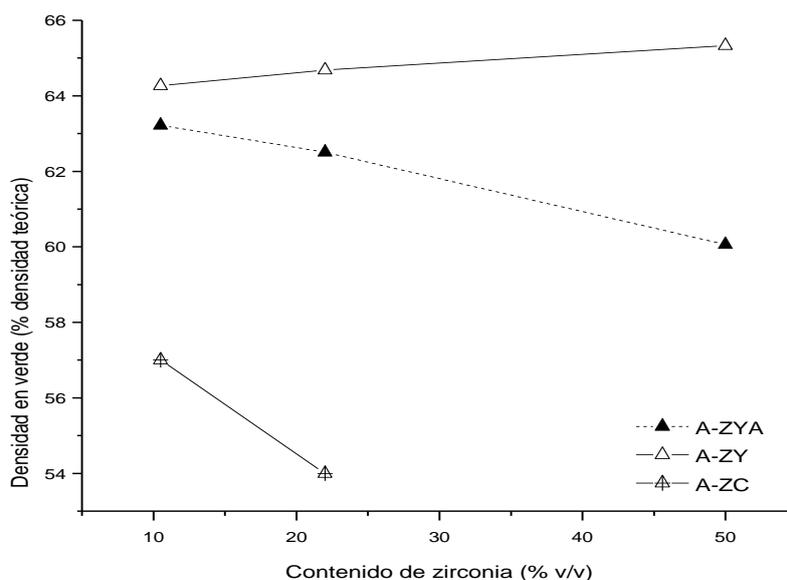


Figura 4.7: Densidad en verde de los compactos preparados a partir de distintas suspensiones 48% v/v en función del contenido de zirconia.

Por otra parte, las muestras obtenidas con las suspensiones de A-ZC exhiben los valores más bajos de densidad en verde, siendo 57.0 y 54.0% de la densidad teórica para 10.5 y 22ZC, respectivamente, hecho que concuerda con los mayores valores de τ_0 y de viscosidad de las respectivas suspensiones (figuras 4.5 y 4.7).

En las suspensiones estables como las A-ZY las partículas pueden estar empaquetadas de una forma ordenada debido a las fuerzas repulsivas que existen entre ellas, su baja velocidad de deposición permite que cada partícula busque su posición energéticamente favorable. En esta condición se obtienen empaquetamientos más eficientes de las partículas y por lo tanto compactos más densos. Cuando la suspensión es estable (dominada por interacciones repulsivas entre las partículas) pero posee una viscosidad más alta, como las A-ZYA, las partículas se aproximan y se obstaculizan entre si siendo más difícil que ellas encuentren su posición de mínima energía, en consecuencia no se logra un empaquetamiento óptimo de las partículas. Se espera entonces un empaquetamiento de partículas menos denso cuando se incrementa la viscosidad de la suspensión al sustituir ZY por ZYA en las mezclas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Las viscosidades de las suspensiones A-ZC están dentro del mismo rango que aquellas de las suspensiones A-

ZYA, sin embargo la agregación de las partículas en las suspensiones A-ZC reduce la eficiencia del empaquetamiento y provocan una caída drástica en la densidad en verde.

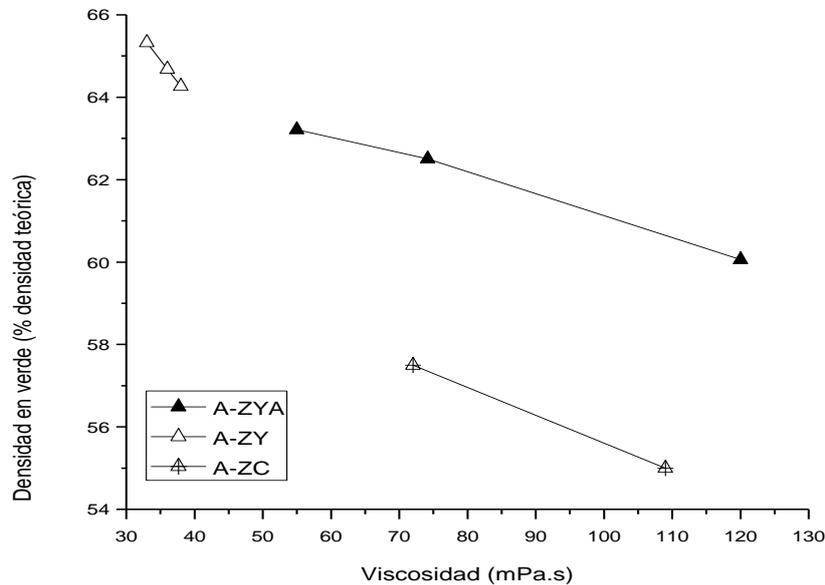


Figura 4.8: Densidad en verde versus viscosidad de las distintas suspensiones 48% v/v con diferentes contenidos de ZrO_2 .

4.6. CONCLUSIONES PARCIALES

- El incremento del contenido de ZYA desde 0 hasta 50 % v/v en las mezclas reduce la magnitud del potencial zeta negativo a pH 9 y da lugar a una mayor adsorción del dispersante $PANH_4$.
- En las suspensiones A-ZY y A-ZC, la adsorción del polímero disminuye con el aumento del contenido ZrO_2 en las mezclas.
- Para las composiciones con el mismo contenido de ZrO_2 , la adsorción del $PANH_4$ es mayor en las mezclas con ZYA; esta diferencia en adsorción tiende a ser más pronunciada con el aumento del contenido de ZrO_2 .
- Los valores del potencial zeta negativo a pH 9 de las suspensiones A-ZY, A-ZYA y A-ZC con la concentración óptima de $PANH_4$, para los distintos contenidos de zirconia son suficientemente altos como para proporcionar estabilidad a las respectivas suspensiones.

- Las curvas de flujo de las suspensiones se ajustan satisfactoriamente al modelo de Casson y el valor de fluencia (τ_0) de dicho modelo se utiliza como un parámetro que indica el grado de agregación entre las partículas.
- Para las suspensiones A-ZC y A-ZYA, los valores de viscosidad y τ_0 se incrementan con el aumento del contenido de ZrO_2 en las mezclas, mientras que para las suspensiones A-ZY se observa una disminución en la viscosidad y en τ_0 con el aumento del contenido de ZY.
- Para todas las concentraciones, los valores de τ_0 de las suspensiones A-ZC son notablemente superiores a los de A-ZYA y A-ZY; estas diferencias en los valores de τ_0 se hacen más grandes a medida que se incrementa el contenido de zirconia.
- Las diferencias entre los valores de viscosidad de las suspensiones A-ZYA y A-ZY son más pronunciadas cuando aumenta tanto el contenido de ZYA como el contenido de sólidos, confirmando la hipótesis de la fracción en volumen de sólido efectiva mayor de las partículas ZYA.
- Las suspensiones con valores de viscosidad más bajos permiten obtener empaquetamientos más densos de las muestras coladas. Así, las muestras obtenidas con las suspensiones A-ZC exhiben los valores más bajos de densidad en verde, mientras que la mejor dispersión de las suspensiones A-ZY conduce a los valores más altos de densidad en verde para todas las composiciones estudiadas. Las muestras producidas a partir de las suspensiones A-ZYA poseen valores de densidad en verde ligeramente inferiores que los obtenidos con las suspensiones A-ZY.
- La diferencia entre los valores de densidad de las mezclas A-ZY, A-ZYA y A-ZC se incrementa al aumentar el contenido de zirconia, en concordancia con los resultados de viscosidad y del valor de fluencia.

4.7. BIBLIOGRAFIA

- Albano, 2001 Albano, M. P.; Garrido, L. B.; Garcia, A. B. Dispersion of aluminium hydroxide coated Si_3N_4 powders with ammonium polyacrylate dispersant. *Colloids Surf. A*, v. 181, p. 69-78, 2001.

- Albano, 2004 Albano M. P., L. B. Garrido, Improvement in the colloidal processing of concentrated silicon nitride slips with ammonium polyacrylate by an yttria-alumina surface coating. *Colloids and Surfaces A* 248 (2004) 1-8.
- Albano, 2010 Albano M.P, Garrido L. Rheological Properties of Concentrated Aqueous Fluorapatite Suspensions. *Ceramics International*. 36. 1779-1786 (2010)
- Amat, 2014 Amat N.F, Muchtar A, Ghazali M.J, Yahana N. Suspension stability and sintering Influence on Yttria-Stabilized Zirconia Fabricated by Colloidal Processing. *Ceramics International* 40 5413-5419 (2014)
- Bergström, 1992 Bergström L; Schilling, Ch.H.; Aksay, I.A. *J. Consolidation Behavior of Flocculated Alumina Suspensions. Am. Ceram. Soc., v. 75, n. 12, p. 3305 (1992)*
- Bergström, 2000 Bergström L; Guldborg-Pedersen H. Stabilizing ceramic suspensions using anionic polyelectrolytes: adsorption kinetics and interparticle forces. *Acta Mater.*, v. 48, p. 4563 (2000)
- CesaranoIII, 1988 CesaranoIII J.; Aksay I. A. Processing of highly concentrated aqueous α -alumina suspensions stabilized with polyelectrolytes. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 71, n. 12, p. 1062-1067, 1988.
- Garrido, 2001 Garrido L.F, Aglietti. Effect of Rheological Properties of Zircon-Alumina Suspensions on Density of Green Cast. *Materials Research. Vol 4. 4. 279-284 (2001)*
- Guldborg, 1988 Guldborg-Pedersen H, Bergstrom L. Stabilizing ceramic suspensions using anionic polyelectrolytes: adsorption kinetics and interparticle forces. *Acta Mater.* 48. 4563-4570. (1988)
- Guo, 1998 Guo, L.; Zhang, Y.; Uchida, N.; Uematsu, K. *J. Adsorption Effects on the Rheological Properties of Aqueous Alumina Suspensions with Polyelectrolyte Am. Ceram. Soc., v. 81, n. 3, p. 549 (1998)*
- Gutiérrez, 2000 Gutiérrez C.A, Sánchez-Herencia A.J, Moreno R. ¿Plástico o Pseudoplástico?. Métodos de Determinación y Análisis del Punto de Fluidéz de Suspensiones Industriales, *Bol. Soc. Esp. Ceram.*

- Vidr. **39** [1] 105-117 (2000).
- Horn, 1990 Horn R.G. Surface Forces and Their Action in Ceramic Materials, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [5] 1117-1135 (1990).
 - Lange, 1981 Lange F. F, Green D.J. Effect of inclusion size on the retention of tetragonal ZrO₂ :theory and experiments. *Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia 3*. 222-223. (1981)
 - Lewis, 2000 Lewis J. A. Colloidal Processing of Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [10] 2341–59 (2000)
 - Liu, 1996 Liu D, Malgham S. G., Role of polyacrylate in modifying interfacial properties and stability of silicon nitride particles in aqueous suspensions. *Colloids Surf.A 110* 37-45. (1996)
 - Moreno, 2000 Moreno B. Tendencias en el conformado de suspensiones cerámicas. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 39(5): 601-608 (2000)
 - Rojas, 1998 Rojas D. J, Claesson P. M, Muller D, and Neuman R. D, The Effect of Salt Concentration on Adsorption of Low-Charge-Density Polyelectrolytes and Interactions between Polyelectrolyte-Coated Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, **205**, 77–78 (1998).
 - Tari, 1998 Tari, G.; Ferreira, M. F. And Lyckfeldt. Influence of the stabilising mechanism and solid loading on slip casting of alumina. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.18, p. 479-486, 1998.
 - Tari (2), 1998 Tari (2) G, Ferreira J.M.F, Fonseca A.T and Lyckfeld O. Influence of Particle Size Distribution on Colloidal Processing of Alumina. *Journal of the European Ceramic Society*. 18. 249-253 (1998)
 - Tari, 1999 Tarí G, Ferreira J.M.F, Fonseca A.T. Influence of Particle Size and Particle Size Distribution on Drying-shrinkage Behaviour of Alumina Slip Cast Bodies. *Ceramics International* 25. p 577±580. (1999)
 - Tsetsekou, 2001 Tsetsekou T, Agrarotis C, Miliás A. Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications Part I: Slip-casting. *Journal of the European Ceramic Society* 21 p 363-373. (2001)

- Xu, 2003 Xu X, Oliveira I.L, Fu Renli, Ferreira M.F. Effect of Dispersant on the Rheological Properties and Slip Casting of Concentrated Sialon Precursor Suspensions. J. Euro. Ceram. Soc. 23. 1525-1530 (2003)

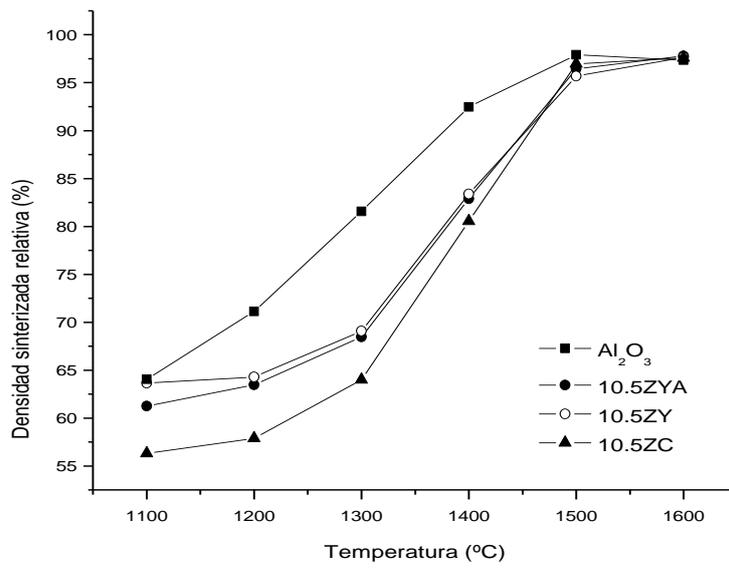
CAPITULO 5

SINTERIZACIÓN Y MICROESTRUCTURA DE Al_2O_3 y DE LOS COMPOSITOS $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

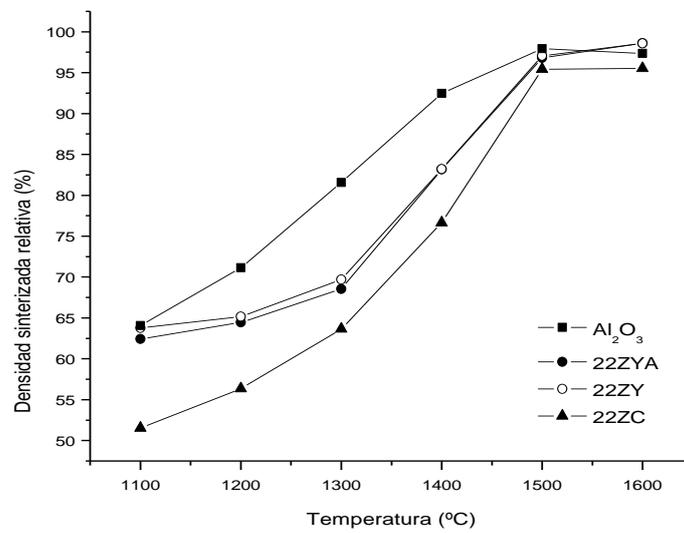
En este capítulo se estudia la evolución del sinterizado de Al_2O_3 y de los compositos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ en función del tratamiento térmico. Además se examina el desarrollo microestructural, en particular el tamaño y la distribución relativa de los granos de Al_2O_3 y ZrO_2 , en función de la temperatura de sinterización en el rango 1100-1600 °C. Para las distintas composiciones estudiadas de las mezclas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ se investiga la cinética de sinterización en la etapa intermedia, determinando en cada caso el mecanismo de sinterización y los parámetros cinéticos.

5.1. EVOLUCIÓN DEL SINTERIZADO Y DEL CRECIMIENTO DE GRANO DE Al_2O_3 EN FUNCIÓN DEL TRATAMIENTO TÉRMICO

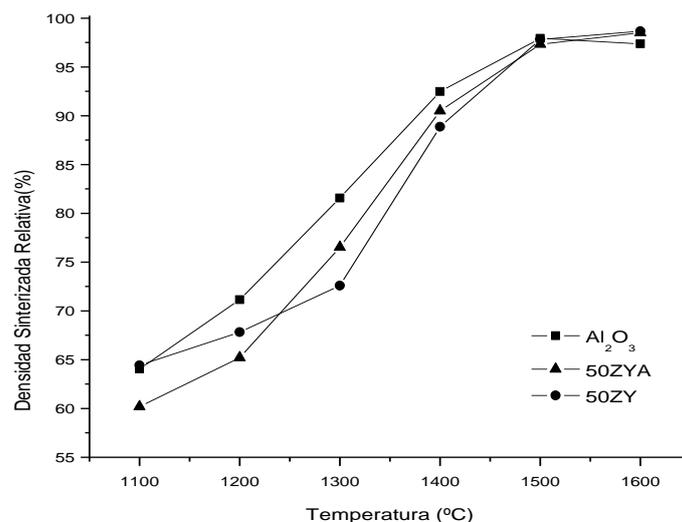
El proceso de sinterización, como se describió en el capítulo 1 (sección 1.3), consiste en una secuencia de fenómenos básicos tales como la formación de cuellos, contracción de poros y crecimiento de grano. En la mayoría de los casos el proceso va acompañado de un crecimiento microestructural importante, por ello se debe controlar durante el mismo tanto la densificación total del material como la presencia de poros y evitar el crecimiento de grano, que es típico de las últimas etapas del proceso.



(a)



(b)



(c)

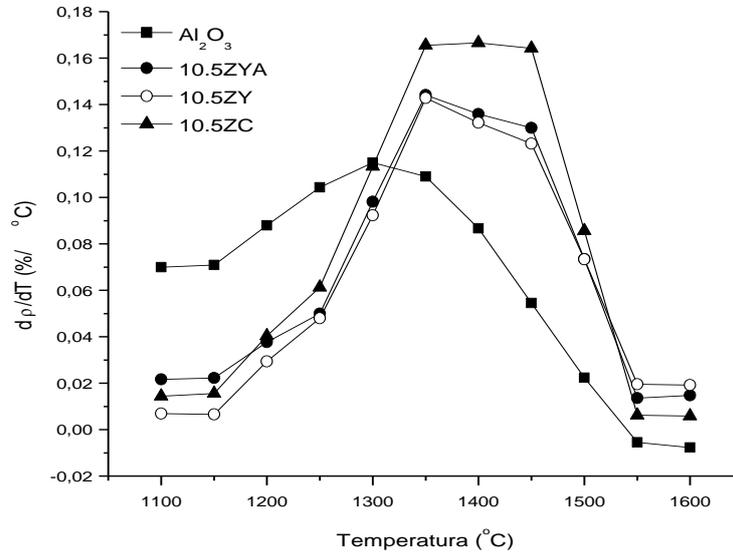
Figura 5.1: Curvas de densidad sinterizada relativa versus temperatura de sinterización para: (a) Al₂O₃, 10.5ZYA, 10.5ZY, 10.5ZC; (b) Al₂O₃, 22ZYA, 22ZY, 22ZC; (c) Al₂O₃, 50ZYA y 50ZY.

El cambio de la densidad sinterizada, representada como un porcentaje de la densidad teórica (densidad sinterizada relativa) con respecto a la temperatura de sinterización para Al₂O₃ y los diferentes composites con 10.5, 22 y 50 % v/v de ZrO₂, se presenta en las figuras 5.1. (a), (b) y (c), respectivamente.

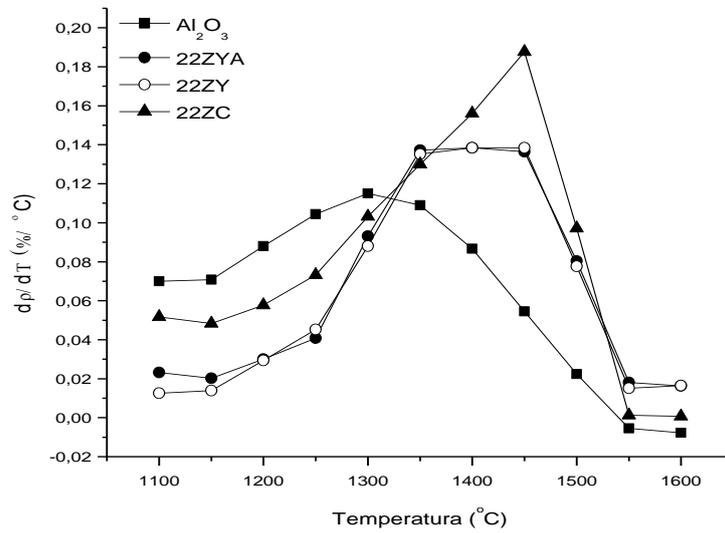
A través de las curvas de la figura 5.1 se puede observar que en los conformados de Al₂O₃ la densificación comienza a temperaturas más bajas, a partir de 1100 °C, luego la densidad se incrementa hasta alcanzar su valor máximo correspondiente a 97.92 % de la densidad teórica a una temperatura de sinterización de 1500 °C, para luego disminuir a 1600 °C a un valor de 97.36 % de la densidad teórica. Para los composites con 10.5 % v/v ZrO₂ la densificación comienza aproximadamente a 1200 °C y alcanzan una densidad relativa de 97.8 % a 1600 °C, mientras que los composites con 22 y 50 % v/v ZrO₂ inician su sinterización en el rango entre 1220 y 1300 °C llegando a densidades relativas por encima del 98% a una temperatura de sinterización de 1600 °C.

Los composites preparados con las mezclas A-ZC tienen densidades relativas menores respecto a los composites A-ZYA y A-ZY en el rango de temperaturas entre 1100 y 1400 °C. Los composites 10.5ZC y 22ZC presentan densidades relativas de 56 y 51.5

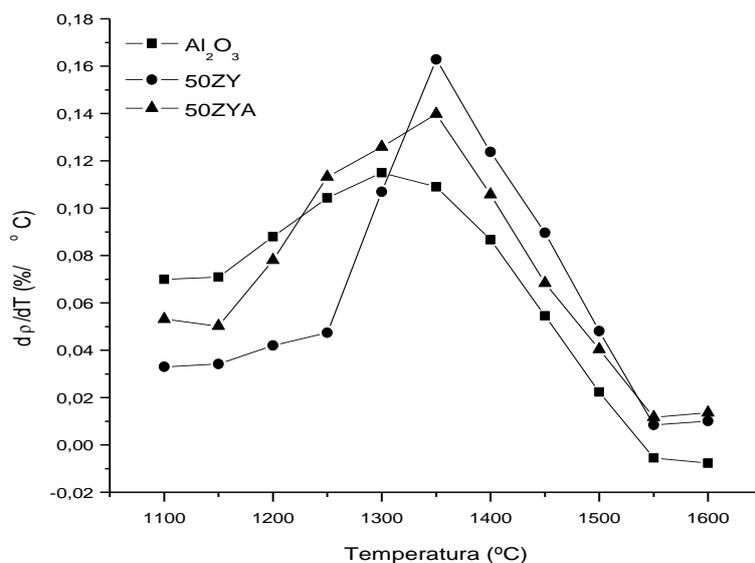
% a 1100 °C y de 80.55 % y 76.64 % a 1400 °C, respectivamente; este comportamiento se atribuye al empaquetamiento menos eficiente de las partículas A-ZC en su estado en verde (baja densidad en verde) (capitulo 4, figura 4.8).



(a)



(b)



(c)

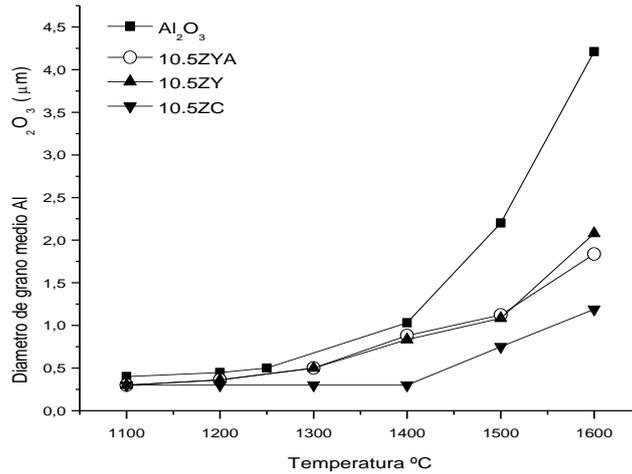
Figura 5.2: Curvas de derivada de la densidad sinterizada relativa versus temperatura de sinterización para: (a) Al₂O₃, 10.5ZYA, 10.5ZY, 10.5ZC; (b) Al₂O₃, 22ZYA, 22ZY, 22ZC; (c) Al₂O₃, 50ZYA y 50ZY.

Las figuras 5.2. (a), (b) y (c) presentan las derivadas de las densidades sinterizadas relativas en función de la temperatura de sinterización para Al₂O₃ y los composites preparados con 10.5, 22 y 50 % v/v ZrO₂, respectivamente.

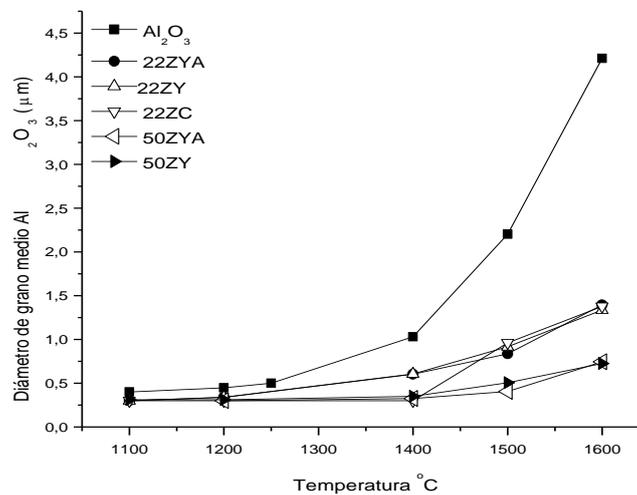
En la etapa final del sinterizado los canales de poros se cierran formándose poros aislados (formación de porosidad cerrada). A la vez se produce una contracción de los poros a un tamaño limitado e incluso desaparecen y la velocidad de sinterización disminuye. Por otra parte, la eliminación de los poros se favorece por el movimiento de los bordes de grano y el crecimiento controlado de grano. Sin embargo si el crecimiento de grano es demasiado rápido los bordes de grano pueden moverse más rápido que los poros y por lo tanto dejarlos aislados dentro de un grano. Al seguir creciendo el grano el poro se aleja cada vez más del borde de grano y disminuye la posibilidad de su eliminación.

En las curvas de derivada de la densidad sinterizada relativa respecto a la temperatura de sinterización (figura 5.2) se puede apreciar que la velocidad de densificación de los composites Al₂O₃-ZrO₂ en la etapa intermedia de sinterización (densidad relativa < 95

%, temperatura: 1200-1450 °C) es menor que la velocidad de densificación de Al_2O_3 . El comportamiento de densificación de Al_2O_3 y de los composites con 10.5, 22 y 50 % v/v ZrO_2 está relacionado con las curvas de crecimiento del diámetro de grano medio de Al_2O_3 a las distintas temperaturas de sinterización, dichas curvas se muestran en las figuras 5.3 (a) y (b), respectivamente.



(a)

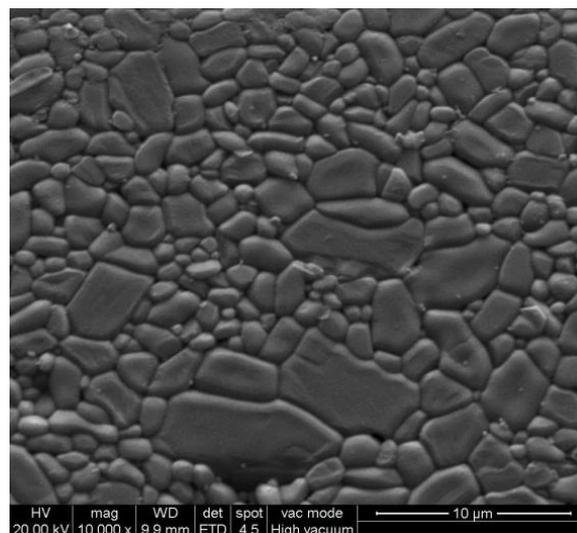


(b)

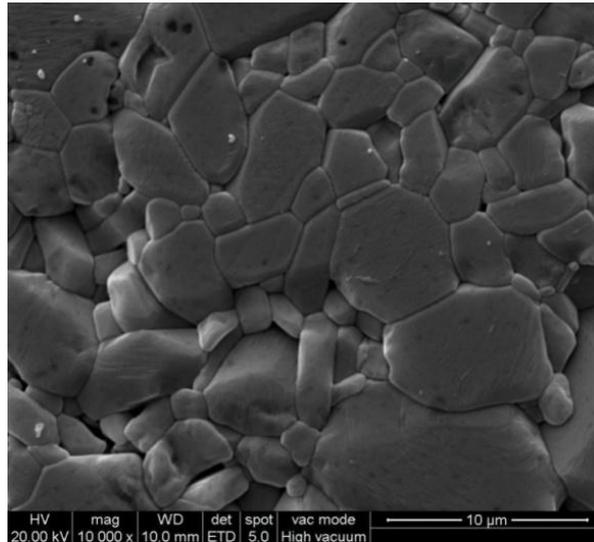
Figura 5.3: Curvas de diámetro de grano medio de Al_2O_3 versus la temperatura de sinterización para: (a) Al_2O_3 , 10.5ZYA, 10.5ZY, 10.5ZC y (b) Al_2O_3 , 22ZYA, 22ZY, 50ZYA, 50ZY.

Como se explicó en el capítulo 1 (sección 1.3) la dependencia de la velocidad de densificación con el tamaño de grano está dada por la ecuación 1.6, que indica la proporcionalidad inversa entre la velocidad de densificación y la potencia n del diámetro de grano [Jenqdaw, 1990]; debido a que n puede tomar valores de 3 o 4 el crecimiento de grano tiene un efecto marcado en la reducción de la velocidad de sinterización.

El diámetro de grano de Al_2O_3 en Al_2O_3 pura se mantiene constante en el rango de temperatura 1100-1250 °C, presentando luego un pequeño incremento con el aumento de la temperatura de sinterización hasta 1400 °C, a temperaturas superiores a 1400 °C se observa un aumento importante en el diámetro de grano de Al_2O_3 hasta 1600 °C (figs. 5.3). El menor incremento en el diámetro de los granos de Al_2O_3 en el rango de temperatura entre 1300 y 1400 °C reduce ligeramente la velocidad de sinterización, sin embargo cuando el diámetro medio de los granos de Al_2O_3 aumenta por encima de $1\mu\text{m}$ a 1400 °C (fig. 5.3) ocasiona una disminución apreciable en la velocidad de sinterización (fig. 5.2). A temperaturas superiores a 1400 °C, los poros dejan de ser abiertos e interconectados para convertirse en cerrados y aislados y simultáneamente se produce crecimiento de los granos [Jenqdaw, 1990]. En la figura 5.4 se puede observar la microestructura de Al_2O_3 sinterizada a 1500 °C (figura 5.4 (a)) y 1600 °C (figura 5.4 (b)), se aprecia el crecimiento significativo de los granos de Al_2O_3 al aumentar la temperatura alcanzando un diámetro de grano medio de aproximadamente el doble a 1600 °C con respecto a 1500 °C.



(a)



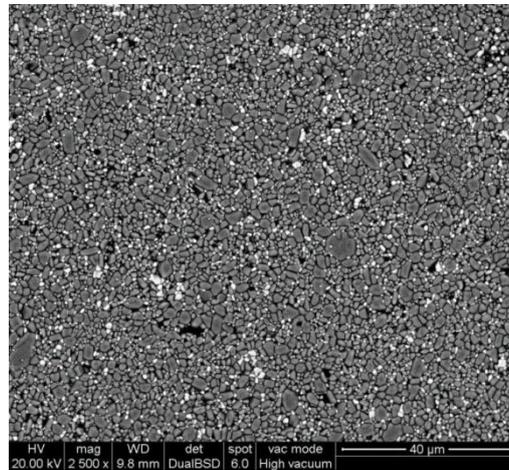
(b)

Figura 5.4: Micrografías MEB de Al₂O₃ sinterizada a distintas temperaturas: (a) 1500 °C, (b) 1600 °C.

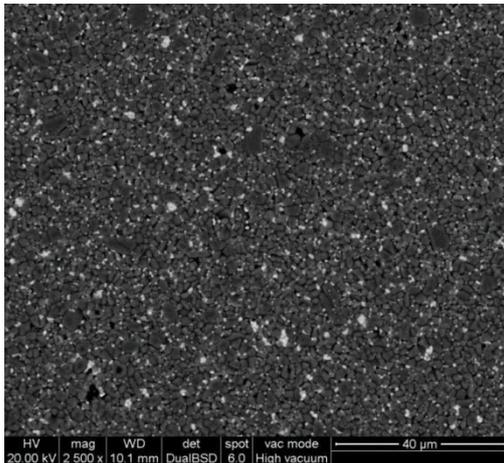
Para los conformados de 10.5ZYA y 10.5ZY, la relación entre la densidad relativa y la temperatura de sinterización sigue un comportamiento similar (figs. 5.1 (a) y 5.2 (a)), la velocidad de densificación presenta un máximo a 1330 °C. Los granos de Al₂O₃ comienzan a crecer a temperaturas mayores que 1300 °C, se observa un escaso incremento del diámetro de grano de Al₂O₃ entre 1300 y 1500 °C (fig. 5.3(a)) que ocasiona una disminución en la velocidad de densificación (fig. 5.2 (a)). El incremento importante en el diámetro de grano de Al₂O₃ en el rango de temperatura entre 1500 y 1600 °C (mayor pendiente, figura 5.3 (a)) produce una disminución significativa en la velocidad de sinterización (fig. 5.2 (a)). En el rango de temperatura entre 1330 y 1450 °C el proceso de transporte atómico produce densificación con una menor contribución del crecimiento de grano, mientras que a temperaturas mayores a 1450 °C la mayor contribución del engrosamiento de grano reduce la velocidad de sinterización.

Para el composito producido a partir de la mezcla 10.5ZC, la velocidad de densificación se incrementa al aumentar la temperatura de sinterización hasta alcanzar una meseta en el rango de temperatura de 1350-1450 °C, desde 1450 °C hasta 1600 °C se observa una rápida disminución de la velocidad de densificación (fig. 5.2 (a)). Las medidas del tamaño de grano de Al₂O₃ muestran un crecimiento de grano despreciable hasta 1400 °C, luego el diámetro de grano de Al₂O₃ aumenta gradualmente desde 1400 °C hasta 1600 °C (fig. 5.3 (a)). Sin embargo el diámetro de grano de Al₂O₃ para 10.5ZC,

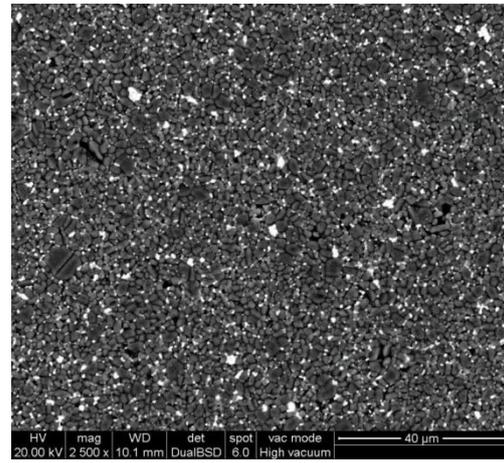
obtenido a 1600 °C es menor que el encontrado para 10.5ZYA y 10.5ZY a la misma temperatura (fig. 5.3 (a)).



(a)



(b)



(c)

Figura 5.5: Micrografías MEB de los distintos composites sinterizadas a 1600°C: (a) 10.5ZC, (b) 10.5ZYA y (c) 10.5ZY.

La figura 5.5 muestra la microestructura final de los composites preparados con 10.5 % v/v de ZrO_2 sinterizados a 1600 °C; en el compuesto 10.5ZC se observa que los granos de ZrO_2 (fase brillante) están homogéneamente distribuidos en la matriz de Al_2O_3 (fase oscura) minimizando la formación de agregados de granos de ZrO_2 ; dichos agregados son más evidentes en los composites 10.5ZYA y 10.5ZY.

Los granos finos de ZrO_2 homogéneamente distribuidas dentro de la matriz de Al_2O_3 reducen eficientemente el crecimiento de grano de Al_2O_3 hasta 1600 °C [Zárate, 2004].

Como se demostrará en la sección 5.3 la distribución de tamaño de grano de ZrO_2 obtenida por la ruta coloidal en el compuesto 10.5ZC es más fina y estrecha que aquella de los compositos 10.5ZYA, 10.5ZY. La presencia de granos finos de ZrO_2 uniformemente distribuidos en la matriz de Al_2O_3 , producidos a partir del precursor de Zr (IV), no sólo retarda el comienzo del crecimiento de los granos de Al_2O_3 hasta una temperatura de 1400 °C, sino que también reduce el crecimiento de grano de Al_2O_3 hasta la temperatura final de 1600 °C (fig. 5.3 (a)). La eficiencia de la ZrO_2 en inhibir el crecimiento de grano de Al_2O_3 aumenta significativamente cuando se reduce el tamaño de grano de ZrO_2 tal como se observa en el compuesto 10.5ZC. En la figura 5.6 se muestra el efecto de “pinning” o reducción de la movilidad de los límites de grano, donde los granos brillantes de ZrO_2 indicados por las flechas se ubican en los puntos triples entre los granos oscuros de Al_2O_3 . Los granos de ZrO_2 se ubican en los límites intergranulares y frecuentemente puntos triples entre los granos de Al_2O_3 , disminuyendo la movilidad de los límites de granos de Al_2O_3 y evitando el crecimiento de los mismos [Naglieri, 2013] [Rao, 2003] [Srdić, 1997] [Jenqdaw, 1991] [Rafferty, 2009]. El crecimiento de los granos de Al_2O_3 en los compositos con 10.5 % v/v ZrO_2 comienza a temperaturas más bajas y es significativamente mayor cuando se utilizan los polvos comerciales de ZrO_2 (ZY y ZYA).

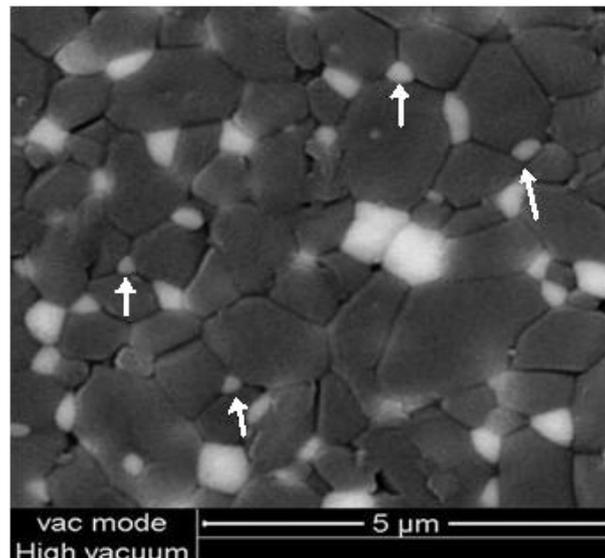


Figura 5.6: Micrografía MEB del compuesto 10.5ZYA sinterizado a 1600 °C: las flechas indican a los granos brillantes de ZrO_2 ubicados en los puntos triples entre los granos oscuros de Al_2O_3 .

En la figura 5.7 se comparan las curvas de distribución de diámetro de grano de Al_2O_3 para los conformados de Al_2O_3 , 10.5ZYA, 10.5ZY y 10.5ZC sinterizados a $1600\text{ }^\circ\text{C}$. Al_2O_3 posee una distribución unimodal con diámetros de grano entre 0.5 y $12.5\text{ }\mu\text{m}$, siendo $3\text{ }\mu\text{m}$ su diámetro de grano más frecuente. La curva de 10.5ZY se desplaza hacia diámetros significativamente más bajos con respecto a los de Al_2O_3 , el diámetro de grano de Al_2O_3 en 10.5ZY está en el rango entre 0.5 a $4.5\text{ }\mu\text{m}$ y $1.7\text{ }\mu\text{m}$ es su diámetro más frecuente. El composito 10.5ZYA presenta una distribución más estrecha que la de 10.5ZY con diámetros que oscilan entre 0.5 y $3.2\text{ }\mu\text{m}$; para 10.5ZC la distribución de diámetro de grano de Al_2O_3 es aún más pequeña y estrecha, con un diámetro más frecuente de alrededor de $1\text{ }\mu\text{m}$.

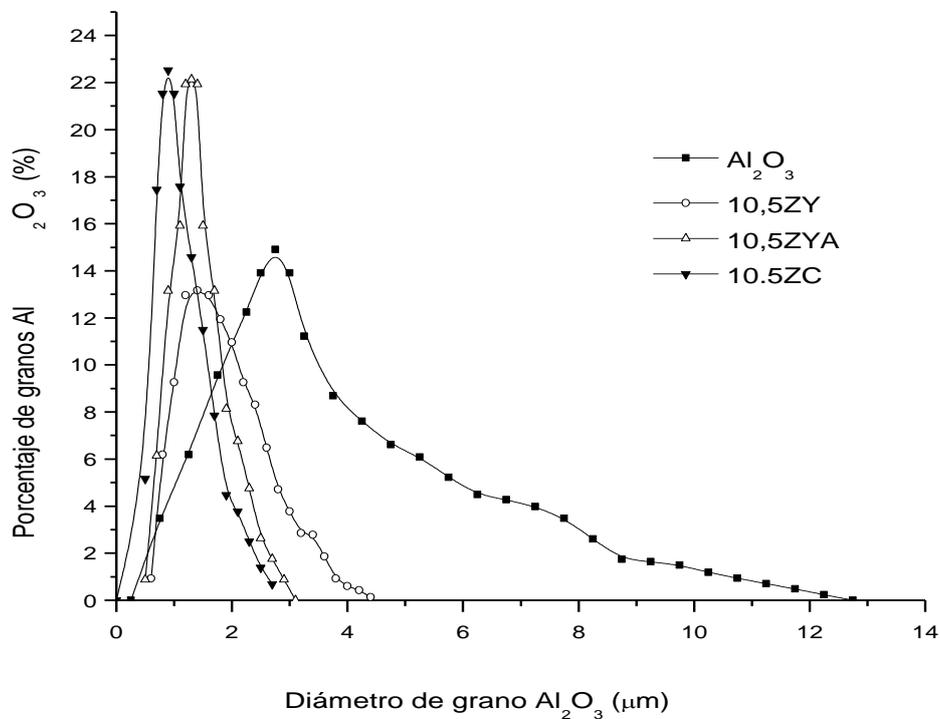


Figura 5.7: Curvas de distribución de diámetro de grano de Al_2O_3 para Al_2O_3 , 10.5ZYA, 10.5ZY y 10.5ZC sinterizados a $1600\text{ }^\circ\text{C}$.

A continuación se explican las curvas de la variación de la densidad relativa (fig. 5.1 (b)) y de la derivada de la densidad sinterizada con respecto a la temperatura (fig. 5.2 (b)) en función de la temperatura de sinterización para los composites preparados con $22\text{ }\%$ v/v de ZrO_2 .

Las curvas de la derivada de la densidad sinterizada con respecto a la temperatura para los conformados 22 ZYA y 22ZY (fig. 5.2 (b)) muestran una meseta entre 1350 y 1450 °C, luego la derivada decrece con el aumento de la temperatura de sinterización. Cuando el contenido de ZYA y ZY aumenta de 10.5 a 22 % v/v la pendiente de la curva del diámetro de grano medio de Al_2O_3 versus temperatura en el rango de 1300 a 1400 °C disminuye (figs. 5.3 (a) y (b)), en consecuencia el decrecimiento en la velocidad de densificación en los compositos con 22 % v/v ZrO_2 ocurre a una temperatura superior a 1450 °C. El incremento en el contenido de ZYA y ZY permite inhibir el crecimiento de grano de Al_2O_3 en la etapa intermedia de la sinterización (densidad relativa < 95 %, temperatura < 1500 °C) y reduce el crecimiento de grano de Al_2O_3 en la etapa final de la sinterización (1500 – 1600 °C) (figs. 5.3 (a) y (b)). El efecto de “pinning” se hace mayor cuando la concentración de ZYA y ZY aumenta desde 10.5 hasta 22 % v/v debido a que un mayor número de granos de ZrO_2 se pueden localizar en los bordes de los granos de Al_2O_3 reduciendo sus movibilidades y en consecuencia el crecimiento de los granos.

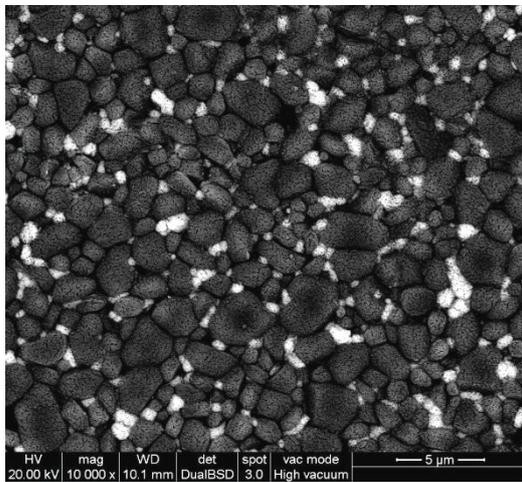
La curva de densificación del composito 22ZC (fig. 5.1) indica que las densidades relativas en la etapa intermedia de la sinterización son más bajas que las de los compositos A-ZY y A-ZYA de la misma composición debido a la baja densidad de empaquetamiento de los compactos en verde (figura 5.1 (b) y fig. 4.7). Los conformados de 22ZC presentan su máxima velocidad de sinterización a 1450°C (fig. 5.2 (b)) a mayores temperaturas la velocidad de sinterización cae rápidamente debido al crecimiento de grano de Al_2O_3 (fig. 5.3 (b)). La curva de diámetro medio de los granos de Al_2O_3 versus la temperatura para el composito 22ZC exhibe un incremento mayor en el diámetro de grano medio de Al_2O_3 a 1400-1600 °C (mayor pendiente, figura 5.3 (b)) que el observado para 22ZYA y 22ZY. En el composito 22ZC las partículas de Al_2O_3 agregadas en el estado en verde producen también agregación de las partículas finas de ZrO_2 , lo que origina un aumento del tamaño de grano de ZrO_2 durante la sinterización. Por lo tanto, el efecto del tamaño pequeño de los granos de ZrO_2 producidos a partir del precursor de Zr(IV), como medio para prevenir el crecimiento de grano de Al_2O_3 no puede esperarse en este composito [Amat, 2014] y no alcanza una densidad sinterizada alta a 1600 °C (fig. 5.1 (b)); motivo por el cual este composito no será considerado en los estudios posteriores sobre cinética de sinterización y propiedades mecánicas.

Las velocidades de densificación de los composites con 50 % v/v de ZrO_2 en la etapa intermedia de la sinterización son más bajas que la observada para Al_2O_3 (figs. 5.1 (c) y 5.2 (c)). Los composites 50ZYA y 50ZY poseen la velocidad de densificación más alta a 1350 °C, sin embargo el composite 50ZYA comienza a sinterizar a temperaturas más bajas y alcanza densidades relativas más altas en el rango de temperaturas entre 1250 y 1400 °C con respecto a 50ZY. Durante la etapa intermedia de la sinterización (1250-1400 °C) el composite 50ZYA densifica más rápido que 50ZY, sin embargo a temperaturas mayores a 1450 °C la velocidad de densificación de ambos composites es similar y permanece casi igual hasta que se alcance la temperatura final (figs. 5.1 (c) y 5.2 (c)).

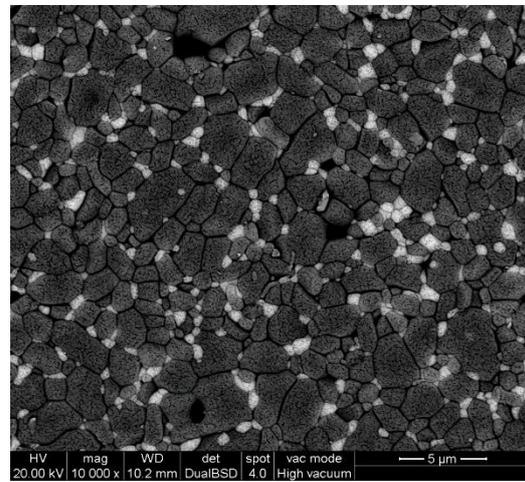
La variación del diámetro de grano medio de Al_2O_3 con la temperatura de sinterización de los dos composites con 50 % v/v de ZrO_2 muestra que el diámetro de grano de Al_2O_3 permanece constante hasta 1400 °C y comienza a crecer a temperaturas superiores a 1400 °C (fig. 5.3 (b)). El incremento del contenido de ZrO_2 desde 22 hasta 50 % v/v reduce marcadamente el crecimiento de grano de Al_2O_3 en la etapa final de la sinterización. En la figura 5.8 (a) se puede comparar la microestructura de los composites con 10.5 y 22 % v/v ZrO_2 sinterizados a 1600 °C, y en la figura 5.8 (b) la microestructura correspondiente a Al_2O_3 y a los composites con 50% v/v ZrO_2 .

Se aprecia que al aumentar el número de granos de ZrO_2 (fase brillante) se reduce la posibilidad de contactos entre los granos de Al_2O_3 y en consecuencia la movilidad de sus límites de grano, produciendo un menor crecimiento de los mismos; es decir el efecto de “pinning” se potencia al aumentar la concentración de ZrO_2 desde 10.5 hasta 50 % v/v.

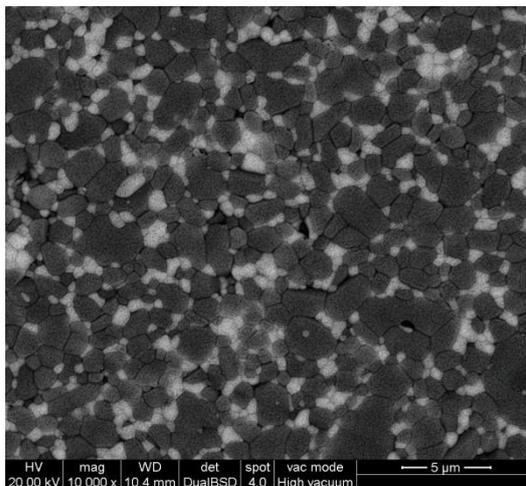
La relación de crecimiento de grano de Al_2O_3 (diámetro de grano de Al_2O_3 a 1600 °C / diámetro de grano de Al_2O_3 inicial) se reduce desde 11 para 10.5ZY y 8.75 para 10.5ZYA hasta 4.3 para los composites 50ZY y 50ZYA; demostrando que 50 % v/v de ZrO_2 es la concentración más efectiva para inhibir el crecimiento de grano de Al_2O_3 (fig. 5.3 b). Para Al_2O_3 pura, el rápido crecimiento de grano entre 1400 y 1600 °C conduce a un diámetro de grano a 1600 °C que es 5.3 veces mayor que el diámetro de grano obtenido en presencia de 50 % v/v de ZrO_2 (figuras 5.3 (b) y 5.8 (b)).



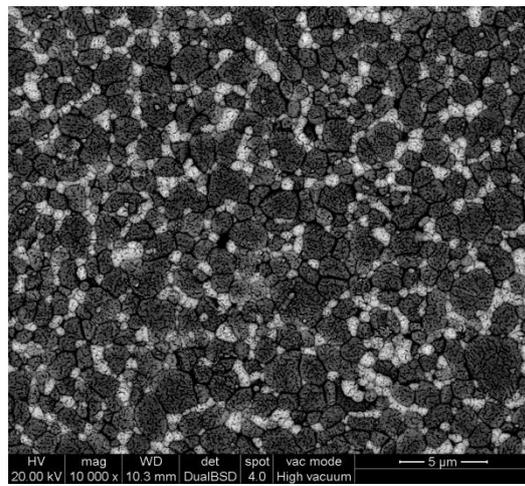
10.5 ZYA



10.5ZY

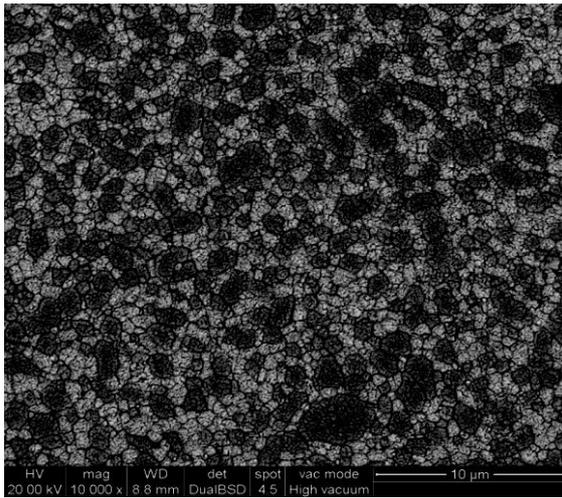


22ZYA

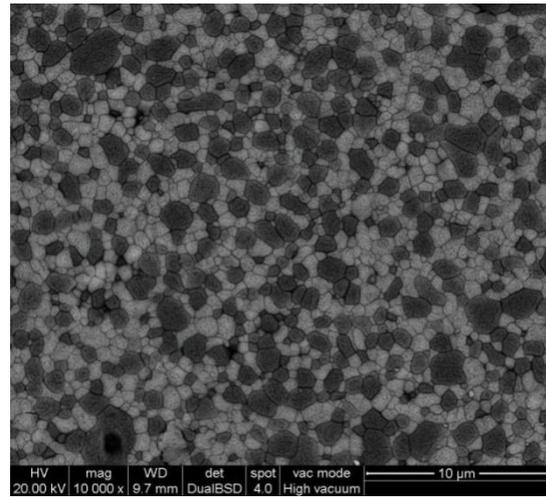


22ZY

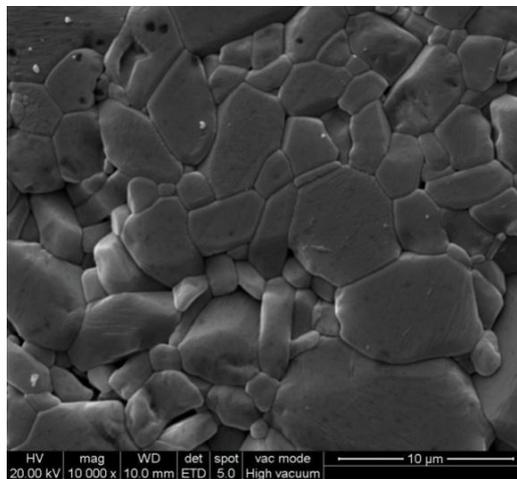
Figura 5.8 (a): Micrografías MEB de los composites preparados con 10.5 y 22 % v/v de ZYA y ZY.



50ZYA



50ZY



Al₂O₃

Figura 5.8 (b): Micrografías MEB de Al₂O₃ y de los composites preparados con 50% v/v de ZYA y ZY.

El menor tamaño de grano de ZrO₂, la uniformidad de su distribución en la matriz y el aumento del contenido de ZrO₂ son tres factores que contribuyen a minimizar el crecimiento de los granos de Al₂O₃ al incrementar la superficie de contacto entre los bordes de grano de Al₂O₃ y los de ZrO₂.

5.2. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE SINTERIZACIÓN DE Al₂O₃ Y DE LOS COMPOSITOS Al₂O₃-ZrO₂ EN LA ETAPA INTERMEDIA

El estudio de la cinética de sinterización en la etapa intermedia tiene por objeto investigar la mayor velocidad de sinterización de Al₂O₃ y la aceleración en la

sinterización observada para el composito 50ZYA con respecto a los otros compositos. Se determinan los valores del orden de reacción, la energía de activación y el término de factor de frecuencia, utilizando las ecuaciones de velocidad de sinterización a distintas temperaturas.

La ecuación de la velocidad de sinterización para contracción isotérmica en la etapa intermedia [Matsui 2008] está dada por:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{K\gamma\Omega D}{kT a^p} \right)^n t^n \quad (5.1)$$

Tomando logaritmos a ambos lados de la ecuación se tiene:

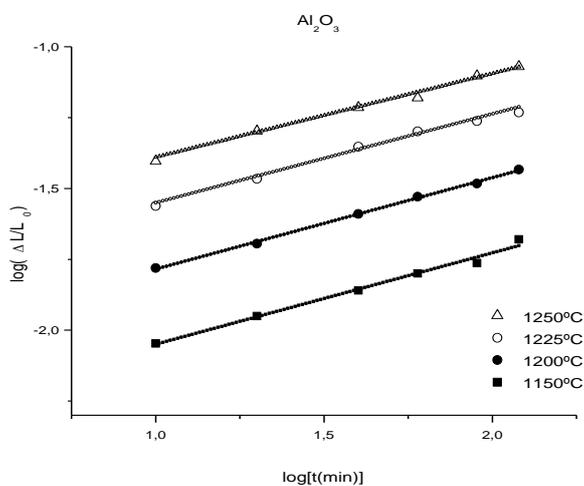
$$\log \frac{\Delta L}{L_0} = n \log \left(\frac{K\gamma\Omega D}{kT a^p} \right) + n \log(t) \quad (5.2)$$

Donde ΔL es el cambio en la longitud de la muestra ($L_0 - L$), L_0 y L son las longitudes inicial y al tiempo t , K la constante numérica, γ es la energía superficial, Ω es el volumen atómico, D es el coeficiente de difusión, T es la temperatura absoluta, k es la constante de Boltzmann, a es el radio de la partícula, n y p son parámetros del orden de reacción que dependen del mecanismo de difusión. Los valores de p y n para difusión en el límite de grano son 4 y 1/3, respectivamente; mientras que para difusión en volumen p y n toman los valores 3 y 1/2, respectivamente. [Johnson 1969] [Matsui, 2007] [Matsui, 2008]. La ecuación (5.1) se aplica para valores de contracción fraccional < 4 %, esta condición se satisface en la etapa de sinterización intermedia. Moriyoshi y Komatsu [Moriyoshi, 1970] demostraron que el gráfico $\log \frac{\Delta L}{L_0} - \log t$ no muestra una relación lineal cuando ocurre simultáneamente crecimiento de grano en la etapa intermedia de la sinterización. Por lo tanto, los experimentos de sinterización isotérmica se deben analizar cuidadosamente teniendo en cuenta que la curva $\log \frac{\Delta L}{L_0} - \log t$ no sólo depende del coeficiente de difusión sino también del tamaño de grano.

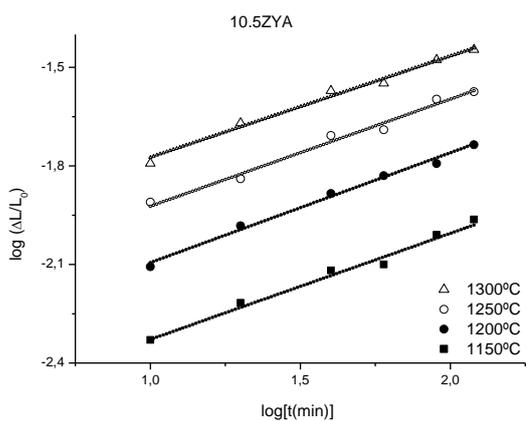
Como se demostró en la sección 5.1, el diámetro de grano medio de Al_2O_3 en la Al_2O_3 pura se mantiene constante en el rango de temperatura 1100-1250 °C, mientras que en los compositos no se observa crecimiento de los granos de Al_2O_3 hasta 1300 °C y 1400

°C para 10.5 % v/v ZrO₂ y 22-50 % v/v ZrO₂, respectivamente (figuras 5.3 (a) y 5.3 (b)). Por lo tanto el intervalo de temperaturas seleccionado para realizar el estudio de la cinética de sinterización es 1150-1250 °C para Al₂O₃, 1150-1300 °C para 10.5 % v/v ZrO₂ y 1250-1400 °C para los compositos 22 % v/v ZrO₂ y 50 % v/v ZrO₂.

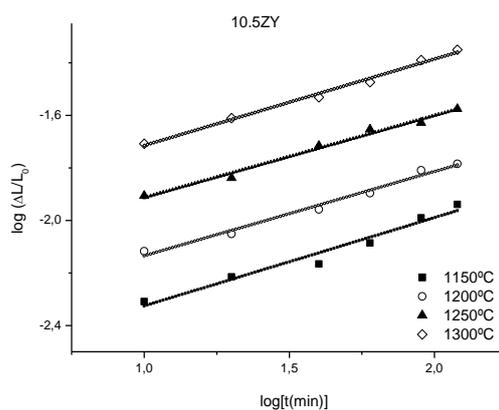
En la figura 5.9 se muestran los gráficos de $\log \frac{\Delta L}{L_0} - \log t$ en función del tiempo de calcinación a cuatro temperaturas constantes diferentes para Al₂O₃ y los distintos compositos.



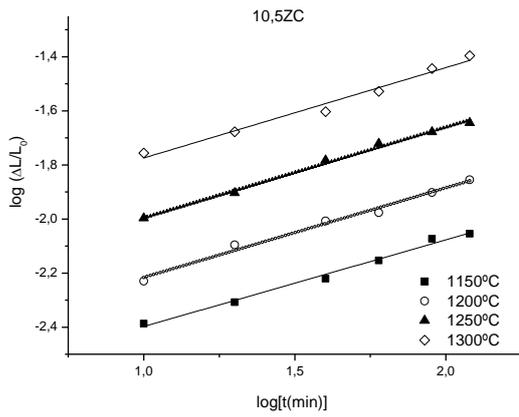
(a)



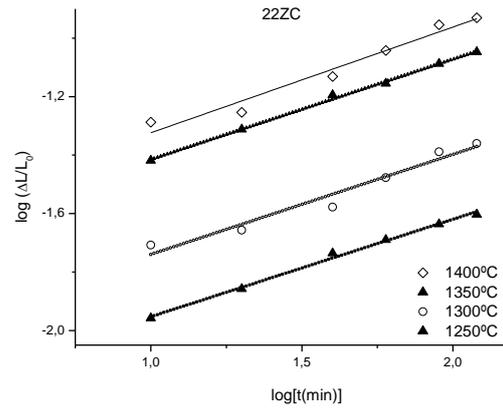
(b)



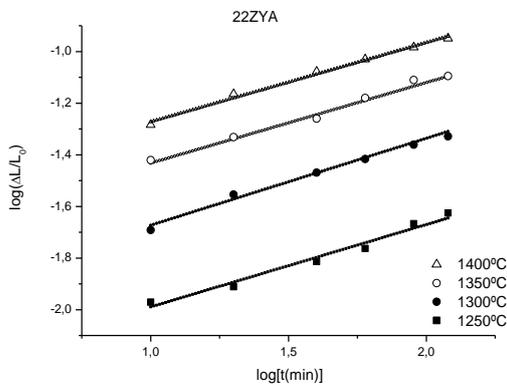
(c)



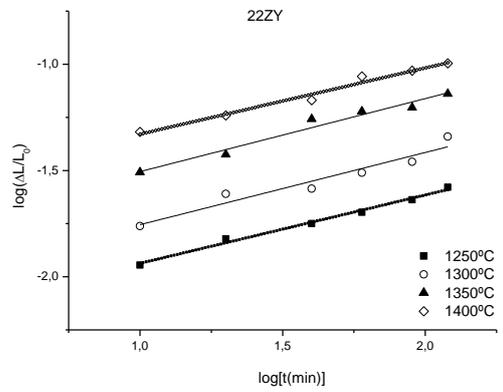
(d)



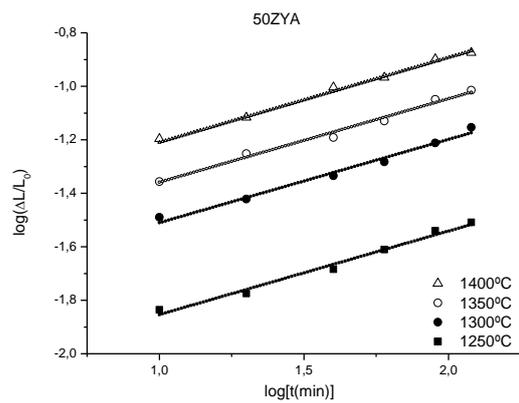
(e)



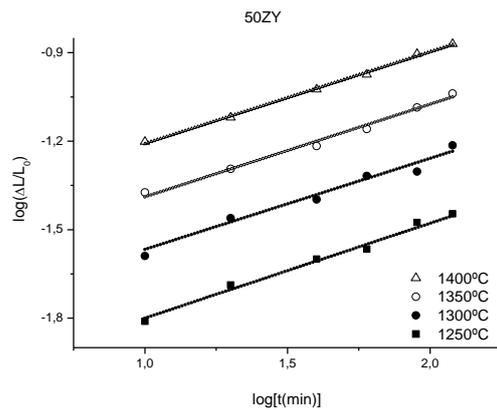
(f)



(g)



(h)



(i)

Figura 5.9: Gráficos de logaritmo de la contracción vs. logaritmo del tiempo de calcinación para: (a) Al_2O_3 , (b) 10.5ZYA, (c) 10.5ZY, (d) 10.5ZC, (e) 22ZC, (f) 22ZYA, (g) 22ZY, (h) 50ZYA, (i) 50ZY.

Todos los gráficos $\log \frac{\Delta L}{L_0} - \log t$ muestran relaciones lineales y los datos se ajustan satisfactoriamente a una pendiente de 1/3 ($n=1/3$, ec. 5.2). El valor del parámetro n indica el mecanismo difusional que controla la velocidad de sinterización en la etapa intermedia; el valor de $n=1/3$ indica que la velocidad de sinterización de Al_2O_3 y de los compositos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ está controlada por el mecanismo de difusión en límite de grano. Este resultado coincide con otros estudios realizados para este tipo de materiales, donde se ha demostrado que la sinterización ocurre por difusión en borde de grano [Suarez, 2012] [Matsui, 2004].

La energía de activación y el factor de frecuencia para cada muestra se estiman usando el valor del término constante (ordenada al origen) de la ecuación 5.2. Este término constante corresponde a la intersección de las líneas rectas con el eje vertical (y) en la figura 5.15 (cuando $\log t=0$). Denominando a dicho término constante β :

$$\beta = \frac{K\gamma\Omega D}{Tka^p} \quad (5.3)$$

Y usando la expresión general del coeficiente de difusión dada por:

$$D = D_0 \exp\left(-Q/RT\right) \quad (5.4)$$

se obtiene al reemplazar (5.4) en (5.3) la siguiente ecuación:

$$\beta T = \beta_0 \exp\left(-Q/RT\right) \quad (5.5)$$

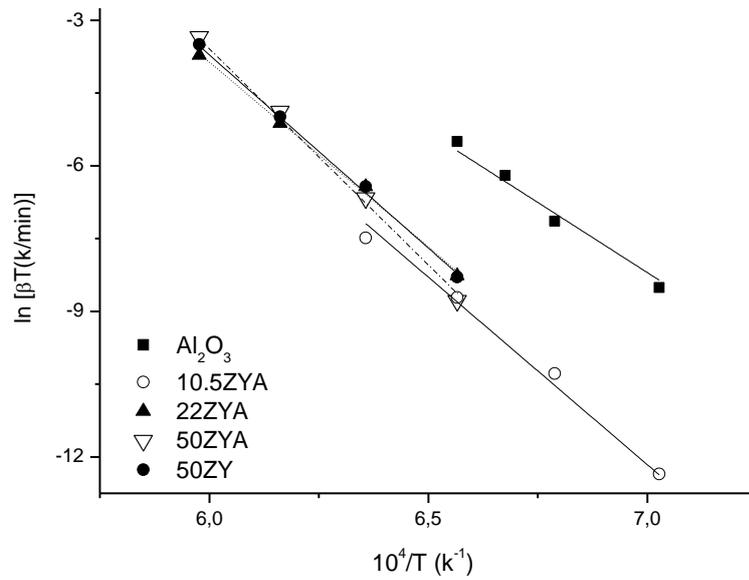
Donde

$$\beta_0 = \frac{K\gamma\Omega D_0}{ka^p} \quad (5.6)$$

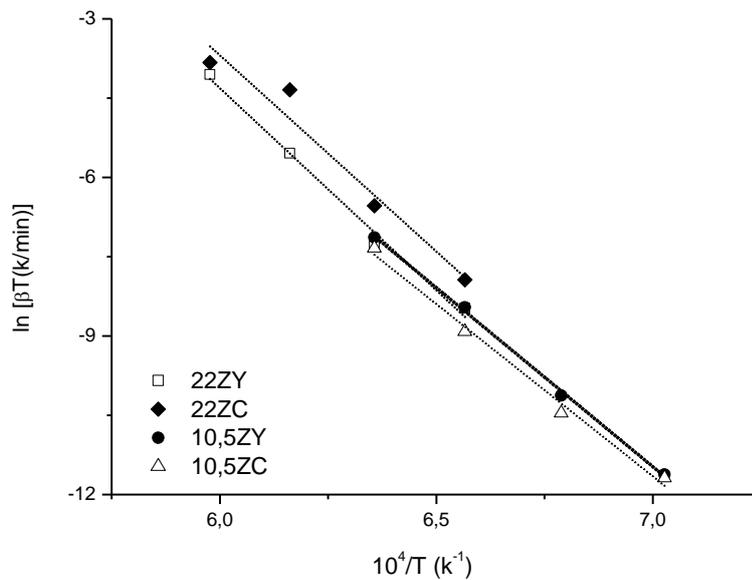
Q es la energía de activación, R es la constante de los gases y D_0 el término preexponencial del coeficiente de difusión.

Tomando el logaritmo natural a ambos lados de la ecuación (5.5) se llega a:

$$\ln(\beta T) = \ln\beta_0 - \frac{Q}{RT} \quad (5.7)$$



(a)



(b)

Figura 5.10: Gráficos tipo Arrhenius del $\ln(\beta T)$ versus $1/T$ para: (a) Al_2O_3 , 10.5ZYA, 22ZYA, 50ZYA, 50ZY; (b) 10.5ZY, 10.5ZC, 22ZY, 22ZC.

Los gráficos tipo Arrhenius son usados comúnmente para determinar la energía de activación [Perez-Maqueda, 2002]; en la figura 5.10 se muestran los gráficos tipo Arrhenius del $\ln(\beta T)$ versus $1/T$ para Al_2O_3 y los composites con 10.5, 22 y 50 % v/v

ZrO₂. Los gráficos de todas las muestras siguen relaciones lineales; aplicando la ecuación (5.7) a los gráficos de la figura 5.10 se estima el valor de la energía de activación (Q) de cada muestra a partir de la pendiente de la recta. También se determina el valor del factor de frecuencia (β_0) a partir de la intersección de la recta con el eje vertical (y) cuando 1/T es igual a cero. En la tabla 5.1 se presentan los valores de Q y β_0 para Al₂O₃ y los diferentes compositos Al₂O₃-ZrO₂.

La energía de activación de difusión en límite de grano en Al₂O₃ es más baja que la de los compositos Al₂O₃-ZrO₂, el comportamiento de β_0 revela tendencias similares a las de Q. De estos resultados se deduce que la mayor velocidad de sinterización de Al₂O₃ con respecto a los compositos se atribuye al valor más bajo de la energía de activación de Al₂O₃ (ecuaciones 5.3-5.7).

Tabla 5.1: Energía de activación y factor de frecuencia para Al₂O₃ y los diferentes compositos.

Muestra	Energía de activación (KJ/mol)	Factor de frecuencia $\ln[\beta_0(\text{s}^{-1})]$
Al ₂ O ₃	480±20	32
10.5ZYA	654±10	40
10.5ZY	633±20	44
10.5ZC	641±20	42
22ZYA	660±10	41
22ZY	665±20	44
22ZC	646±20	43
50ZYA	690±20	51
50ZY	670±20	43

La sinterización en la etapa intermedia de Al₂O₃ fue estudiada previamente por Young [Young, 1970] y Wang [Wang, 1991] quienes midieron valores de la energía de activación de 480 ± 42 y 440 ± 40 KJ/mol, respectivamente. En el caso de los compositos Al₂O₃-ZrO₂ los valores presentados concuerdan con los reportados por

Wakai [Wakai, 1989] quien obtuvo una energía de activación de 723 KJ/mol para 50 % v/v Al₂O₃/ 50 % v/v zirconia (3 mol% Ytria) y 681 KJ/mol para 85.7 % v/v Al₂O₃/ 14.3 % v/v zirconia (3 mol% Ytria). Además, Wang [Wang, 1991] reportó una energía de activación de 730 ± 60 KJ/mol para Al₂O₃ con 5% v/v de ZrO₂; dicho autor correlacionó las energías de activación de la alúmina y de los compositos alúmina- zirconia con sus respectivas energías interfaciales. La energía interfacial alúmina/zirconia es más baja que la de alúmina/alúmina por un factor de 1.5 que corresponde casi a la misma relación de las energías de activación para difusión en el límite de grano entre estos dos tipos de interfaces [Wang, 1991]. Los resultados que se presentan en la tabla 5.1 indican que la energía de activación permanece casi constante con el incremento del contenido de ZrO₂ desde 10.5 hasta 50 % v/v. También se aprecia que los valores de la energía de activación de los compositos con 50 % v/v de ZY y ZYA son similares, sin embargo la velocidad de densificación del composito 50ZYA en la etapa intermedia es mayor comparada con 50ZY y con el resto de los compositos (figuras 5.1 (c) y 5.2 (c)).

Ahora bien, usando $\beta = \frac{K\gamma\Omega D}{Tka^p}$, la ecuación 5.1 se puede expresar como sigue:

$$\frac{\Delta L}{L_o} = \beta^n t^n \quad (5.8)$$

Sustituyendo la ecuación (5.5) en la (5.8), resulta:

$$\frac{\Delta L}{L_o} = \left[\left(\frac{\beta_0}{T^n} \right) \exp \left(\frac{-nQ}{RT} \right) \right] t^n \quad (5.9)$$

Bajo el mismo mecanismo difusional (es decir, un valor de n constante), la magnitud de β_0 nos da idea de la velocidad de sinterización ya que la misma es directamente proporcional a β (ec. 5.8). Si Q y T son constantes, el aumento de β_0 genera un aumento en β y en consecuencia en la velocidad de sinterización (ecs. 5.8 y 5.9). Los resultados presentados en la tabla 5.1 revelan que los valores de Q de difusión en límite de grano entre los distintos compositos son similares, sin embargo β_0 aumenta con el incremento en el contenido de ZYA desde 22 hasta 50 % v/v y con la sustitución de 50 % v/v ZY por 50 % v/v ZYA. Matsui [Matsui, 2007] estudió el efecto de la superficie específica de diferentes polvos de zirconia en la etapa inicial de la sinterización; él concluyó que el aumento de la superficie específica de los polvos finos de zirconia aumentó la velocidad

de contracción debido a un aumento en β_0 . En nuestro caso, el área superficial específica de las partículas ZYA es notablemente superior que la de Al_2O_3 y ZY (capítulo 3, tabla 3.3), por lo tanto se espera un mayor valor de β_0 cuando se sustituyen grandes porcentajes de Al_2O_3 o de ZY por ZYA en los compositos. Entonces, el incremento en el valor de β_0 con: a) el aumento del contenido de ZYA desde 22 hasta 50 % v/v y/o b) la sustitución de 50 % v/v ZY por 50 % v/v ZYA, se debe a la mayor área superficial específica del polvo ZYA, y produce un incremento en la velocidad de sinterización.

Matsui [Matsui, 2008] también investigó el efecto de la concentración de Al_2O_3 en la sinterización de polvos finos de ZrO_2 dopados con Al_2O_3 , demostrando que un aumento en el contenido de Al_2O_3 desde 0 hasta 1% p/p incrementó la velocidad de densificación debido a un aumento tanto de la potencia n (al cambiar el mecanismo de difusión de límite de grano a difusión volumétrica) como de β_0 ecuación (5.9). El mecanismo de sinterización favorecido al dopar la zirconia con pequeñas cantidades de Al_2O_3 lo interpretó Matsui [Matsui, 2008] por la disolución de la Al_2O_3 segregada en los límites de grano de ZrO_2 .

Entonces, la mayor velocidad de sinterización en la etapa intermedia de 50ZYA respecto a los compositos con 10.5, 22 y 50 % v/v ZrO_2 se puede atribuir al aumento del área superficial específica de los polvos junto con el efecto acelerador de la sinterización producida por el dopaje de ZrO_2 con Al_2O_3 en el polvo ZYA. Estos resultados indican que las características del polvo de partida ZYA, en particular su superficie específica, influyen fuertemente en la etapa intermedia de sinterización durante la cual prevalece la difusión superficial.

5.3. CRECIMIENTO DE GRANO DE ZrO_2 EN FUNCIÓN DEL TRATAMIENTO TÉRMICO PARA LOS DISTINTOS COMPOSITOS Al_2O_3 - ZrO_2

En la figura 5.11 se grafica el diámetro de grano medio de ZrO_2 en función de la temperatura de sinterización para los distintos compositos Al_2O_3 - ZrO_2 .

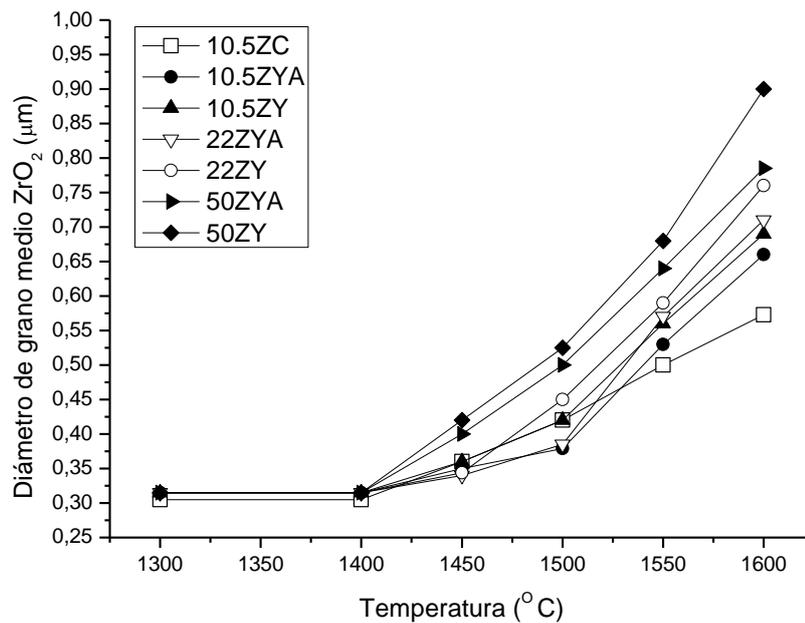
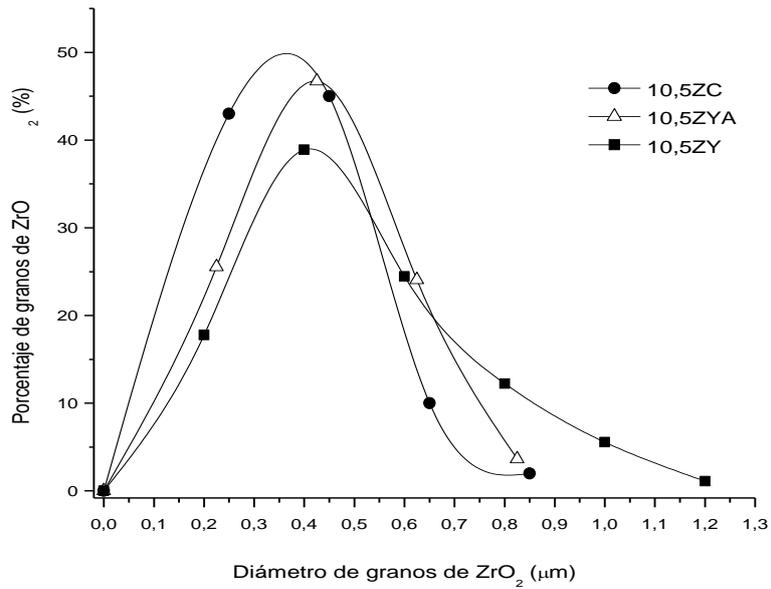


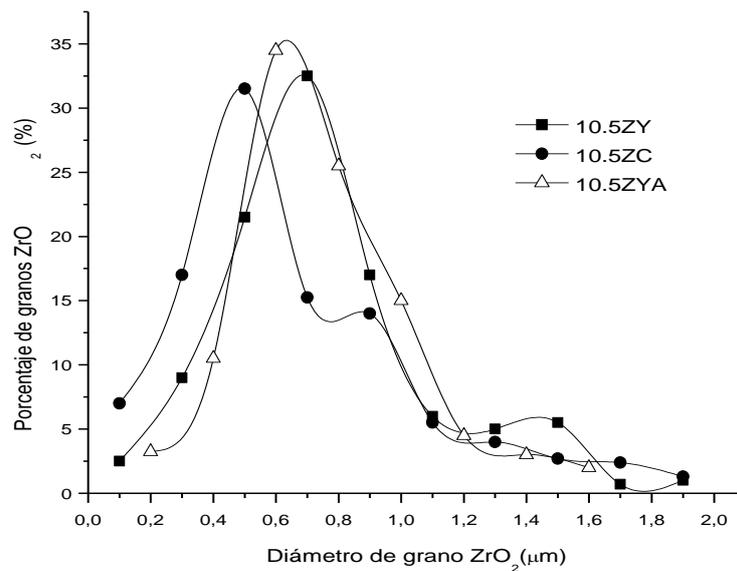
Figura 5.11: Curvas del diámetro de grano medio de ZrO_2 versus la temperatura de sinterización para todos los composites $Al_2O_3-ZrO_2$.

Para todos los composites el diámetro de grano medio de ZrO_2 permanece constante entre 1300 y 1400 °C. En el composite 10.5ZC las partículas finas de ZrO_2 comienzan a crecer a 1400 °C, a temperaturas superiores se observa un aumento gradual del diámetro de grano de ZrO_2 hasta 1600 °C. Los composites 10.5ZY y 10.5ZYA muestran un incremento menor en el diámetro de grano con el aumento de la temperatura de sinterización hasta 1500 °C, seguido por el crecimiento rápido de grano al aumentar la temperatura hasta 1600 °C que conduce a un diámetro de grano de ZrO_2 a 1600 °C mayor que el obtenido para 10.5ZC.

En las figuras 5.12 (a) y (b) se presentan las curvas de distribución de diámetro de los granos de ZrO_2 para los composites con 10.5 % v/v ZrO_2 sinterizados a 1500 °C y 1600 °C, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 5.12: Distribución de diámetro de grano de ZrO₂ para los composites con 10.5 % v/v ZrO₂ sinterizados a distintas temperaturas: (a) 1500 °C, (b) 1600 °C.

En el composite 10.5ZC sinterizado a 1500 °C (fig 5.12 (a)), se observa una distribución de diámetros de grano de ZrO₂ más estrecha con respecto a 10.5ZYA y 10.5ZY, con un porcentaje mayor de granos finos (diámetros entre 0.10 y 0.45 μm) y un porcentaje menor de granos con diámetros entre 0.45 y 0.85 μm; el diámetro de grano más

frecuente es de 0.35 μm . Por el contrario, el diámetro de grano más frecuente para 10.5ZYA y 10.5ZY se desplaza a 0,45 μm y existe un notable aumento en el porcentaje de granos con diámetros entre 0.55 y 1.2 μm .

En la curva de distribución de diámetro de los granos de ZrO_2 para los compositos con 10.5 % v/v de ZrO_2 sinterizados a 1600 $^\circ\text{C}$ se puede observar un mayor volumen de granos de ZrO_2 con diámetros en el rango de 0.6 - 1 μm para los compositos 10.5ZYA y 10.5ZY con respecto a 10.5ZC (fig. 5.12 (b)). El diámetro de grano más frecuente de ZrO_2 para 10.5ZC es de 0.4 μm , se observa que un bajo porcentaje de granos de ZrO_2 poseen diámetros entre 0.75 y 1 μm . Por el contrario, el diámetro de grano más frecuente para 10.5ZYA y 10.5ZY se traslada a valores mayores de 0.62 y 0.68 μm , respectivamente. Se puede apreciar claramente que el método coloidal permite obtener una distribución más fina de granos de ZrO_2 que la obtenida a partir de los polvos comerciales.

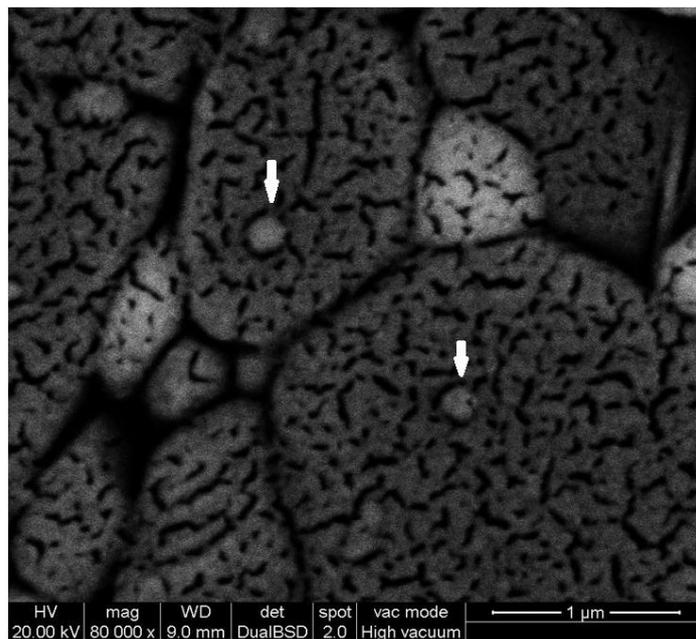


Figura 5.13: Las flechas indican granos de ZrO_2 nanométricos ubicadas en el interior de los granos de Al_2O_3 en el compuesto 10.5ZC sinterizado a 1600 $^\circ\text{C}$.

Como se muestra en la figura 5.2 la mayor parte de los granos de ZrO_2 producidos por la ruta coloidal en el compuesto 10.5ZC, están en el rango 0.1 a 1.2 μm , sin embargo se observa un porcentaje muy bajo ($< 5\%$) de granos de ZrO_2 nanométricos ubicados en el interior de los granos de Al_2O_3 (intergranulares) tal como se presenta en la figura 5.13 [Chevalier, 2005] [Chevalier, 2009]

Los composites 22ZY y 22ZYA exhiben una dependencia del diámetro de grano medio de ZrO_2 con respecto a la temperatura, similar a la observada para 10.5ZY y 10.5ZYA; sin embargo el incremento en el contenido de ZrO_2 desde 10.5 hasta 22 % v/v produce un ligero aumento en el diámetro de grano de ZrO_2 entre 1500 y 1600 °C (fig. 5.11). El aumento en la concentración de ZrO_2 por encima de 22 % v/v incrementa los contactos entre los granos de ZrO_2 acercándose mutuamente y promoviendo su crecimiento, es decir el mayor diámetro de grano de ZrO_2 en los composites con 50 % v/v de ZrO_2 a 1400-1600 °C ocurre por la coalescencia de los granos de ZrO_2 .

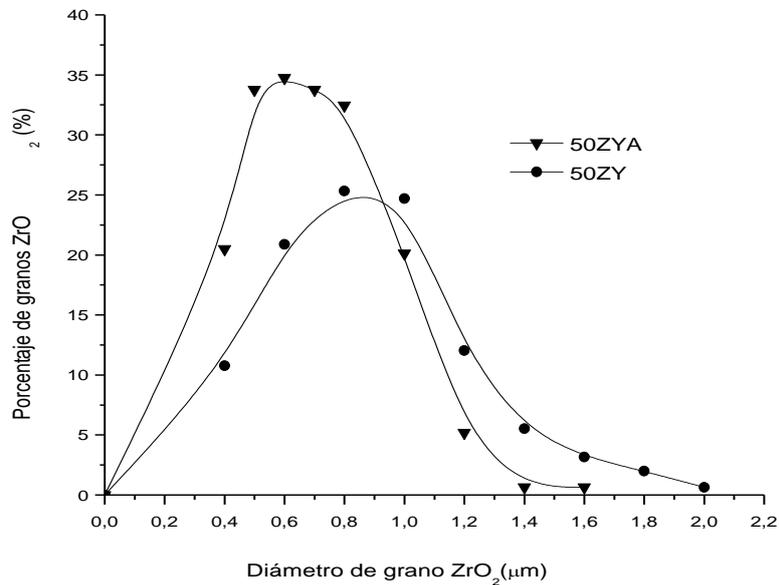
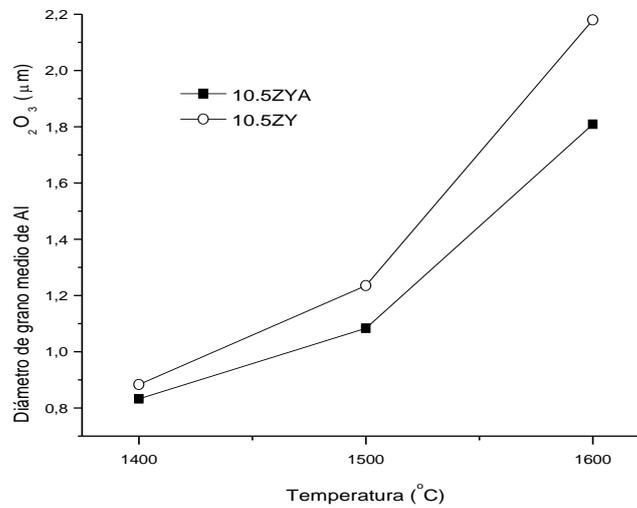


Figura 5.14: Curvas de distribución de diámetro de grano de ZrO_2 para los composites con 50 % v/v ZrO_2 .

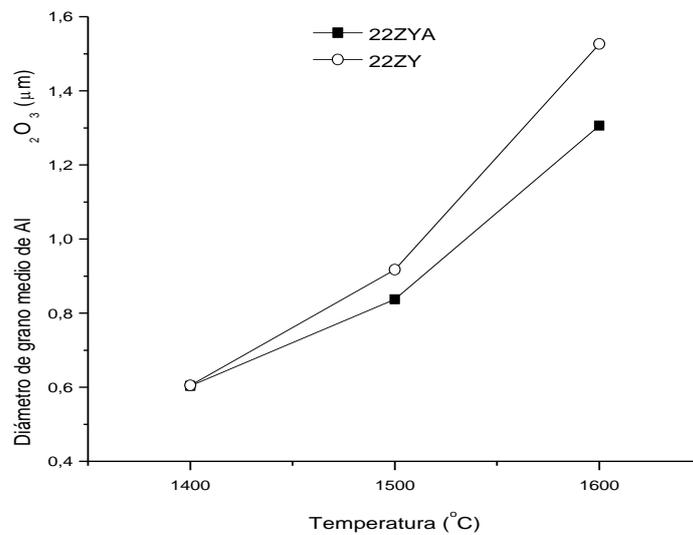
La figura 5.14 muestra que la curva de distribución de diámetro de los granos de ZrO_2 para los composites con 50 % v/v de ZrO_2 sinterizados a 1600 °C se corre hacia diámetros más altos con respecto a los composites con 10.5 % v/v de ZrO_2 (figura 5.12 (b)). La curva de distribución de diámetro de los granos de ZrO_2 para 50ZY se desplaza hacia diámetros de grano mayores con respecto a los de 50ZYA; siendo sus diámetros de grano más frecuentes de 0.7 y 0.9 μm para 50ZYA y 50ZY, respectivamente. El diámetro de grano más pequeño de ZrO_2 a 1600 °C para 50ZYA respecto a 50ZY se atribuye al menor crecimiento de los granos de ZYA en relación con los de ZY en la etapa final de la sinterización (1500-1600 °C, figura 5.11).

5.4. RELACIÓN ENTRE EL DIÁMETRO DE GRANO DE Al_2O_3 Y DE ZrO_2 PARA LOS DISTINTOS COMPOSITOS EN LA ETAPA FINAL DE LA SINTERIZACIÓN

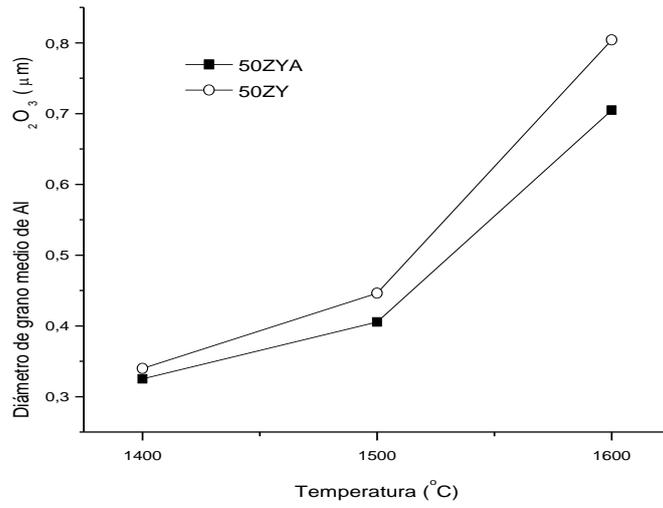
En las figuras 5.15 y 5.16 se grafican los diámetros de grano medio de Al_2O_3 y de ZrO_2 , respectivamente, en función de la temperatura de sinterización en el rango 1400-1600 °C.



(a)

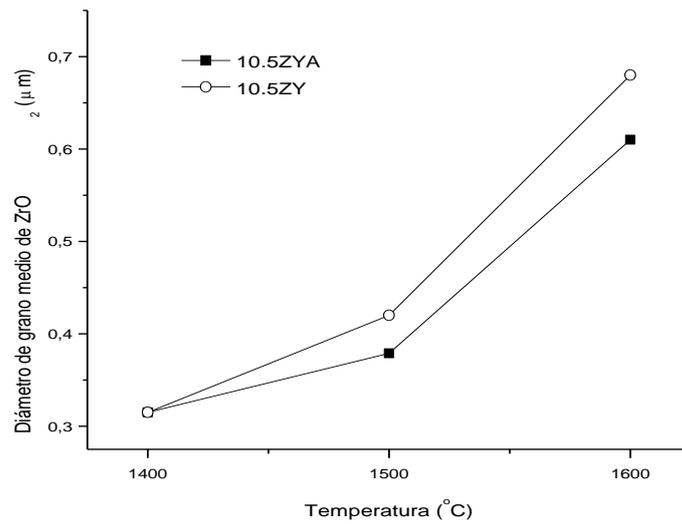


(b)

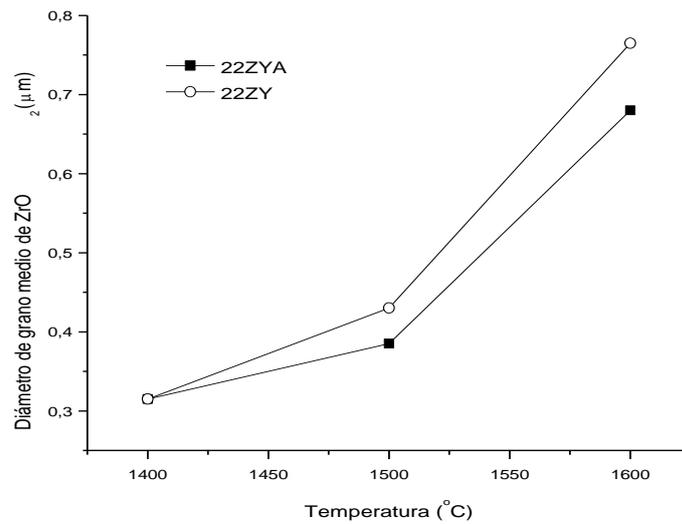


(c)

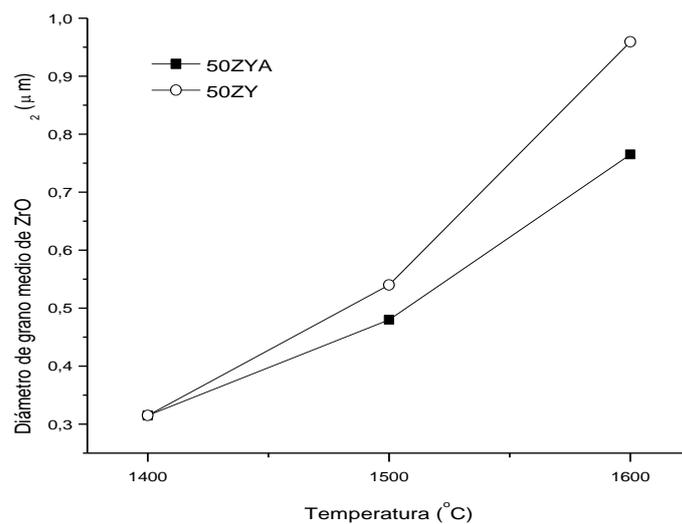
Figura 5.15: Diámetro de grano medio de Al_2O_3 en función de la temperatura de sinterización en el rango 1400-1600 °C para: (a) 10.5ZYA, 10.5ZY; (b) 22ZYA, 22ZY y (c) 50ZYA y 50ZY.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.16: Diámetro de grano medio de ZrO_2 en función de la temperatura de sinterización en el rango 1400-1600 °C para: (a) 10.5ZYA, 10.5ZY; (b) 22ZYA, 22ZY y (c) 50ZYA y 50ZY.

En los gráficos 5.15 y 5.16 se observa un menor crecimiento de los granos en el rango 1400-1500 °C seguido por un crecimiento mayor al aumentar la temperatura desde 1500 °C hasta 1600 °C (etapa final de la sinterización). Para cada contenido de ZrO_2 , la sustitución de ZYA por ZY en los composites produce un mayor incremento (pendiente mayor) tanto del diámetro de grano medio de Al_2O_3 como del diámetro de grano medio

de ZrO_2 entre 1500 y 1600 °C. La diferencia en el diámetro de grano medio de Al_2O_3 entre los composites A-ZYA y A-ZY a 1600 °C se hace menor a medida que aumenta el contenido de ZrO_2 , a altos contenidos de ZrO_2 el efecto de la disminución de su tamaño de grano en el crecimiento de grano de Al_2O_3 es menos pronunciado. Por el contrario, la diferencia en el diámetro de grano medio de ZrO_2 entre los composites A-ZYA y A-ZY a 1600 °C, es más marcada en los composites con 50 vol% ZrO_2 . Como se describió en la sección 5.2, el dopaje de ZrO_2 con Al_2O_3 acelera la densificación en la etapa intermedia al cambiar el mecanismo de difusión de límite de grano a difusión en volumen, debido a que el crecimiento de los granos ocurre principalmente por difusión en borde de grano la presencia de Al_2O_3 en el polvo ZYA también reduce el crecimiento de los granos de ZrO_2 ; el efecto del dopaje con Al_2O_3 en la disminución del diámetro de grano de ZrO_2 a 1500 °C - 1600 °C es más significativo en los composites con 50 vol% ZrO_2 .

A medida que el diámetro de los granos de ZrO_2 aumenta, al sustituir ZYA por ZY, disminuye la superficie de contacto entre los granos de Al_2O_3 y los de ZrO_2 y el crecimiento de grano de Al_2O_3 se hace más apreciable.

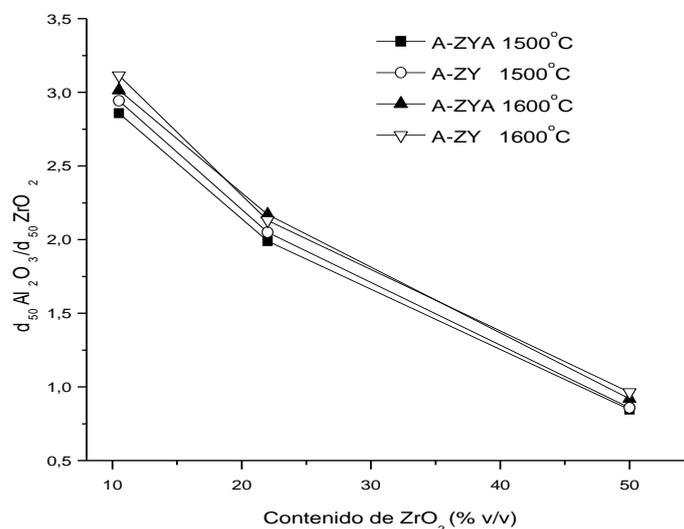


Figura 5.17: Diámetro de grano medio de Al_2O_3 / diámetro de grano medio de ZrO_2 ($d_{50} Al_2O_3/d_{50} ZrO_2$) en función del contenido de ZrO_2 para los distintos composites sinterizados a 1500 °C y 1600 °C.

Al incrementarse el contenido de ZrO_2 desde 10.5 hasta 50 % v/v el crecimiento de grano de Al_2O_3 se hace menor mientras que el crecimiento de grano de ZrO_2 es más pronunciado, en este sentido las curvas de diámetro de grano de ZrO_2 versus temperatura para los compositos con distintas composiciones son opuestas a las de diámetro de grano de Al_2O_3 versus temperatura (figs. 5.15 y 5.16). Es decir, como se describió anteriormente tanto la disminución del tamaño de grano de ZrO_2 como el aumento en su concentración incrementa la superficie de contacto entre los granos de Al_2O_3 y los de ZrO_2 y reduce el crecimiento de grano de Al_2O_3 . Por el contrario, la presencia de 0.3 % p/p Al_2O_3 en el polvo de ZrO_2 de partida y la menor concentración de ZrO_2 en los compositos disminuyen el crecimiento de los granos de ZrO_2 en la etapa final de la sinterización [Harushige, 1991].

En la figura 5.17 se representa la relación diámetro de grano medio de Al_2O_3 / diámetro de grano medio de ZrO_2 ($d_{50} Al_2O_3/d_{50} ZrO_2$) en función del contenido de ZrO_2 para los compositos A-ZYA y A-ZY sinterizados a 1500 °C y 1600 °C.

De acuerdo a lo descrito en los párrafos anteriores la relación $d_{50} Al_2O_3/d_{50} ZrO_2$ decrece con el aumento del contenido de ZrO_2 . A mayor concentración de ZrO_2 , el $d_{50} Al_2O_3$ disminuye y el $d_{50} ZrO_2$ aumenta, comportamiento que determina una reducción de la relación $d_{50} Al_2O_3/d_{50} ZrO_2$. Las curvas de los compositos A-ZYA y A-ZY son similares y prácticamente superpuestas; para cada composición al aumentar el contenido de ZrO_2 en los compositos A-ZY aumenta tanto el $d_{50} ZrO_2$ como el $d_{50} Al_2O_3$ respecto a los A-ZYA, de esta manera la relación $d_{50} Al_2O_3/d_{50} ZrO_2$ posee valores similares para las distintas composiciones de ambos compositos a 1500 °C y 1600 °C.

5.5. CONCLUSIONES PARCIALES

- Los conformados de Al_2O_3 alcanzan su máxima densificación a 1500°C, mientras que en los compositos Al_2O_3 - ZrO_2 su mayor densidad se logra a 1600°C.
- Los compositos preparados con las mezclas A-ZC tienen densidades relativas menores respecto a los compositos A-ZYA y A-ZY en el rango de temperaturas entre 1100 y 1400 °C.

- La velocidad de sinterización de Al_2O_3 y de los composites $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ en la etapa intermedia está controlada por el mecanismo de difusión en límite de grano.
- La menor velocidad de sinterización en la etapa intermedia de los composites $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ con respecto a Al_2O_3 se atribuye al valor más alto de la energía de activación.
- La energía de activación permanece casi constante con el incremento del contenido de ZrO_2 desde 10.5 hasta 50 % v/v en los composites; sin embargo β_0 aumenta con el incremento en el contenido de ZYA desde 22 hasta 50 % v/v y con la sustitución de 50 % v/v de ZY por 50 % v/v de ZYA. El aumento en β_0 se atribuye al incremento en el área superficial específica de los polvos.
- La mayor velocidad de sinterización en la etapa intermedia de 50ZYA respecto a 50ZY y a los composites con 10.5 y 22 % v/v ZrO_2 se puede atribuir al aumento del área superficial específica de los polvos (mayor β_0), junto con el efecto acelerador de la sinterización producida por el dopaje de ZrO_2 con Al_2O_3 en el polvo ZYA.
- Las características del polvo ZYA de partida, en particular su superficie específica y contenido de Al_2O_3 , influyen fuertemente en la etapa intermedia de la sinterización.
- El incremento significativo en el diámetro medio de los granos de Al_2O_3 en Al_2O_3 pura a temperaturas superiores a 1400 °C ocasiona una disminución apreciable en la velocidad de sinterización de Al_2O_3 .
- A través del método coloidal se puede obtener una distribución más fina de granos de ZrO_2 que la obtenida utilizando los polvos de ZrO_2 comerciales.
- En los conformados 10.5ZYA y 10.5ZY los granos de Al_2O_3 comienzan a crecer a temperaturas mayores que 1300°C; en el composite 10.5ZC los granos finos de ZrO_2 homogéneamente distribuidos dentro de la matriz de Al_2O_3 no sólo retardan el comienzo del crecimiento de los granos de Al_2O_3 hasta 1400 °C, sino que también reducen eficientemente el crecimiento de grano de Al_2O_3 hasta la temperatura final de 1600 °C.
- El incremento en el contenido de ZYA y ZY en los composites desde 10.5 hasta 50 % v/v inhibe el crecimiento de grano de Al_2O_3 en la etapa intermedia de la

sinterización y reduce el crecimiento de grano de Al_2O_3 en la etapa final de la sinterización (1500 – 1600 °C).

- En el composito 22ZC las partículas agregadas en el estado en verde producen también agregación de las partículas finas de ZrO_2 , lo que origina una disminución de su capacidad para reducir el crecimiento de grano de Al_2O_3 .
- El menor diámetro de grano de ZrO_2 , la uniformidad de su distribución en la matriz y el aumento del contenido de ZrO_2 son tres factores que contribuyen a minimizar el crecimiento de los granos de Al_2O_3 .
- Para todos los compositos el diámetro de grano medio de ZrO_2 varía poco entre 1300 y 1500 °C, seguido por un crecimiento mayor al aumentar la temperatura desde 1500 °C hasta 1600 °C.
- El incremento en el contenido de ZrO_2 desde 10.5 hasta 50 % v/v produce un incremento en el diámetro de grano medio de ZrO_2 entre 1500-1600 °C; a medida que el contenido de ZrO_2 aumenta el crecimiento del grano de Al_2O_3 se hace menor mientras que crecimiento del grano de ZrO_2 se hace más apreciable.
- Para todas las composiciones la sustitución de ZYA por ZY en los compositos Al_2O_3 - ZrO_2 incrementa tanto el diámetro de grano de ZrO_2 como el diámetro de grano de Al_2O_3 entre 1500 y 1600 °C.
- A medida que aumenta el contenido de ZrO_2 , la diferencia en el diámetro de grano medio de Al_2O_3 entre los compositos A-ZYA y A-ZY a 1600 °C se hace menor, mientras que la diferencia en el diámetro de grano medio de ZrO_2 es más significativa.
- La presencia de 0.3 % p/p Al_2O_3 en el polvo de ZrO_2 de partida y la menor concentración de ZrO_2 en los compositos disminuyen el crecimiento de los granos de ZrO_2 en la etapa final de la sinterización.
- La utilización del polvo de ZrO_2 dopado con Al_2O_3 en lugar del polvo de ZrO_2 sin dopar, tiene un efecto más marcado en los compositos con 50 vol % ZrO_2 . En ellos la presencia de 0.3 % p/p de Al_2O_3 en el polvo de ZrO_2 de partida no sólo incrementa la velocidad de sinterización en la etapa intermedia, sino que también disminuye significativamente el crecimiento de los granos de ZrO_2 en la etapa final de la sinterización.

5.6. BIBLIOGRAFIA

- Amat, 2014 Amat N.F, Muchtar A, Ghazali M.J, Nayaja N. Suspension Stability and Sintering Influence on Ytria-stabilized Zirconia Fabricated by Colloidal Processing. *Ceramic International*. 40 5413-5419 (2014)
- Chevalier, 2005 Chevalier J, Bartolomé J.F, Diaz L.A and Torrecillas. Nanostructured Ceramic oxides with a slow Crack growth resistance close to covalent materials. *Nano Letters*. Vol 5 No7 1297-1301. (2005)
- Chevalier, 2009 Chevalier J, Gremillard L. Ceramics for medical applications: A picture for next 20 years. *J Eur Ceram Soc*. 29 1245-1255 (2009)
- Hallman, 2012 Hallmann L, Ulmer P, Reusser E, Louvel M, Hämmerle C. Effect of dopants and sintering temperature on microstructure and low temperature degradation of dental Y-TZP-zirconia. *J Eur Cer Soc*. V 32, 16 (2012)
- Harushine, 1991 Harushige T, Nozato R and Hamamoto M. Effect of Alumina Addition on the Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transformation in Zirconia–3 mol% Ytria. *J Am Cer Soc*. V 74, 2, p 440–443, (1991)
- Jenqdaw, 1990 Jenqdaw W and Raj R. Estimate of the Activation Energies for Boundary Diffusion from Rate-Controlled Sintering of Pure Alumina, and Alumina Doped with Zirconia or Titania. *J Am Cer Soc*. V 73, 5, p 1172–1175, (1990)
- Jenqdaw, 1991 Jenqdaw W and Raj R. Activation Energy for the Sintering of Two-Phase Alumina/Zirconia Ceramics. *J Am Cer Soc*. V 74, 8, p 1959–1963, (1990)
- Johnson, 1969 Johnson D. L, New Method of Obtaining Volume, Grain-Boundary, and Surface Diffusion Coefficients from Sintering Data. *J. Appl. Phys.*, 40 [1] 192–200 (1969)

- Matsui, 2004 Matsui K, Ohmichi N, Ohgai M, Yamakawa T, Uehara M, Enomoto N And Hojo J. nitial Sintering Mechanism of Fine Zirconia Particles Including a Small Amount of Alumina. Journal of the Ceramic Society of Japan. Vol.112 4. Structural Oxide Ceramics pp.S343 - S349. (2004)
- Matsui, 2007 Matsui K, Matsumoto A, Uehara M, Enomoto N. and Hojo J. Sintering kinetics at isothermal shrinkage. Effect of specific surface area on the initial sintering stage of fine zirconia powder. J. Am. Ceram. Soc. 90 (1) 44-49 (2007)
- Matsui, 2008 Matsui K, Yamakawa T, Uehara M, Enomoto N. and Hojo J, Mechanism of alumina-enhanced sintering of fine zirconia powder: influence of alumina concentration on the initial stage sintering. J. Am. Ceram. Soc. 91(6) 1888-1897. (2008)
- Moriyoshi, 1970 Moriyoshi Y. and Komatsu W., Kinetics of initial sintering with grain growth. J. Am. Ceram. Soc. 53 (12) 671-675 (1970).
- Naglieri, 2013 Naglieri V, Palmero P, Montanaro L, Chevalier J. Elaboration of Alumina-Zirconia Composites: Role of the Zirconia Content on the Microstructure and Mechanical Properties. Journal Materials. 6 2090-2102 (2013)
- Pérez –Maqueda, 2009 Pérez-Maqueda, Criado J. M.and Real C.. Kinetics of the Initial Stage of Sintering from Shrinkage Data: Simultaneous Determination of Activation Energy and Kinetic Model from a Single Nonisothermal Experiment. J. Am. Ceram. Soc., 85 [4] 763–68 (2002)
- Raffererty, 2009 Rafferty A, Alsebaie A.M, Olabi A.G, Prescott T. Properties of Zirconia-Toughened-Alumina Prepared via Powder Processing and Colloidal Processing Routes. Journal of Colloid and Interfase Science 329 310-315 (2009)
- Rao, 2003 Rao P.G, Iwasa M, Tanaka T, Kondoh I, Inoue T. Preparation an Mechanical Properties of Al₂O₃-15wt%ZrO₂ Composites. Scripta Materialia. 48 437-441 (2003)

- Srdić, 1997 Srđić V.V, Radojić L. Transformation Toughening in Sol-Gel Derived Alumina-Zirconia Composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (8) 2056-60 (1997)
- Suarez, 2012 Suárez G, Rendtorff N, Scian A y Aglietti E. Isothermal sintering kinetic of 3YTZ and 8YSZ: Cation diffusion. *Ceramics International.* V 39 1 P 261-268. (2012)
- Wakai, 1989 Wakai F, Kodama Y, Sakorguchi S, Murayama M, Kato H. and Nagone T, in *Proceedings of the MRS International Meeting on Superplasticity.* Materials Research Society, Pittsburgh, PA, vol.7 p. 259. (1989)
- Wang, 1991 Wang J and Raj R. Activation energy for the sintering of two-phase alumina/zirconia ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (8) 1959-1963. (1991).
- Young, 1970 Young W. S. and Cutler I. B., Initial sintering with constant rates of heating. *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (12) 659-663 (1970).
- Zarate, 2004 Zárate J, Contreras G, Juárez M, Pérez C. Relación Microestructura-Propiedades Mecánicas y Térmicas de Compositos de Circonia-Alúmina. *Revista Mexicana De Física* 50 1, 54–56 (2004)

CAPÍTULO 6

PROPIEDADES MECÁNICAS

En este capítulo se estudian la densidad y las propiedades mecánicas, entre ellas: módulo de elasticidad, dureza, tenacidad a la fractura y resistencia a la flexión de los distintos compositos en función del contenido de zirconia y de la temperatura de sinterización en el rango 1500 - 1600 °C. Los valores obtenidos para los compositos se comparan con los medidos para Al_2O_3 . La densidad y las propiedades mecánicas de Al_2O_3 y de los compositos se correlacionan con la microestructura de los mismos, estudiada en el capítulo anterior. Esta investigación permitirá seleccionar las condiciones adecuadas de procesamiento de los compositos adecuadas para lograr valores óptimos de cada una de las propiedades mecánicas estudiadas.

6.1. EFECTO DEL CONTENIDO DE ZrO_2 Y DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN EN LA DENSIDAD

La figura 6.1 describe la densidad relativa de las muestras sinterizadas a 1500 °C en función del contenido de ZrO_2 . La Al_2O_3 pura alcanza una densidad relativa a 1500 °C mayor que los compositos $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ con distintas composiciones; a pesar del importante crecimiento de grano de Al_2O_3 a 1500 °C, la aceleración en la densificación de Al_2O_3 en la etapa intermedia redundo en valores altos de densidad (capitulo 5, fig. 5.1). Las curvas de los compositos A-ZY y A-ZYA son similares, los valores de densidad de los compositos A-ZY son apenas superiores que los de A-ZYA en todo el rango de composiciones. La densidad sinterizada de los compositos se incrementa con el aumento del contenido de ZrO_2 desde 10.5 hasta 50 % v/v; el incremento en el

contenido de ZYA y ZY reduce el crecimiento de grano de Al_2O_3 en la etapa final de la sinterización y permite alcanzar mayores densidades sinterizadas a $1500\text{ }^\circ\text{C}$.

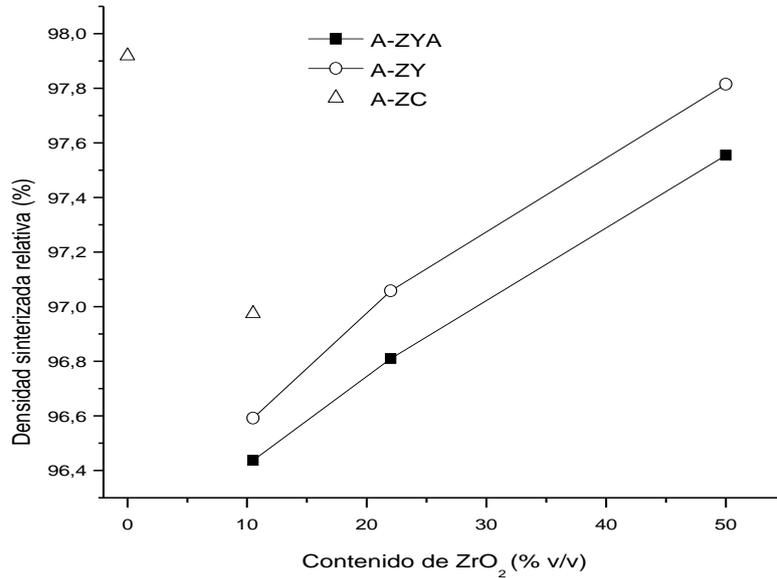
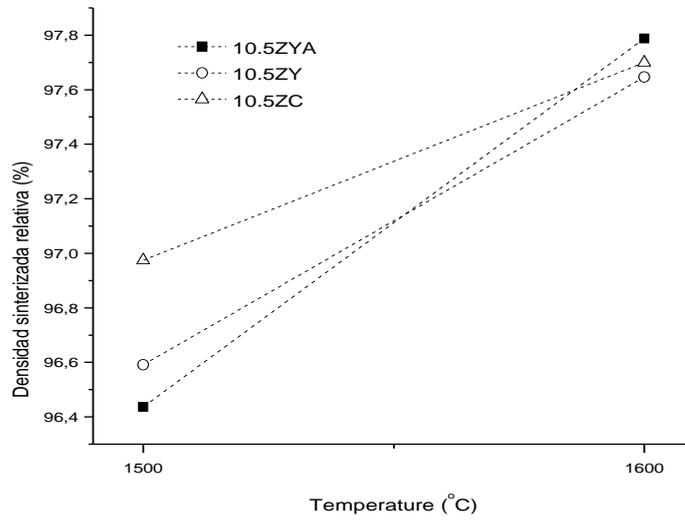


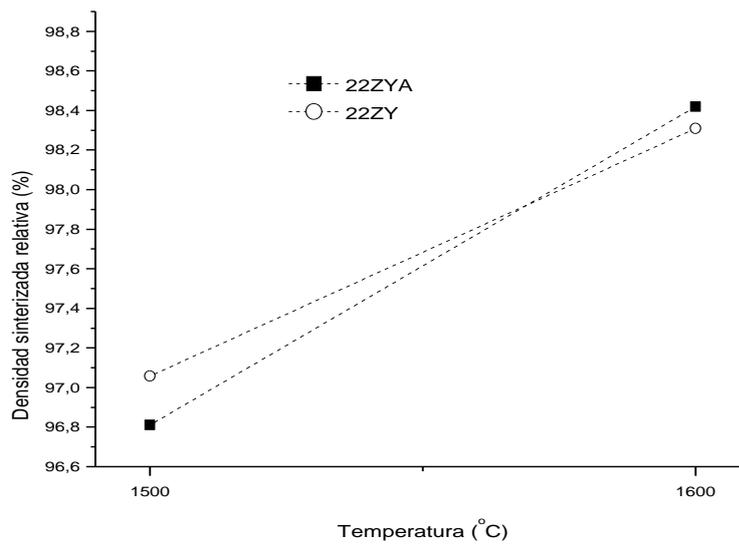
Figura 6.1: Densidad sinterizada relativa en función del contenido de ZrO_2 para las muestras sinterizadas a $1500\text{ }^\circ\text{C}$.

El composito 10.5ZC presenta una densidad mayor respecto a los compositos de igual composición conformados con ZYA y ZY; los granos finos de ZrO_2 homogéneamente distribuidas dentro de la matriz de Al_2O_3 en el composito 10.5ZC reducen más eficientemente el crecimiento de grano de Al_2O_3 a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ y se logran densidades mayores que cuando se utilizan los polvos comerciales de ZrO_2 (ZY y ZYA).

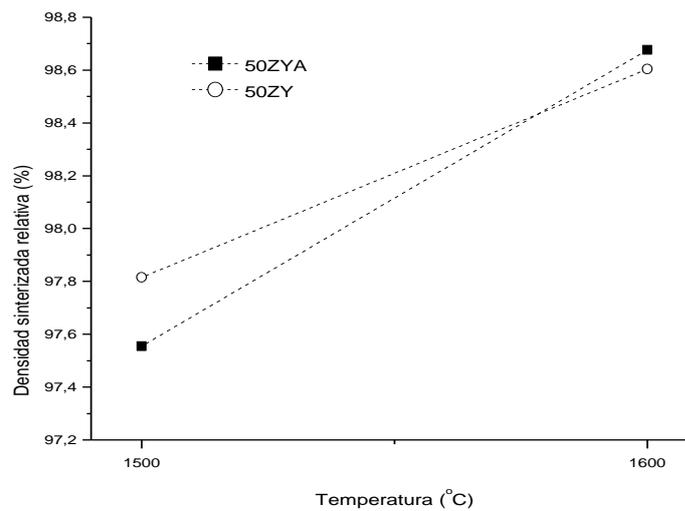
Las figuras 6.2 muestran el efecto del incremento de la temperatura de sinterización desde $1500\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $1600\text{ }^\circ\text{C}$ en la densificación de Al_2O_3 y de los distintos compositos Al_2O_3 - ZrO_2 .



(a)



(b)



(c)

Figura 6.2: Densidad sinterizada relativa versus temperatura de sinterización para: (a) 10.5ZYA, 10.5ZY, 10.5ZC; (b) 22ZYA, 22ZY, Al_2O_3 ; (c) 50ZYA, 50ZY.

El crecimiento exagerado de los granos de Al_2O_3 entre 1500-1600 °C en la Al_2O_3 pura (capítulo 5, sección 5.1, figura 5.3) disminuye significativamente la densidad sinterizada de la misma al incrementarse la temperatura desde 1500 °C hasta 1600 °C (Fig. 6.2 (b)). En los composites, el incremento de la temperatura acelera los mecanismos de difusión a través de los bordes de grano y de difusión a través de la red cristalina, en los cuales el transporte de materia procede desde el límite de grano hacia el cuello entre partículas produciendo una mayor densificación. Para cada composición, la densidad de los composites producidos con ZYA aumenta con mayor pendiente al incrementarse la temperatura desde 1500 °C hasta 1600 °C que la densidad de los composites obtenidos con ZY; esto conduce a una mayor densificación a 1600 °C de los composites ZYA con respecto a los ZY. En la figura 6.3 se muestra el efecto del incremento de temperatura en el rango 1500 - 1600 °C en el diámetro de grano medio de Al_2O_3 .

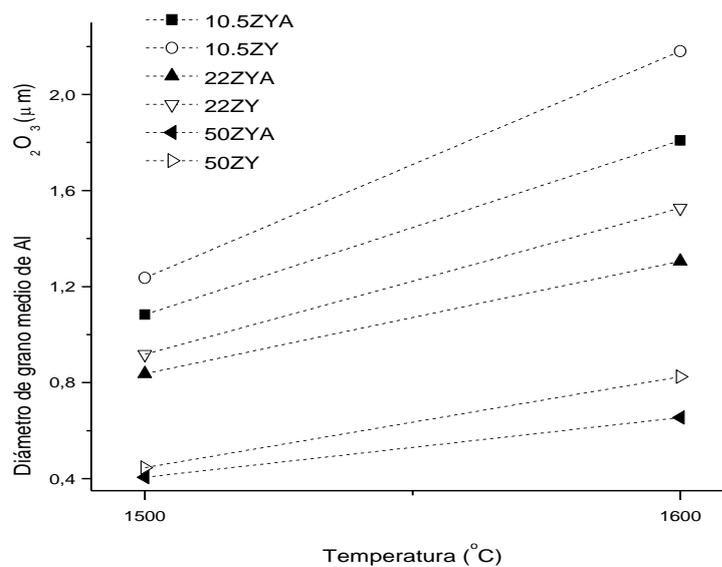


Figura 6.3: Diámetro de grano medio de Al_2O_3 versus temperatura de sinterización para los distintos composites.

La sustitución de ZYA por ZY en los composites con 10.5, 22 y 50 % v/v de ZrO_2 produce un mayor incremento del diámetro de grano medio de Al_2O_3 al ascender la temperatura desde 1500 °C hasta 1600 °C; en consecuencia la mayor pendiente de la recta diámetro de grano medio de Al_2O_3 versus temperatura entre 1500 y 1600°C para los composites ZY produce un menor incremento de la densidad con la temperatura en dicho rango (figura 6.2). La diferencia en el diámetro de grano medio de Al_2O_3 entre los composites A-ZYA y A-ZY a 1600 °C se hace menor a medida que aumenta el contenido de ZrO_2 , comportamiento que determina también una variación menor en sus densidades a 1600 °C. A altos contenidos de ZrO_2 , el efecto de la disminución de su tamaño de grano en el crecimiento de grano de Al_2O_3 es menos pronunciado. La densidad del composite 10.5ZC se incrementa menos con la variación de temperatura que lo observado para los composites 10.5ZYA y 10.5ZY (fig. 6.2 (a)). Este comportamiento se explicará en la sección 6.3.

La figura 6.4 muestra la densidad sinterizada relativa y el diámetro de grano medio de Al_2O_3 de los distintos conformados sinterizados a 1600 °C en función del contenido de ZrO_2 .

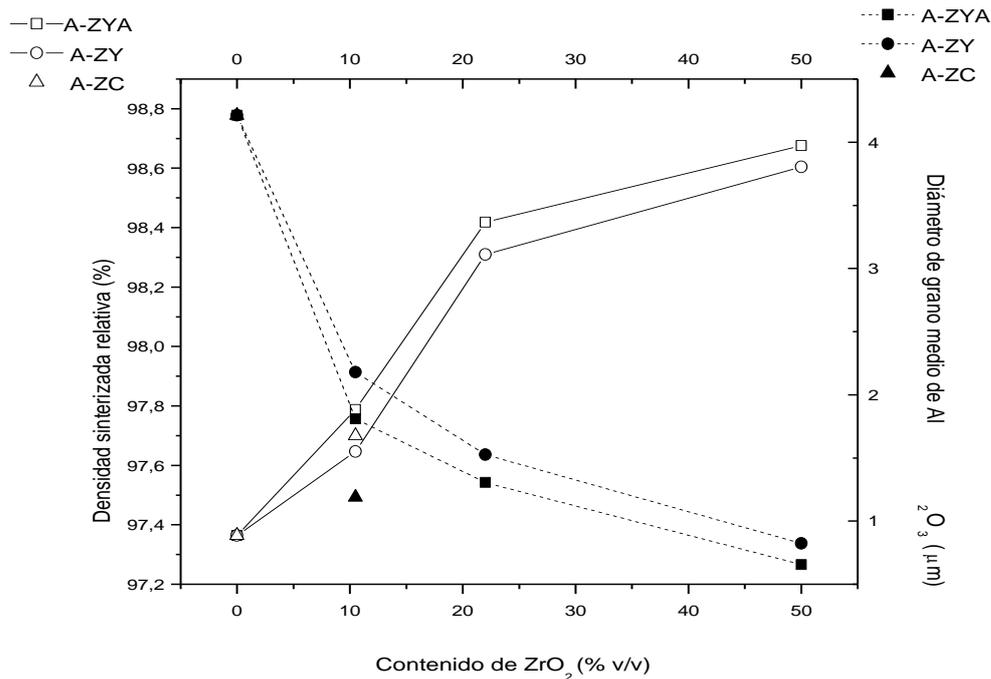


Figura 6.4: Densidad sinterizada y diámetro de grano medio de Al_2O_3 en función del contenido de ZrO_2 para las muestras sinterizadas a $1600\text{ }^\circ C$.

El incremento en el contenido de ZYA o de ZY desde 0 hasta 50 % v/v aumenta la densidad sinterizada relativa, este comportamiento está relacionado con el crecimiento de grano de Al_2O_3 en la etapa final de la sinterización. Se observa una disminución importante del diámetro de grano medio de Al_2O_3 a $1600\text{ }^\circ C$ con el aumento del contenido de ZrO_2 de 0 a 22 % v/v, seguido por un decrecimiento menor en el rango 22-50 % v/v ZrO_2 . La inhibición significativa del crecimiento de grano de Al_2O_3 entre 0 y 22% v/v ZrO_2 incrementa la velocidad de sinterización y en consecuencia la densidad relativa a $1600\text{ }^\circ C$. La menor reducción del diámetro de grano medio de Al_2O_3 con el aumento del contenido de ZrO_2 desde 22 hasta 50 % v/v produce un menor incremento en la densidad relativa. Las composiciones con 22 y 50 % v/v ZrO_2 reducen eficientemente la velocidad de crecimiento de los grano de Al_2O_3 (capítulo 5, sección 5.1) dando valores del diámetro de grano medio de $Al_2O_3 \leq 1,5\text{ }\mu m$, la inhibición del crecimiento de grano de Al_2O_3 es mayor en los composites con 50 % v/v ZrO_2 los cuales alcanzan los valores mayores de densidad sinterizada. Como se observa en la Figura 6.4 la densificación de los composites A-ZYA a $1600\text{ }^\circ C$ es ligeramente superior a los A-ZY y la densidad sinterizada relativa de 10.5ZC es similar a la de 10.5ZY y 10.5ZYA.

6.2. EFECTO DEL CONTENIDO DE ZrO_2 Y DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN EN LA DUREZA

La dureza de los materiales cerámicos depende de su microestructura: composición, tamaño de grano, agrietamiento y porosidad.

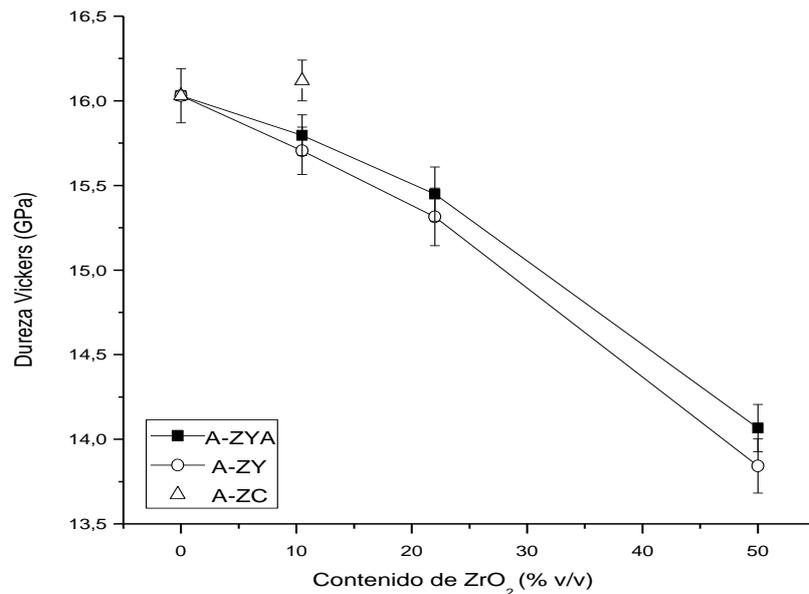


Figura 6.5: Dureza Vickers (Hv) versus contenido de ZrO_2 para las muestras sinterizadas a 1500 °C.

La figura 6.5 muestra la dureza Vickers en función del contenido de ZrO_2 para Al_2O_3 y los composites sinterizados a 1500 °C. La interpretación de los valores de dureza requiere tener en cuenta la microestructura de cada muestra y por lo tanto el efecto simultáneo de tres variables: la composición, el tamaño de grano de Al_2O_3 y la densidad. La Al_2O_3 posee mayor dureza que la ZrO_2 [Zárate, 2004] [De Aza, 2002], por lo que se espera una disminución de la dureza al aumentar la cantidad de ZrO_2 presente en los composites [szutkowska, 2004]. Según Rice [Rice 1994] y Naglieri [Naglieri, 2013] la tendencia generalmente aceptada es que en materiales de grano fino Hv aumenta con la disminución del tamaño de grano (G), de la siguiente forma: $Hv \propto G^{-1/2}$. Para muestras de alúmina, Krell [Krell, 1995] [Rafferty, 2009] atribuyó el aumento en la dureza con la disminución de tamaño de grano a la reducción en la movilidad de las dislocaciones. Por otro lado, los materiales más densos poseen mayor dureza; en general la dureza

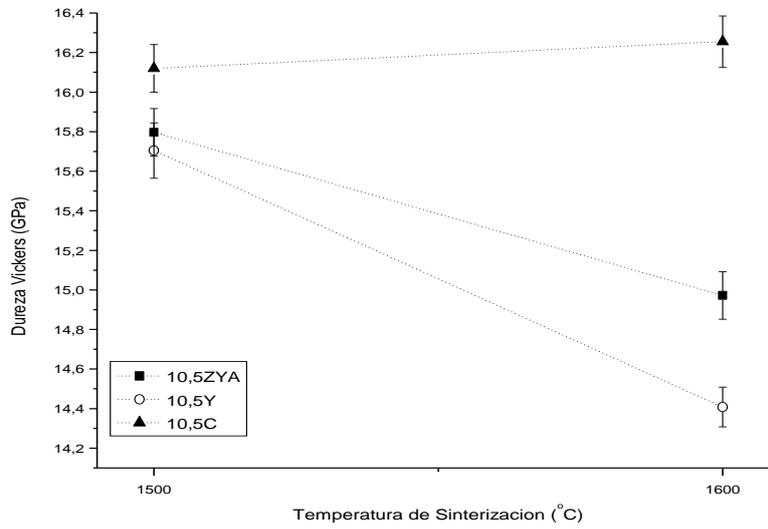
presenta una caída exponencial al incrementarse la porosidad del material [Naglieri, 2013].

En Al_2O_3 pura su composición y densidad alta a 1500°C contribuyen al aumento de Hv; por otro lado, como se muestra en el capítulo 5 (fig. 5.3), el diámetro de grano medio de Al_2O_3 sinterizada a 1500°C está por encima de $2\ \mu\text{m}$ y contribuye a la reducción de la dureza; el valor medido de 16 GPa, resulta entonces de una relación de compromiso entre un valor alto de dureza (por la composición y densidad) y un valor bajo por el tamaño de grano.

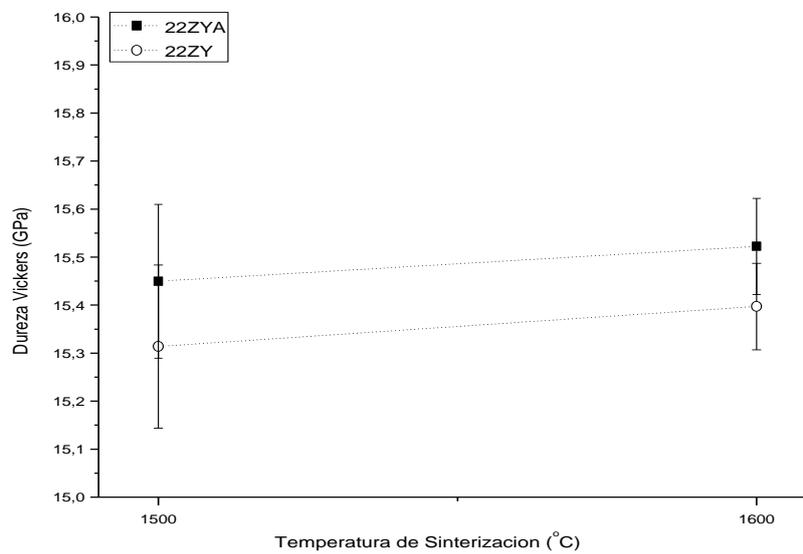
La dureza posee valores similares para los composites con 10.5 y 22 % v/v ZrO_2 y disminuye cuando el contenido de ZrO_2 se incrementa a 50 % v/v (figura 6.5). El diámetro de grano medio de Al_2O_3 en los composites con las distintas composiciones a 1500°C se mantiene en valores bajos $\leq 1.2\ \mu\text{m}$ (capítulo 5, fig. 5.3) y se puede considerar que no contribuye a la reducción de la dureza. Considerando la composición de los composites y sus densidades, el incremento del contenido de ZrO_2 desde 10.5 hasta 22 % v/v provoca tanto una ligera disminución de la dureza (por el mayor contenido de ZrO_2) como un aumento de la misma por la mayor densidad (figura 6.1), de dicho balance surgen valores similares de Hv para las dos composiciones. La mayor dureza del composite 10.5ZC respecto a 10,5ZYA y 10,5ZY se atribuye a una mayor densidad del composite 10.5ZC (Fig. 6.1).

A pesar del incremento en la densidad con el aumento del contenido de ZrO_2 desde 22 hasta 50 % v/v (figura 6.1), los valores de dureza para 50 % v/v ZrO_2 son notablemente inferiores a los de 22 % v/v ZrO_2 ; esta diferencia en los valores de Hv se puede explicar teniendo en cuenta que la mayor sustitución de Al_2O_3 por la fase de menor dureza ZrO_2 en los composites con 50 % v/v ZrO_2 provoca una caída en la dureza.

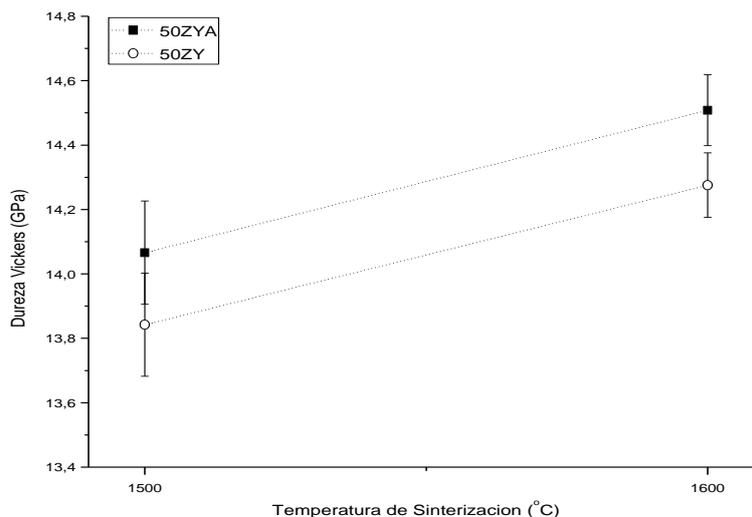
En la figuras 6.6 se grafica la dureza Vickers (Hv) versus la temperatura de sinterización para los diferentes composites Al_2O_3 - ZrO_2 . La Al_2O_3 no se incluye en los gráficos ya que no se pudo determinar su dureza a 1600°C (este comportamiento se explicará en la sección 6.4).



(a)



(b)



(c)

Figura 6.6: Dureza Vickers versus temperatura de sinterización para: (a) 10.5ZYA, 10.5ZY, 10.5ZC; (b) 22ZYA, 22ZY; (c) 50ZYA, 50ZY.

El incremento de temperatura desde 1500 °C hasta 1600 °C acelera la movilidad de los límites de grano y produce un incremento importante del diámetro de grano medio de Al_2O_3 en las composiciones con 10.5 % v/v ZrO_2 , con excepción del composito 10.5ZC; dicho incremento se hace cada vez menor al aumentar el contenido de ZrO_2 desde 10.5 hasta 50 % v/v (figura 6.3). Para las composiciones con 10.5 y 22 % v/v ZrO_2 la densidad se incrementa gradualmente con la temperatura (figura 6.2), sin embargo el distinto comportamiento del crecimiento de grano de Al_2O_3 con la temperatura en dichos compositos es el factor principal que determina la variación de la dureza. El crecimiento de grano de Al_2O_3 importante de los compositos 10.5ZYA y 10.5ZY entre 1500 °C y 1600 °C (mayor a 1.6 μm a 1600 °C) produce una caída de la dureza a 1600 °C (figura 6.6). La reducción en la movilidad de los límites de grano de Al_2O_3 en los compositos con 22 % v/v ZrO_2 y 10.5ZC al aumentar la temperatura no produce una disminución de la dureza, la misma varía muy poco con la temperatura.

Los compositos con 50 % v/v ZrO_2 inhiben eficientemente el crecimiento de grano de Al_2O_3 en el rango 1500-1600 °C, en consecuencia Hv se correlaciona con la variación de la densidad, de esta manera Hv aumenta con el incremento de temperatura. Para todas las composiciones la dureza a 1600 °C de los compositos A-ZYA es ligeramente

superior a la correspondiente a los composites A-ZY, debido a los valores mayores de densidad de los composites A-ZYA.

La figura 6.7 muestra la dureza Vickers (Hv) versus el contenido de ZrO_2 para los composites preparados con ZY y ZYA y para el composite 10.5ZC sinterizados a 1600 °C.

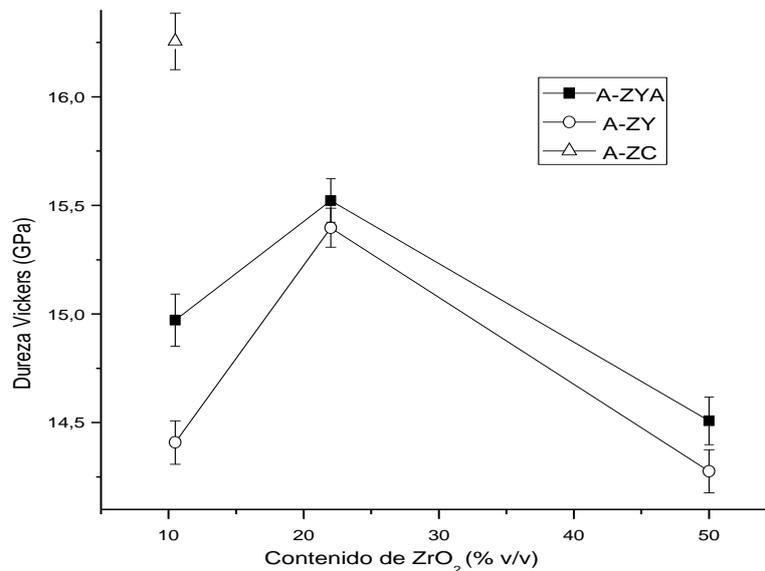


Figura 6.7: Dureza vickers (Hv) en función del contenido de ZrO_2 para los distintos composites Al_2O_3 - ZrO_2 sinterizados a 1600 °C.

Para los composites producidos con ZY y ZYA la máxima dureza se observa para la composición con 22 % v/v ZrO_2 . Como se mencionó anteriormente para los composites 10.5ZY y 10.5ZYA el incremento en el diámetro de grano de Al_2O_3 a valores mayores que 1.6 μm disminuye los valores de Hv. En el capítulo 5 (sección 5.2) se demostró que la reducción en el tamaño de grano de ZrO_2 por el método coloidal disminuye notablemente el crecimiento de grano de Al_2O_3 ; en consecuencia el valor más alto de dureza del composite 10.5ZC en comparación con 10.5ZY y 10.5ZYA se atribuye al menor diámetro de grano medio de Al_2O_3 en el composite 10.5ZC (Fig. 6.3). La dureza de los composites con 50 % v/v ZrO_2 a 1600 °C sigue el mismo comportamiento que a 1500 °C, es decir decrece por la mayor adición de ZrO_2 .

6.3. EFECTO DEL CONTENIDO DE ZrO_2 Y DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN EN EL MÓDULO DE ELASTICIDAD

El módulo de elasticidad depende principalmente de la composición química, microestructura y defectos tales como poros y grietas. La presencia de defectos microestructurales como poros y grietas, originan una reducción del módulo de elasticidad.

Tabla 6.1: Porcentajes de ZrO_2 monoclinica y tetragonal en los compositos $Al_2O_3 - ZrO_2$ después de la sinterización a 1500 °C.

Compositos	ZrO_2 tetragonal (%)	ZrO_2 monoclinica (%)
10,5ZYA	98.5	1.5
10,5ZY	97.9	2.1
10,5ZC	75.1	24.9
22ZYA	98.5	1.5
22ZY	98.1	1.9
50ZYA	97.9	2.0
50ZY	98.3	1.7

La tabla 6.1 muestra los porcentajes de ZrO_2 tetragonal (t- ZrO_2) retenida a temperatura ambiente y el porcentaje de ZrO_2 monoclinica (m- ZrO_2) remanente, después de la sinterización a 1500 °C. El análisis por DRX de todos los compositos que contienen ZrO_2 parcialmente estabilizada con 3 mol% de Y_2O_3 , revela que el porcentaje de fase t- ZrO_2 retenido a temperatura ambiente oscila entre 97.9 y 98.5% siendo el remanente de m- ZrO_2 , mientras que para el composito 10.5ZC, donde la ZrO_2 no está estabilizada con Y_2O_3 , alrededor del 75% de la ZrO_2 se encuentra en la fase tetragonal.

Existe un tamaño de grano crítico de ZrO_2 , relacionado con la concentración de yttria, por encima del cual tiene lugar la transformación espontánea t-m de los granos de ZrO_2 [Piconi, 1999]; este tamaño crítico disminuye notablemente en ausencia de Y_2O_3 como estabilizador. El hecho de que exista transformación t→m después de la sinterización en el composito 10.5ZC indica que una fracción de los granos de ZrO_2 no estabilizada

podría estar por encima del tamaño crítico necesario para la transformación. Como se describió en el capítulo 5 (fig 5.12), si bien el diámetro de grano de ZrO_2 más frecuente del composito 10.5ZC es de $0.35 \mu m$, existe aproximadamente un 20-30 % de granos con diámetro entre 0.6 y $0.7 \mu m$ los cuales pueden transformarse a la fase monoclinica durante el enfriamiento desde $1500^\circ C$ hasta temperatura ambiente.

La figura 6.8 muestra los valores medidos del módulo de elasticidad (E) y los valores teóricos en función del contenido de ZrO_2 para los conformados de Al_2O_3 y los diferentes compositos sinterizados a $1500^\circ C$.

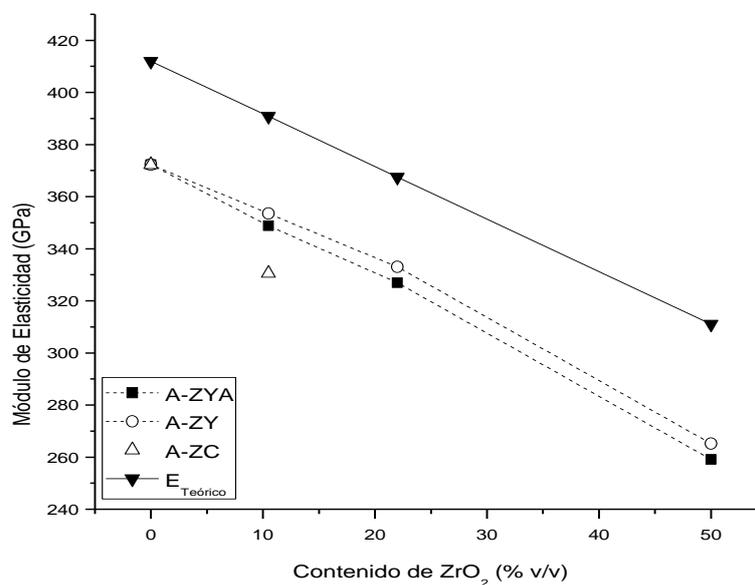


Figura 6.8: Módulo de elasticidad en función del contenido de ZrO_2 para las muestras sinterizadas a $1500^\circ C$.

Los conformados en forma de barras demostraron una excelente repetitividad con un error promedio de $\pm 1\%$. El módulo de elasticidad esperado o teórico de los compositos se calcula por la regla de las mezclas, utilizando la siguiente ecuación:

$$E_{teo} = \sum (E_i \cdot v_i) \quad (6.1)$$

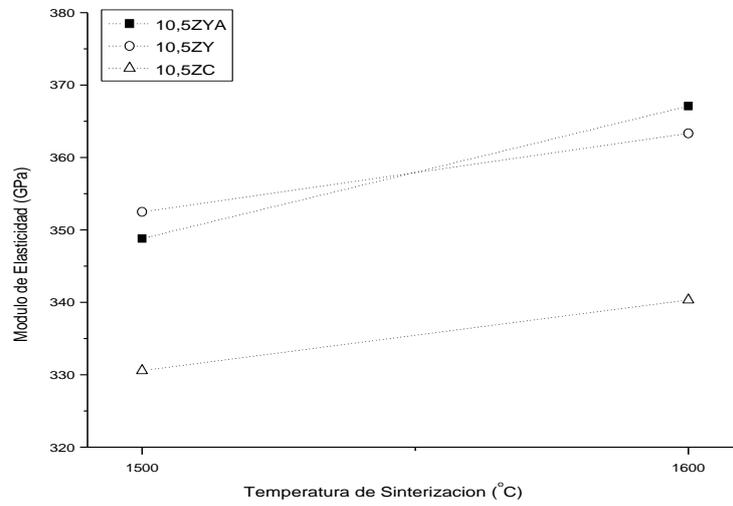
Donde E_i y v_i son el módulo de elasticidad y la fracción volumétrica de cada una de las fases cristalinas presentes en el material, respectivamente [Zarate, 2004]. Los valores utilizados de E_i son 390 GPa para Al_2O_3 y 210 GPa para $t - ZrO_2$ [Rafferty, 2009].

La adición de ZrO_2 con un módulo de elasticidad más bajo a Al_2O_3 disminuye el módulo de elasticidad de los materiales compuestos $Al_2O_3-ZrO_2$ [Tuan, 2002]. Ambos módulos el teórico y el experimental decrecen linealmente con el incremento del contenido de ZrO_2 ; los valores medidos del módulo de Young para Al_2O_3 y los diferentes compositos $Al_2O_3-ZrO_2$ están por debajo del valor teórico en aproximadamente un 10 %. Esta diferencia entre el módulo de Young experimental y el teórico se atribuye a la presencia de porosidad residual en la microestructura. En los compositos con 10.5 % v/v de ZrO_2 se observa un menor valor de E para el composito 10.5ZC, indicando que en dicho composito la transformación de fase tetragonal a monoclinica después de la sinterización ocurre simultáneamente con la formación de microgrietas. Para un arreglo al azar de microgrietas con radio c, se ha demostrado que el módulo de elasticidad (E) está dado por [Green, 2006]:

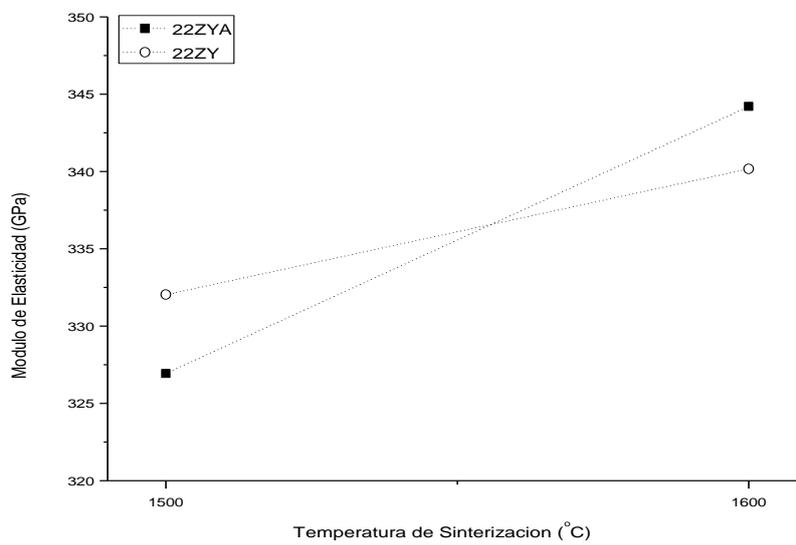
$$E = \frac{E_0}{(1 + 1.8Nc^3)} \quad (6.2)$$

Donde E_0 es el módulo de elasticidad del material sin grietas y N es la densidad de microgrietas; por lo tanto E disminuye con la introducción de microgrietas. La microscopia electrónica de transmisión de estos materiales muestra que las partículas monoclinicas poseen una morfología en forma de hélice [Wen, 1986].

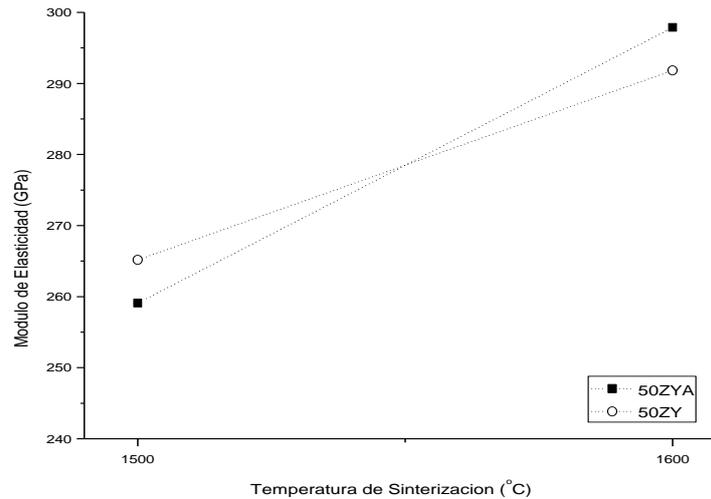
La figura 6.9 muestra los valores medidos del modulo de elasticidad (E) en función de la temperatura de sinterización para los diferentes compositos. Para todos los compositos el módulo de elasticidad aumenta con el incremento de la temperatura de sinterización, esto se atribuye a la mayor densificación de los compositos a 1600 °C y la consecuente reducción de la porosidad de los mismos. La menor variación del módulo de elasticidad con la temperatura para el composito 10.5ZC se corresponde con el menor cambio de su densidad al aumentar la temperatura (figura 6.2).



(a)



(b)



(c)

Figura 6.9: Módulo de elasticidad versus temperatura de sinterización para: (a) 10.5ZYA, 10.5ZY, 10.5ZC; (b) 22ZYA, 22ZY; (c) 50ZYA, 50ZY.

La tabla 6.2 muestra los porcentajes de ZrO_2 monoclinica y tetragonal en los distintos compositos después de la sinterización a 1600 °C. El análisis por DRX indica un porcentaje de m- ZrO_2 similar al observado a 1500 °C, el incremento de temperatura desde 1500 hasta 1600 °C aumenta el tamaño de los granos de ZrO_2 como también la compresión ejercida sobre ellos por la matriz (mayor densidad), en consecuencia el porcentaje de fase tetragonal retenida a temperatura ambiente no se modifica apreciablemente con la temperatura.

Como se describió en el capítulo 5 (fig. 5.12) el composito 10.5ZC sinterizado a 1600 °C contiene un bajo porcentaje de granos de ZrO_2 no estabilizada con diámetros en el rango 0.75-1 μ m, los cuales pueden transformarse a la fase monoclinica durante el enfriamiento desde 1600 °C hasta temperatura ambiente. La transformación t \rightarrow m de la ZrO_2 va acompañada por microagrietamiento, contraponiéndose con el efecto acelerador de la temperatura en los procesos de transporte de materia; y dando como resultado una variación menor de la densidad y del módulo de elasticidad con la temperatura para el composito 10.5ZC.

Tabla 6.2: Porcentajes de ZrO_2 monoclinica y tetragonal en los distintos compositos después de la sinterización a $1600\text{ }^\circ\text{C}$.

Compositos	ZrO_2 tetragonal (%)	ZrO_2 monoclinica (%)
10.5ZYA	99.2	0.8
10.5ZY	98.8	1.2
10.5ZC	72.6	27.4
22ZYA	98.9	1.1
22ZY	98.8	1.2
50ZYA	98.7	1.3
50ZY	98.6	1.4

En la figura 6.10 se representa el módulo de elasticidad en función del contenido de ZrO_2 para las muestras sinterizadas a $1600\text{ }^\circ\text{C}$; también se incluyen los valores teóricos de E (ec. 6.1). Los valores del módulo de elasticidad siguen un comportamiento similar al observado a $1500\text{ }^\circ\text{C}$, la adición de ZrO_2 a Al_2O_3 disminuye el módulo de elasticidad de los materiales compuestos $Al_2O_3-ZrO_2$; sin embargo los valores de E a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ están más próximos a los estimados por la regla de las mezclas debido a la menor porosidad residual en la microestructura.

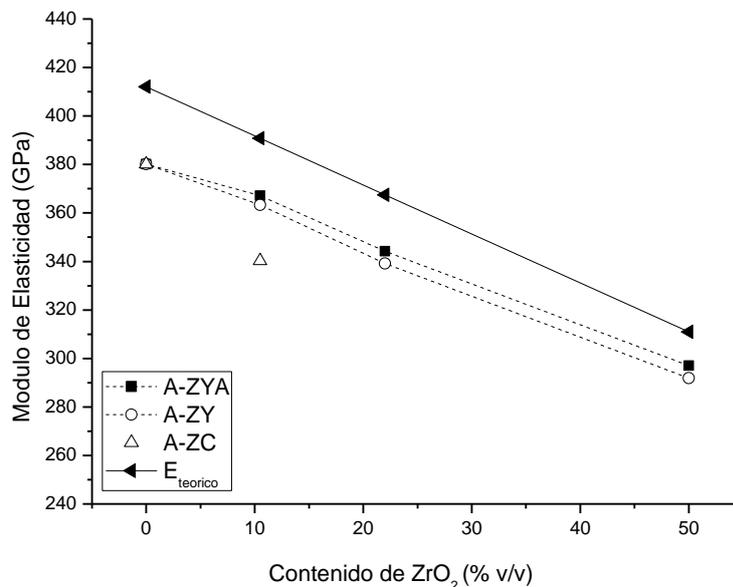


Figura 6.10: Módulo de elasticidad en función del contenido de ZrO_2 para las muestras sinterizadas a $1600\text{ }^\circ\text{C}$.

Como se mencionó anteriormente no hubo una diferencia significativa en los valores de E medidos a las temperaturas de 1500 °C y 1600 °C para el composito 10.5ZC.

6.4. EFECTO DEL CONTENIDO DE ZrO₂ Y DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN EN LA TENACIDAD A LA FRACTURA

Uno de los parámetros técnicos más importantes para la predicción del comportamiento mecánico de los materiales cerámicos estructurales es la tenacidad a la fractura, o factor crítico de intensidad de tensiones (K_{IC}), que representa la resistencia que ofrece un sólido a la propagación de una grieta.

Los cerámicos son frágiles por naturaleza y son sensibles a la concentración de esfuerzos alrededor de pequeños defectos pre-existentes, tales como poros y grietas. Bajo un esfuerzo de tensión aplicado, σ , el esfuerzo en el extremo de una grieta se puede definir por medio del factor de intensidad de esfuerzos K_I , dado por:

$$K_I = Y \sigma a^{1/2} \quad (6.3)$$

Donde a es la longitud de la grieta (o cualquier defecto pre-existente) y Y es un factor geométrico relacionado con la grieta [De Aza, 2002]. Se asume generalmente que en materiales frágiles la fractura rápida ocurre si los esfuerzos en el extremo de la grieta, representados por el factor de intensidad de esfuerzos K_I , se hacen mayores que la tenacidad a la fractura K_{IC} . K_{IC} está relacionado con la resistencia a la fractura rápida. Por lo tanto, la resistencia a la fractura, σ_R , de una muestra cerámica estará dada por:

$$\sigma_R = K_{IC} / Y a^{1/2} \quad (6.4)$$

El factor K_{IC} es una propiedad intrínseca de cada material que depende de la geometría del sistema al que se le aplica el esfuerzo, del sistema de carga, de la longitud de la fisura, y de la tensión aplicada; y como ya se mencionó, representa la resistencia que ofrece el material a la propagación de las fisuras.

Con el objeto de mejorar la resistencia y la confiabilidad de un cerámico dado, se trata de refinar el procesamiento del mismo para producir microestructuras finas y

homogéneas con un tamaño de defecto tan pequeño como sea posible; otro modo de incrementar la tenacidad es desarrollando materiales compuestos o compositos.

La transformación de fase t-m activada por el esfuerzo es el principal mecanismo de tenacidad en cerámicos de zirconia (capítulo 1). Cuando se aplica un esfuerzo a un composito que contiene zirconia y una grieta avanza en el material, los granos tetragonales dispersos dentro de la matriz, pueden sufrir una transformación martensítica en el campo de esfuerzo del extremo de la grieta que se propaga. El campo de esfuerzo asociado con la expansión debido a la transformación de fase actúa en oposición al campo de esfuerzo que promueve la propagación de la grieta. Es decir, la transformación t-m genera un campo de tensiones de compresión asociado al aumento de volumen del material transformado que se opone a la propagación de la grieta. De esta manera, la energía asociada con la propagación de la grieta se disipa tanto en la transformación t-m como en superar el esfuerzo de compresión debido a la expansión en volumen.

La figura 6.11 muestra una micrografía obtenida por MEB de la indentación Vickers en Al_2O_3 sinterizada a 1500 °C. Se observa una bifurcación de la grieta en la impresión o huella producida en la superficie pulida de Al_2O_3 , al ser penetrada por una punta de diamante; la pérdida de definición en este material hace que la indentación sea inadecuada para la medida de tenacidad a la fractura por dicha técnica. Este comportamiento se debe al tamaño grande de los granos de Al_2O_3 , como lo explicó previamente el trabajo de Anstis [Anstis, 1981], según dicho autor la impresión de fractura en materiales de grano grueso tiende a bifurcarse por esfuerzos o fallas internas del material.

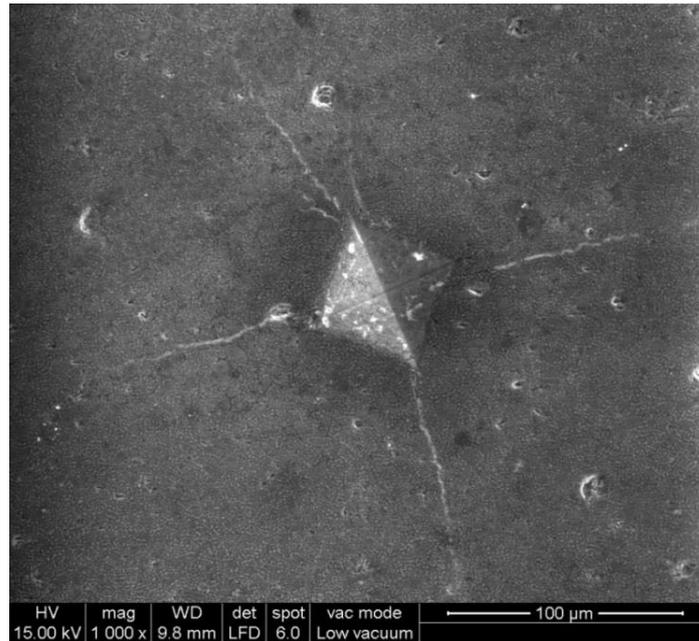


Figura 6.11: Micrografía MEB de la indentación Vickers en Al₂O₃ sinterizada a 1500 °C.

Por este motivo no se pudo medir la dureza de Al₂O₃ a 1600 °C ni la tenacidad a la fractura de los conformados de Al₂O₃ a 1500 y 1600 °C. Por el contrario, en los compositos (figura 6.12) las grietas se extienden desde los cuatro vértices de la huella y no se observa anisotropía en la fracturas, por lo que la técnica de indentación es apropiada para la medición de dureza y tenacidad a la fractura.

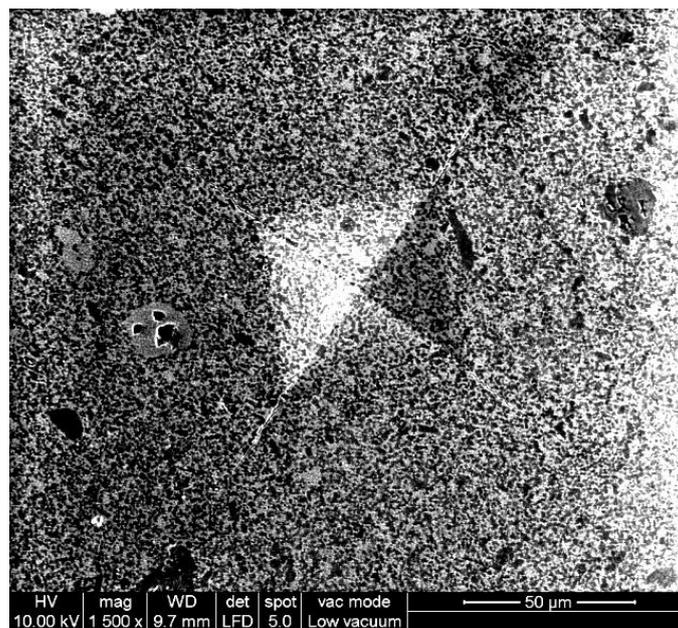


Figura 6.12: Micrografía MEB de la indentación Vickers en el composito 50ZYA sinterizado a 1500 °C.

La figura 6.13 muestra la tenacidad a la fractura (K_{IC}) en función del contenido de ZrO_2 para los composites producidos con ZY y ZYA sinterizados a $1500\text{ }^\circ\text{C}$, también se incluye el valor de K_{IC} para 10.5ZC.

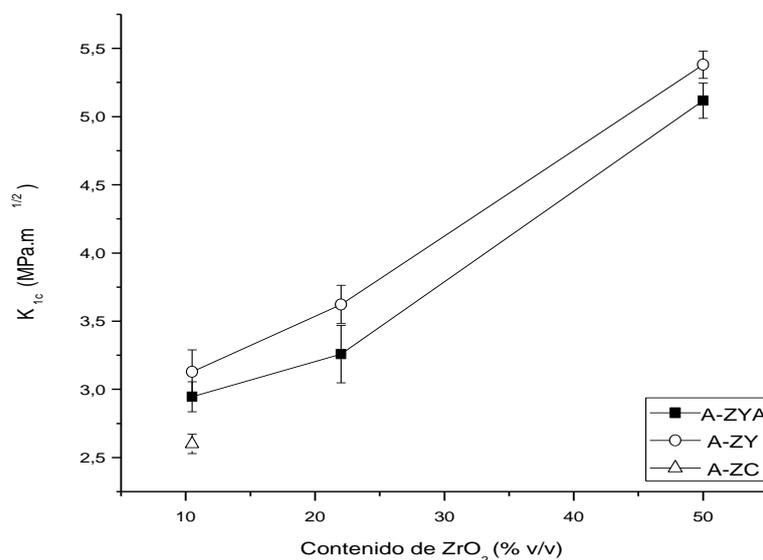


Figura 6.13: Tenacidad a la fractura (K_{IC}) versus contenido de ZrO_2 para los composites $Al_2O_3 - ZrO_2$ sinterizados a 1500°C .

Para los composites producidos con ZY y ZYA se observa un ligero aumento de K_{IC} con el incremento del contenido de ZrO_2 desde 10.5 hasta 22 % v/v, seguido por un aumento significativo de K_{IC} al aumentar la concentración de ZrO_2 desde 22 hasta 50 % v/v.

Tabla 6.3: Porcentajes de ZrO_2 monoclinica en las superficies de los distintos composites sinterizados a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ antes y después de la fractura.

Compositos	ZrO_2 monoclinica (%) en la superficie	ZrO_2 monoclinica (%) en la superficie de fractura
10.5ZYA	1.5	1.5
10.5ZY	2.1	2.1
10.5ZC	75.1	75.1

22ZYA	1.5	1.5
22ZY	1.9	1.9
50ZYA	2.0	8.0
50ZY	1.6	8.8

El análisis por DRX realizado a la superficie pulida y calcinada y a la superficie de fractura de los distintos composites mostrada en la tabla 6.3 revela un incremento en el porcentaje de la fase monoclinica de la ZrO_2 después de la fractura sólo en los composite con 50 % v/v ZrO_2 , variando de 2.0 a 8.0% para ZYA y de 1.6 a 8.8 % para el composite ZY. En consecuencia, para una concentración de ZrO_2 de 50 % v/v ZrO_2 se produce la transformación de fase t-m bajo un esfuerzo aplicado. La transformación de fase activada por esfuerzos en las partículas de ZrO_2 parcialmente estabilizadas dispersas en la matriz de Al_2O_3 , produce un incremento importante de K_{IC} al aumentar el contenido de ZrO_2 desde 22 hasta 50 % v/v (figura 6.13). Los composites con 10.5 y 22 % v/v ZrO_2 poseen valores más bajos de K_{IC} (que aquellos con 50% v/v ZrO_2) ya que en ellos no ocurre la transformación de fase t-m por esfuerzo inducido, gracias a la eficiente inhibición de la matriz de Al_2O_3 y al escaso contenido de ZrO_2 dentro del composite [Rao, 2003]

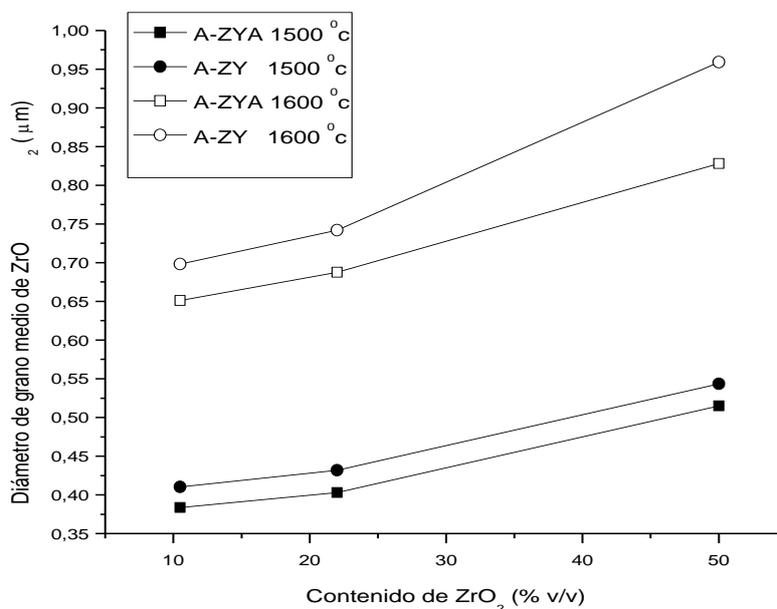
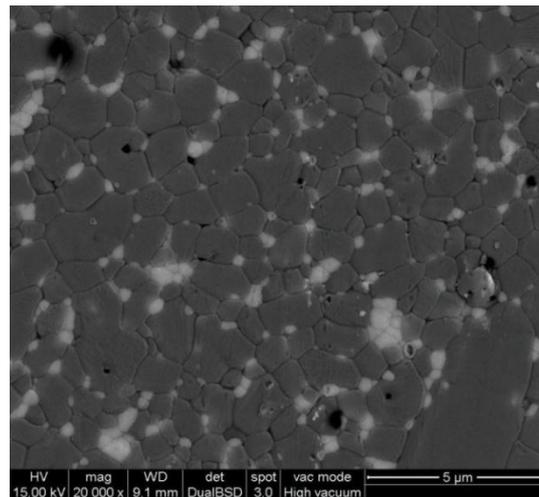
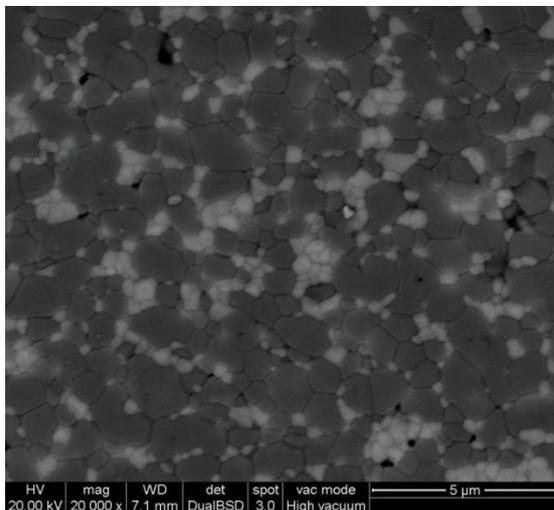


Figura 6.14: Diámetro de grano medio de ZrO_2 en función del contenido de ZrO_2 en los composites sinterizados a 1500 °C y 1600 °C.

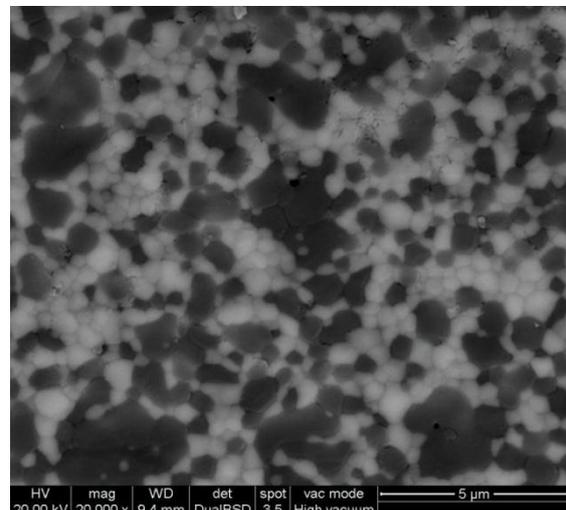
La figura 6.14 muestra el diámetro de grano medio de ZrO_2 en función del contenido de ZrO_2 en los compositos sinterizados a 1500 °C y 1600 °C. A 1500 °C se observa un menor crecimiento de los granos de ZrO_2 cuando el contenido de ZrO_2 aumenta desde 10.5 hasta 22 % v/v, seguido por un incremento más significativo al aumentar la concentración de ZrO_2 desde 22 hasta 50 % v/v.



(a)



(b)



(c)

Figura 6.15: Micrografías de los compositos 10.5, 22 y 50 ZYA sinterizados a 1500 °C.

Los granos brillantes son de ZrO_2 y los oscuros de Al_2O_3 .

Estos resultados se corroboran en las micrografías MEB de los compositos 10.5, 22 y 50 ZYA sinterizados a 1500 °C (figuras 6.15), donde se aprecia un aumento importante en

el diámetro de grano de ZrO_2 al aumentar el contenido de ZrO_2 por encima de 22 % v/v; en los compositos 10.5, 22 y 50ZY se observa el mismo comportamiento.

La fase tetragonal se transforma más fácilmente a monoclinica con el aumento del diámetro de grano de ZrO_2 y con la disminución del módulo de elasticidad del composito [Zhao, 2009] [Casellas, 2003] [Vladimir, 1997]. Un módulo de elasticidad bajo reduce la compresión ejercida sobre los granos de ZrO_2 y permite que tenga lugar la transformación de fase t-m de ZrO_2 . Un mayor grado de transformación permite un incremento en la contribución de la misma a la tenacidad del composito [Becher, 1992]. Es decir, el aumento de K_{IC} con el incremento del contenido de ZrO_2 desde 22 hasta 50 %v/v es el resultado del mayor diámetro de grano de ZrO_2 en los compositos con 50 % v/v ZrO_2 junto con el bajo módulo de elasticidad de dichos compositos (figuras 6.8 y 6.14). Comparando los valores de K_{IC} de los compositos ZYA y ZY para las composiciones con 22 y 50 % v/v ZrO_2 , se aprecian valores apenas superiores para los compositos ZY.

El valor de K_{IC} del composito 10.5ZC es menor que el de los compositos 10.5ZYA y 10.5ZY; como se mencionó anteriormente el valor bajo de E del composito 10.5ZC (figura 6.8) indica que la transformación de fase t-m de ZrO_2 después de la sinterización se produce simultáneamente con la formación de microgrietas. De este modo, se introducen esfuerzos de tensión internos y microfisuras por la expansión volumétrica y deformación asociada a la autotransformación de las partículas grandes de ZrO_2 presentes en los límites de grano de Al_2O_3 [Guazzato, 2004]. Por otra parte, la anisotropía y la discrepancia entre los coeficientes de dilatación térmica de las fases tetragonal y monoclinica de ZrO_2 con los de Al_2O_3 afectan también a los esfuerzos residuales en la matriz [Becher, 1983]. La figura 6.16 muestra la extensión de una grieta desde el vértice del indentador en un composito con 50 % v/v ZrO_2 , en ella se observa que la trayectoria de propagación de la grieta en estos compositos se produce a lo largo de los límites de grano de Al_2O_3 , entonces la grieta interactúa con las partículas grandes de ZrO_2 y genera esfuerzos de tensión y microgrietas [Szutkowska, 2004].

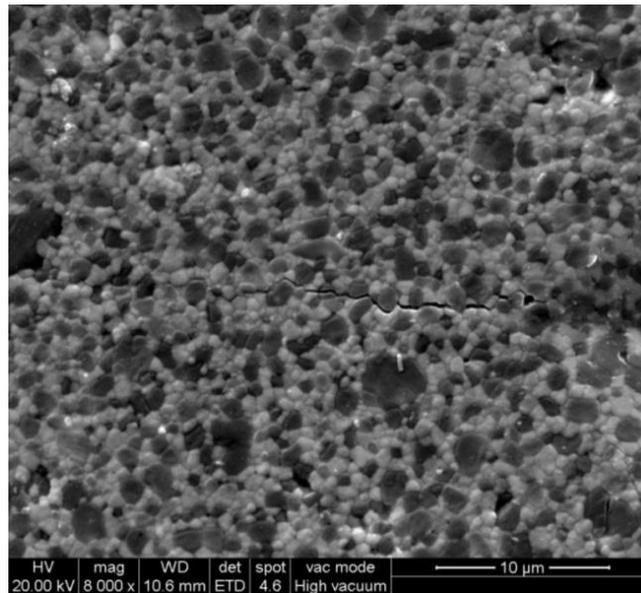


Figura 6.16: Micrografía MEB del compuesto 50ZYA mostrando la propagación de la grieta a lo largo de los límites de grano: granos oscuros de Al_2O_3 y granos brillantes de ZrO_2 .

Los efectos mencionados dan lugar a valores bajos de K_{IC} del compuesto 10.5ZC en comparación con los compositos 10.5ZY y 10.5ZYA. Así, el valor bajo de K_{IC} del composito 10.5ZC está relacionado con la introducción de esfuerzos de tensión debido a la autotransformación de partículas grandes de ZrO_2 a la fase monoclinica en los límites de grano del composito $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ después de la sinterización.

La tabla 6.4 muestra el porcentaje de ZrO_2 monoclinica en la superficie pulida y calcinada y en la superficie de fractura de los diferentes compositos sinterizados a 1600 $^{\circ}\text{C}$. Tal como se observa a 1500 $^{\circ}\text{C}$, el porcentaje de ZrO_2 monoclinica se incrementa después de la fractura sólo para los compositos con 50 % v/v ZrO_2 ; por lo tanto, esta concentración de ZrO_2 promueve la transformación de fase t-m bajo un esfuerzo aplicado.

Tabla 6.4: Porcentajes de ZrO_2 monoclinica en las superficies de los distintos compositos sinterizados a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ antes y después de la fractura.

Compositos	ZrO_2 monoclinica (%) en la superficie	ZrO_2 monoclinica (%) en la superficie de fractura
10.5ZYA	0.8	0.8
10.5ZY	1.2	1.2
10.5ZC	27.4	27.4
22ZYA	1.1	1.1
22ZY	1.2	1.2
50ZYA	1.3	13.5
50ZY	1.4	16.7

En el difractograma realizado al composito 50ZY entre los ángulos 2θ 25 y 30° (figura 6.17), se observa la aparición del pico de ZrO_2 monoclinica de 28.2° en la superficie fracturada corroborando la transformación de fase t-m de ZrO_2 inducida por el esfuerzo aplicado.

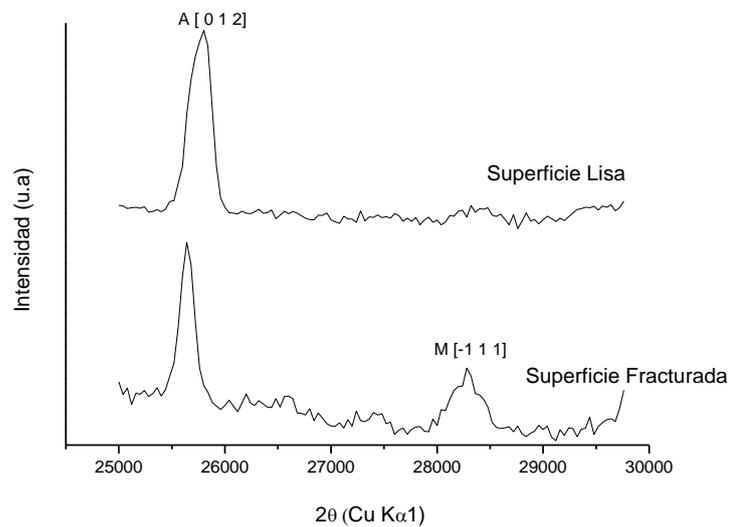
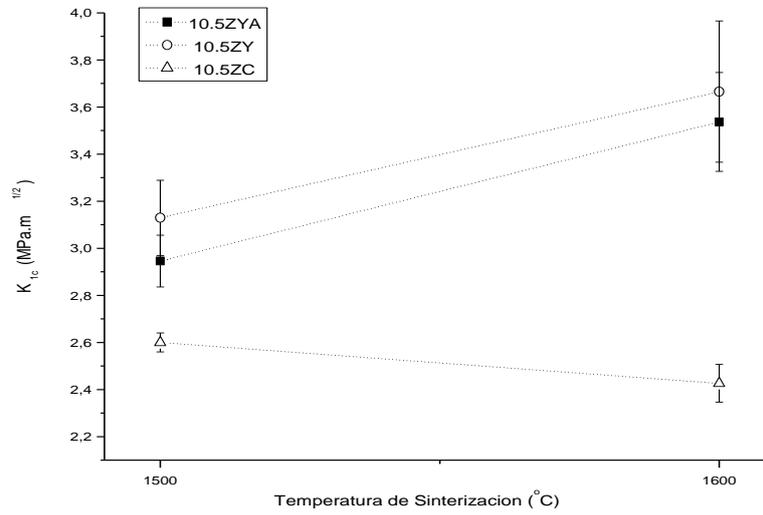
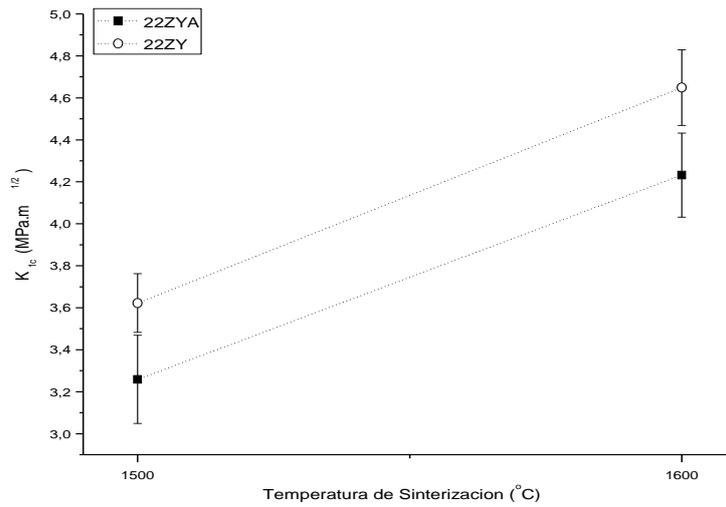


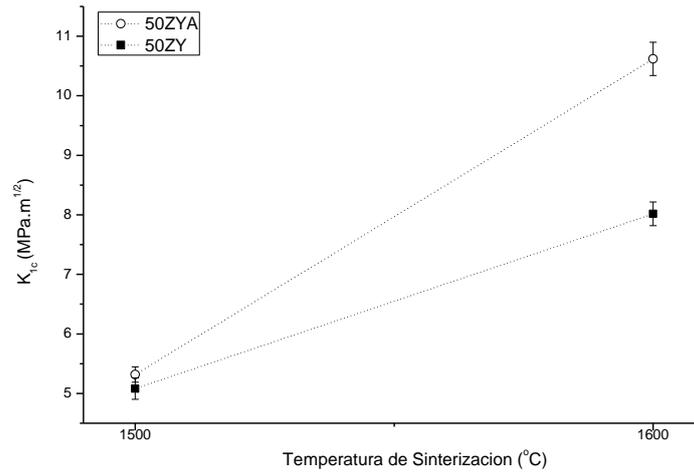
Figura 6.17: Difractogramas de la superficie del composito 50ZY sinterizado a 1600°C , antes y después de la fractura.



(a)



(b)



(c)

Figura 6.18: Tenacidad a la fractura (K_{1C}) versus temperatura de sinterización para: (a) 10.5ZYA, 10.5ZY, 10.5ZC; (b) 22ZYA, 22ZY; (c) 50ZYA, 50ZY.

Para los composites con 10.5 y 22 % v/v de ZrO_2 donde no ocurre la transformación de fase t-m de ZrO_2 , la tenacidad a la fractura está determinada por el tamaño de defecto crítico, que en este caso se refiere a los poros cerrados del composite, los cuales se reducen en volumen y tamaño con la alta densificación del material obtenida por el adecuado procesamiento. Por ello los gráficos de K_{1C} en función de la temperatura de sinterización (figura 6.18) para las composiciones con 10.5 y 22 % v/v de ZrO_2 muestran que K_{1C} aumenta con la temperatura debido al incremento de la densidad; con pendientes similares para los composites A-ZYA y A-ZY (fig. 6.18 (a) y (b)). El composite 10.5ZC presenta un comportamiento distinto, ya que K_{1C} varía muy poco con el aumento de la temperatura (fig. 6.18(a)), comportamiento que se atribuye al microagrietamiento producido por la transformación t-m de ZrO_2 desde las altas temperaturas de sinterización hasta temperatura ambiente.

En los composites con 50 % v/v ZrO_2 donde tiene lugar la transformación t-m inducida por el esfuerzo (tablas 6.3 y 6.4), la tenacidad a la fractura depende del grado de transformación, el cual para una composición dada (E similar) está relacionado con el crecimiento de grano de ZrO_2 [De Aza, 2003].

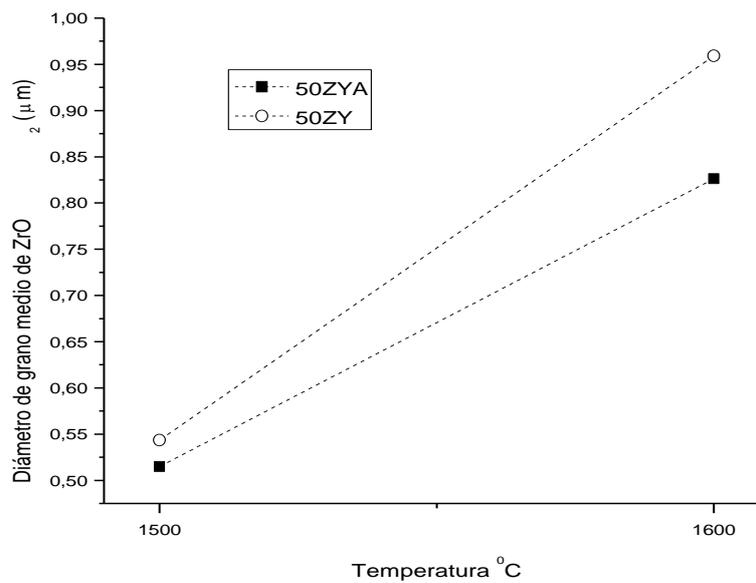


Figura 6.19: Diámetro de grano medio de ZrO_2 versus temperatura de sinterización para los composites 50ZY y 50ZYA.

El gráfico de K_{IC} versus temperatura para los composites 50ZYA y 50ZY (figura 6.18 (c)) indica un mayor incremento de K_{IC} en el rango 1500-1600 °C (pendiente mayor) para el composite 50ZY, que se correlaciona con un crecimiento de grano de ZrO_2 mayor en ese rango de temperatura en el composite 50ZY tal como se evidencia en la figura 6.19.

La transformación t-m en el rango 1500-1600 °C es mayor en alrededor de un 40 % en el composite 50ZY con respecto a 50ZYA (tablas 6.3 y 6.4), produciendo una mayor contribución a la transformación tenaz y en consecuencia valores más altos de K_{IC} .

La figura 6.20 muestra la tenacidad a la fractura (K_{IC}) en función del contenido de ZrO_2 para los composites producidos con ZY y ZYA a 1600 °C, también se incluye el valor de K_{IC} para 10.5ZC. La dependencia de K_{IC} con el contenido de ZrO_2 a 1600 °C es semejante a la observada a 1500 °C (figura 6.13), se produce un ligero aumento de K_{IC} con el incremento del contenido de ZrO_2 desde 10.5 hasta 22 % v/v, seguido por un aumento significativo de K_{IC} al aumentar la concentración de ZrO_2 desde 22 hasta 50 % v/v.

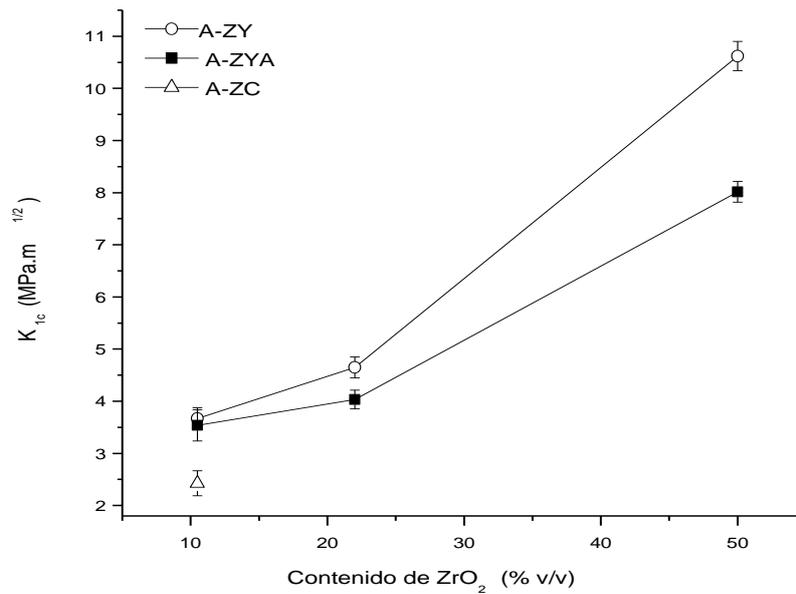


Figura 6.20: Tenacidad a la Fractura (K_{1C}) en función del contenido de ZrO_2 para los distintos composites Al_2O_3 - ZrO_2 sinterizados a $1600^\circ C$.

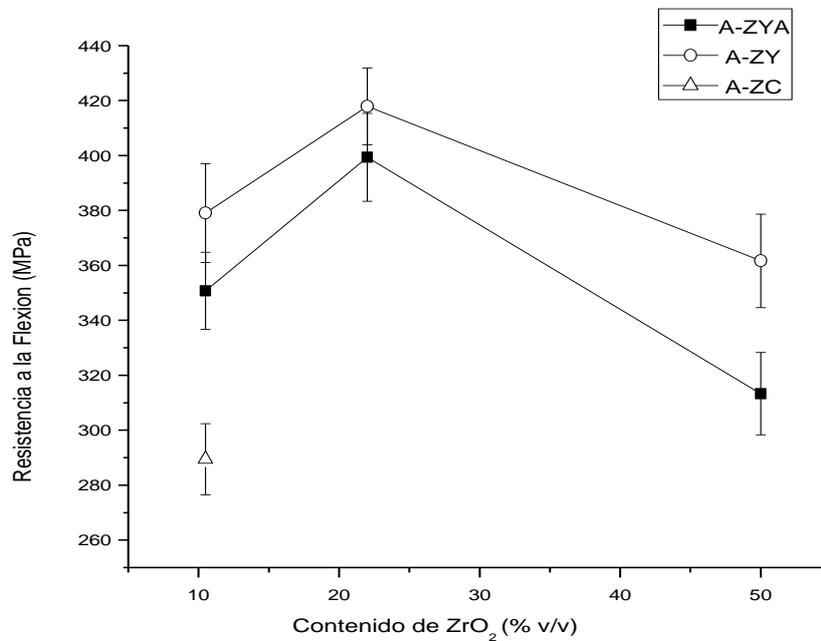
De hecho, los composites que contienen 10.5 y 22 % v/v de ZY y ZYA exhiben valores de K_{1C} comparables a los de la alúmina (alrededor de $4 \text{ MPam}^{1/2}$, [De Aza, 2002]), que indica que no ocurre la transformación de fase t-m de ZrO_2 inducida por esfuerzos durante el crecimiento catastrófico de las grietas. Por el contrario, la transformación de fase inducida por esfuerzos en las partículas de ZrO_2 parcialmente estabilizadas dispersas en la matriz de Al_2O_3 , produce un incremento importante de K_{1C} al aumentar el contenido de ZrO_2 a 50 % v/v (figura 6.20). Para los composites con 50 % v/v ZrO_2 se obtienen valores de K_{1C} de 8.06 y $10.66 \text{ MPam}^{1/2}$ para 50ZYA y 50ZY, respectivamente. Este comportamiento es el resultado de la disipación de la energía de deformación en la zona de transformación alrededor de la grieta.

En la figura 6.14 se aprecia un aumento importante en el diámetro de grano medio de ZrO_2 a $1600^\circ C$ al aumentar el contenido de ZrO_2 por encima de 22 % v/v. La fase tetragonal se transforma más fácilmente a monoclinica con el aumento del diámetro de grano de ZrO_2 y se incrementa la contribución de la transformación a la tenacidad del composite [Becher, 1992]. Es decir, el aumento de K_{1C} con el incremento del contenido de ZrO_2 desde 22 hasta 50 % v/v es el resultado del mayor diámetro de grano de ZrO_2 en los composites con 50 % v/v ZrO_2 junto con el bajo módulo de elasticidad de dichos

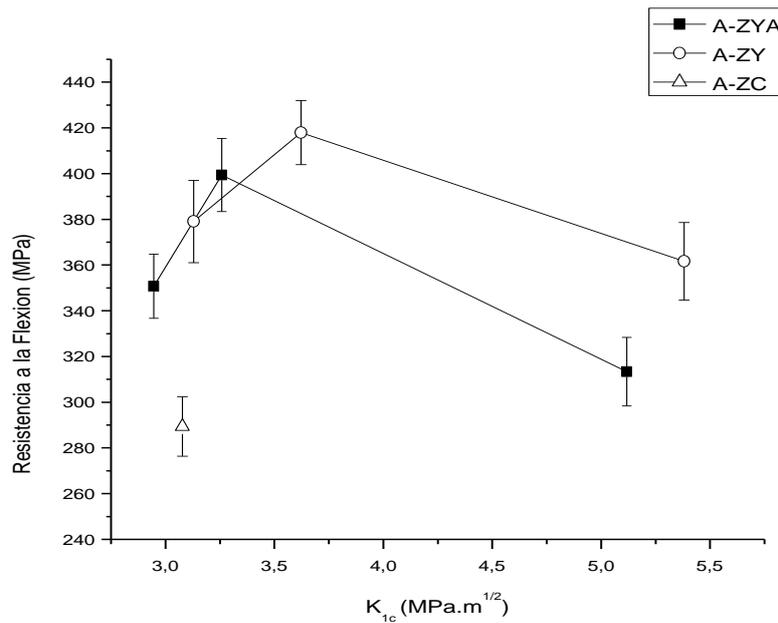
compositos (figura 6.10). El módulo de elasticidad inferior reduce la restricción de las partículas de ZrO_2 y permite que tenga lugar la transformación de fase t-m de ZrO_2 . El mayor incremento del diámetro de grano medio de ZrO_2 con el contenido de ZrO_2 entre 22 y 50 % v/v (mayor pendiente) en el composito A-ZY con respecto a A-ZYA (figura 6.14) produce una mayor contribución a la transformación tenaz y resulta en valores más altos de K_{IC} .

Si se comparan las curvas de K_{IC} vs. contenido de ZrO_2 para los compositos A-ZYA y A-ZY a 1500 °C y 1600 °C, se puede observar que K_{IC} aumenta en un 35-36 % a 1500°C con el incremento de la concentración de ZrO_2 desde 22 hasta 50 % v/v tanto para A-ZYA como A-ZY; mientras que a 1600 °C K_{IC} aumenta en un 50 % para A-ZYA y en un 63% para A-ZY. El incremento mayor de K_{IC} a 1600 °C con respecto a 1500 °C se atribuye a una pendiente mayor de la curva diámetro de grano medio de ZrO_2 vs. contenido de ZrO_2 entre 22 y 50 % v/v (figura 6.14).

6.5. EFECTO DEL CONTENIDO DE ZrO_2 Y DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN EN LA RESISTENCIA A LA FLEXIÓN



(a)



(b)

Figura 6.21: (a) Resistencia a la flexión versus contenido de ZrO_2 y (b) resistencia a la flexión versus K_{1C} para los composites $Al_2O_3 - ZrO_2$ sinterizados a $1500\text{ }^\circ\text{C}$.

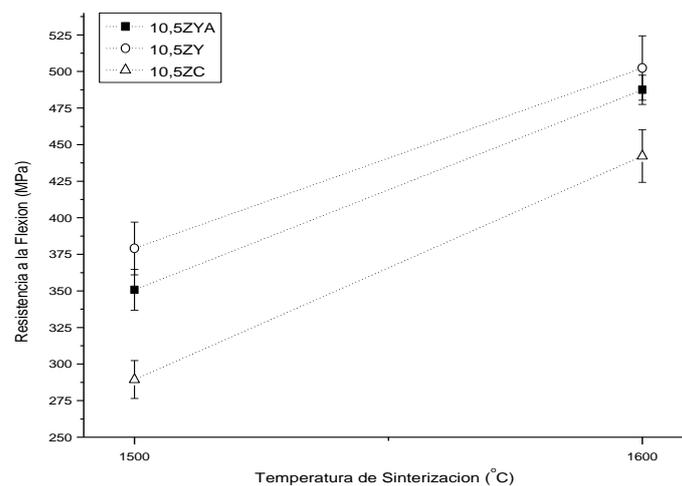
La figura 6.21 (a) muestra la resistencia a la flexión en función del contenido de ZrO_2 y la figura 6.21 (b) la resistencia a la flexión versus la tenacidad a la fractura (K_{1C}) para los distintos composites. A $1500\text{ }^\circ\text{C}$ la resistencia a la flexión se incrementa con el contenido de ZrO_2 desde 10.5 hasta 22 % v/v y luego decrece al aumentar el contenido de ZrO_2 a 50 % v/v. Para un contenido de ZrO_2 menor que 22 % v/v ($K_{1C} < 3.6\text{ MPam}^{1/2}$ para A-ZY y $< 3.25\text{ MPam}^{1/2}$ para A-ZYA) la resistencia disminuye con la reducción de la densidad sinterizada de los composites (Fig. 6.1), por lo tanto, la resistencia está limitada por el tamaño del defecto o poro de acuerdo a la ecuación 6.4; al aumentar la densidad de los composites se produce una contracción de los poros cerrados y se incrementa la resistencia. Mientras que para un contenido de ZrO_2 mayor que 22 % v/v ($K_{1C} > 3.6\text{ MPam}^{1/2}$ para A-ZY y $> 3.25\text{ MPam}^{1/2}$ para A-ZYA) la transformación de fase inducida por el esfuerzo limita la resistencia. En este último caso el esfuerzo necesario para iniciar la transformación es menor que el esfuerzo de fractura y la transformación ocurre preferentemente. Es decir, los máximos de las curvas indican una transición desde la resistencia controlada por el tamaño del defecto, a valores bajos de tenacidad, hacia la resistencia limitada por la transformación, a valores más altos de

tenacidad. Esta relación entre resistencia y tenacidad a la fractura también se ha demostrado para muchos cerámicos ingenieriles reforzados con ZrO_2 [Hannink, 2000].

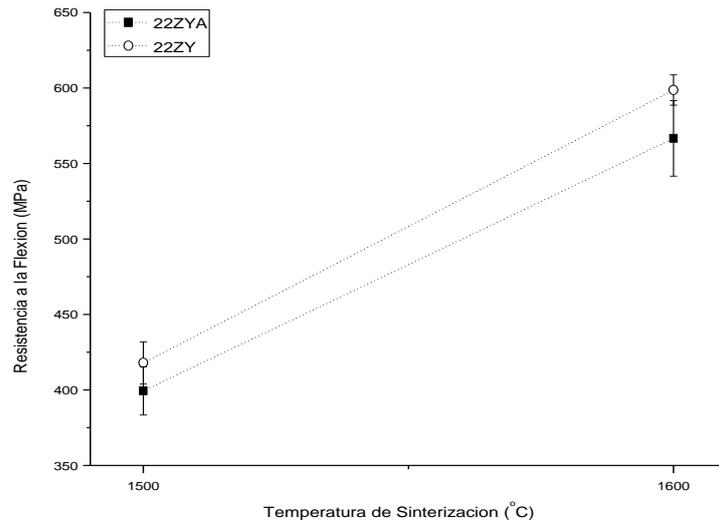
Para contenidos de ZrO_2 menores que 22 % v/v, los valores de resistencia de los compositos A-ZY son ligeramente superiores que los de A-ZYA concordando con sus valores de densidad (figura 6.1). En los compositos con 50 % v/v ZrO_2 el valor más alto de resistencia se observa para el composito 50ZY en el cual el grado de transformación t-m es mayor (mayor K_{Ic}) (tabla 6.3 y figura 6.13).

Las figuras 6.22 muestra la resistencia a la flexión en función de la temperatura de sinterización para los distintos compositos $Al_2O_3 - ZrO_2$. En los compositos con 10.5 y 22 % v/v ZrO_2 la resistencia a la flexión aumenta con el incremento de la temperatura debido al aumento de la densidad y la reducción correspondiente del tamaño de poro cerrado (figura 6.2).

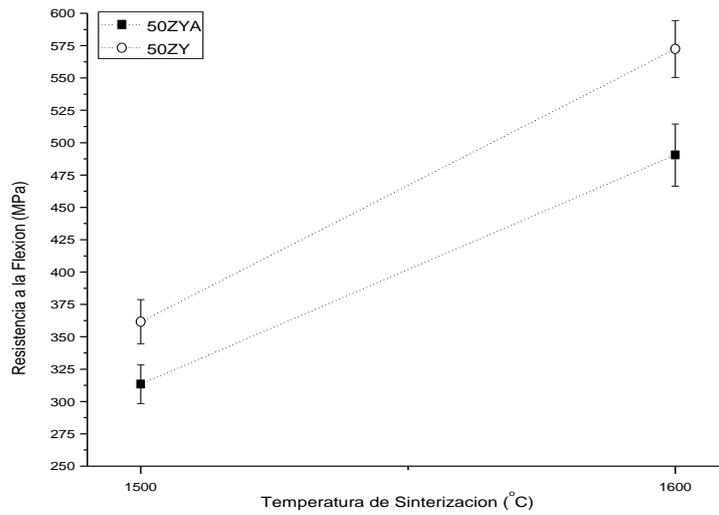
El mayor crecimiento de grano de ZrO_2 del composito 50ZY respecto a 50ZYA en el rango de temperatura 1500-1600 °C (figura 6.19) produce un incremento significativo de K_{Ic} (figura 6.18 (c)) y de la resistencia a la flexión en dicho rango. En consecuencia entre los compositos con 50 % v/v ZrO_2 , el 50ZY posee la resistencia más alta.



(a)

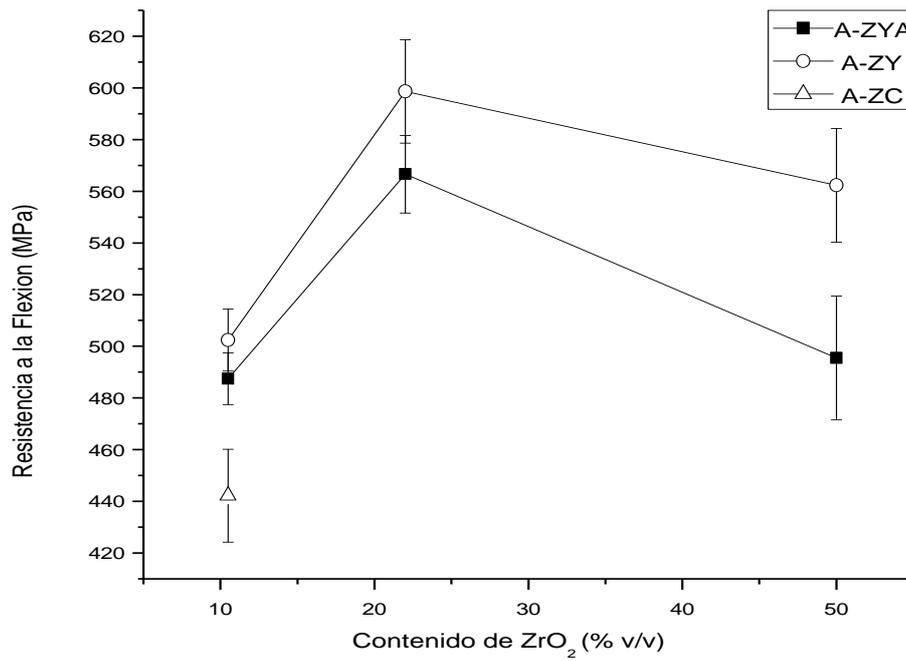


(b)

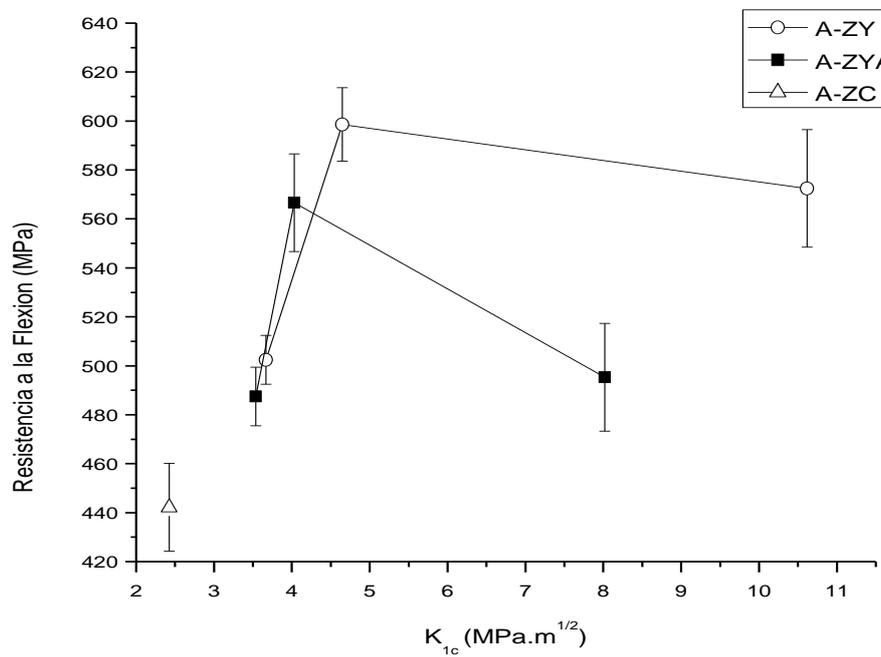


(c)

Figura 6.22: Resistencia a la flexión versus temperatura de sinterización para: (a) 10.5ZYA, 10.5ZY, 10.5ZC; (b) 22ZYA, 22ZY; (c) 50ZYA, 50ZY.



(a)



(b)

Figura 6.23: (a) Resistencia a la flexión versus el contenido de ZrO₂ y (b) resistencia a la flexión versus K_{1c}, para los distintos composites Al₂O₃-ZrO₂ sinterizados a 1600 °C.

La figura 6.23 (a) muestra la resistencia a la flexión versus el contenido de ZrO_2 y la figura 6.23 (b) la resistencia a la flexión en función de la tenacidad a la fractura para los distintos compositos sinterizados a 1600 °C. La máxima resistencia a la flexión para los compositos A-ZY y A-ZYA se obtiene para un contenido de ZrO_2 de 22 % v/v. De la misma forma que ocurre para los compositos sinterizados a 1500 °C, las curvas muestran un máximo que indica una transición desde la resistencia controlada por el tamaño del defecto para un contenido de ZrO_2 menor que 22 % v/v, a valores bajos de tenacidad (K_{IC} menor a $4.5 \text{ MPam}^{1/2}$ para A-ZY y menor a $4 \text{ MPam}^{1/2}$ para A-ZYA), hacia la resistencia limitada por la transformación de fase t-m para un contenido de ZrO_2 superior a 22 % v/v, a valores más altos de tenacidad ($K_{IC} > 5 \text{ MPam}^{1/2}$). En este último caso el esfuerzo necesario para iniciar la transformación de fase es menor que el esfuerzo de fractura y ocurre preferentemente la transformación. El valor bajo de la resistencia a la flexión del composito 10.5ZC a 1500 °C y 1600 °C se relaciona con la presencia de esfuerzos de tensión internos y microfisuras debido a la autotransformación de partículas grandes de ZrO_2 en los límites de grano del composito $Al_2O_3 - ZrO_2$ después de la sinterización [Guazzato, 2004].

6.6. CONCLUSIONES PARCIALES

- La Al_2O_3 pura alcanza una densidad relativa máxima a 1500 °C, mayor que los compositos $Al_2O_3 - ZrO_2$ con distintas composiciones. El crecimiento exagerado de los granos de Al_2O_3 entre 1500-1600 °C disminuye significativamente la densidad sinterizada de la misma a 1600 °C.
- La densidad sinterizada de los compositos a 1500 °C y 1600 °C se incrementa con el aumento del contenido de ZYA o ZY desde 10.5 hasta 50 % v/v.
- La mayor pendiente de la recta diámetro de grano medio de Al_2O_3 versus T entre 1500 y 1600 °C para los compositos ZY produce un menor incremento de la densidad con la temperatura en dicho rango y conduce a una mayor densificación a 1600 °C de los compositos ZYA con respecto a los ZY.
- A 1500 °C la dureza posee valores similares para Al_2O_3 y los compositos con 10.5 y 22 % v/v ZrO_2 y disminuye cuando el contenido de ZrO_2 se incrementa a 50 % v/v.

- El crecimiento de grano de Al_2O_3 importante de los compositos 10.5ZYA y 10.5ZY entre 1500 °C y 1600 °C produce una caída de la dureza a 1600 °C; a 1600 °C la máxima dureza se observa para la composición con 22 % v/v ZrO_2 . El valor más alto de dureza del composito 10.5ZC en comparación con 10.5ZY y 10.5ZYA a 1500 °C y 1600 °C se atribuye al menor diámetro de grano medio de Al_2O_3 en el composito 10.5ZC.
- El módulo de elasticidad de los compositos A-ZY y A-ZYA a 1500 °C y 1600 °C decrece linealmente con el incremento del contenido de ZrO_2 . Los valores de E a 1600°C están más próximos a los estimados por la regla de las mezclas debido a la menor porosidad residual en la microestructura.
- Entre los compositos con 10.5 % v/v de ZrO_2 se encuentra una disminución significativa de E para el composito 10.5ZC, debido a que la transformación de fase tetragonal a monoclinica que tiene lugar después de la sinterización ocurre simultáneamente con la formación de microgrietas.
- Para los compositos producidos con ZY y ZYA a 1500 °C y 1600 °C se observa un ligero aumento de K_{1C} con el incremento del contenido de ZrO_2 desde 10.5 hasta 22 % v/v, seguido por un aumento significativo de K_{1C} al aumentar la concentración de ZrO_2 desde 22 hasta 50 % v/v como consecuencia de la transformación de fase t-m inducida por esfuerzos en los granos de ZrO_2 dispersas en la matriz de Al_2O_3 .
- En las composiciones con 10.5 y 22 % v/v de ZrO_2 , K_{1C} aumenta con la temperatura debido al incremento de la densidad; en los compositos con 50 % v/v ZrO_2 se produce un mayor incremento de K_{1C} en el rango 1500-1600 °C para el composito 50ZY debido al crecimiento de grano de ZrO_2 mayor en ese rango de temperatura.
- El mayor diámetro de grano medio de ZrO_2 del composito 50ZY con respecto a 50ZYA produce una mayor contribución a la transformación tenaz y conduce a valores más altos de K_{1C} .
- Se observa un máximo en las curvas de resistencia a la flexión en función de K_{1C} para los compositos con 22 % v/v ZrO_2 sinterizados a 1500 °C y 1600 °C. Para un contenido de ZrO_2 menor que 22 % v/v (valores bajos de tenacidad) la resistencia está controlada por el tamaño del defecto; mientras que para un contenido de ZrO_2 mayor que 22 % v/v (valores altos de tenacidad) la

transformación de fase inducida por el esfuerzo limita la resistencia. Para todas las composiciones la resistencia a la flexión se incrementa con el aumento de la temperatura de sinterización.

- Para 10.5 % v/v ZrO₂, los granos de ZrO₂ más pequeños producidos por la ruta del precursor de Zr (IV) son más efectivos en inhibir el crecimiento de grano de Al₂O₃ dando valores altos de dureza. Sin embargo, la transformación de fase t-m de algunos granos de ZrO₂ no estabilizada durante el enfriamiento reducen el módulo de elasticidad, la tenacidad a la fractura y la resistencia a la flexión.
- Los compositos con 22 % v/v ZrO₂ producidos con los polvos ZYA y ZY a 1600 °C poseen los valores máximos de dureza y resistencia a la flexión.
- Los compositos con 50 % v/v ZrO₂ sinterizados a 1600 °C presentan la mayor tenacidad a la fractura, siendo superior la del composito 50ZY.

6.7. BIBLIOGRAFIA

- Anstis, 1981 Anstis G. R, Chantikul P, Lawn B.R. and Marshall D. B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements. J. Am. Ceram. Soc. 64 (9) 533-538. (1981)
- Becher, 1983 Becher P. F. Slow crack growth behaviour in transformation - toughened Al₂O₃ - ZrO₂(Y₂O₃) ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 66 (7) 485 - 488. (1983)
- Becher, 1992 Becher P. F, Swain M. V. Grain size dependent transformation behaviour in polycrystalline tetragonal zirconia. J. Am. Ceram. Soc. 75 (3) 493 - 502. (1992)
- Casellas, 2003 Casellas D, Nagl M, Llanes L, Anglada M. Fracture Toughness of Alumina and ZTA Ceramics: Microstructural Coarsening Effects. Journal of Material Processing Technology 143-144. 148-152 (2003)
- Cástrova, 2004 Cástrova K, Hadraba H, Cihlár J. Hydrothermal ageing of tetragonal zirconia ceramics. Ceramics Silikáty 48 (3) 85 - 92 (2004)

- De Aza, 2002 De Aza A. H, Chevalier J, Fantozzi G, Schehl M and Torrecillas R. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. *Biomaterials* 23 937- 945. (2002)
- De Aza, 2003 De Aza A, Chevalier J, and Fantozzi G. Slow-Crack-Growth Behavior of Zirconia-Toughened Alumina Ceramics Processed by Different Methods. *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 [1] 115–20 (2003)
- Doh-Hyung, 2000 Doh-Hyung R, Young-Min K, Hyoun-Ee K. Effect of Cr₂O₃ addition on microstructural evolution and mechanical properties of Al₂O₃. *Journal of the European Ceramic Society* 20. 1475-1481. (2000)
- Green, 2006 Green D. J. Critical microstructures for microcracking in Al₂O₃ - ZrO₂ composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (12) 610 - 614. (2006)
- Guazzato, 2004 Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, Swain MV. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics. *Dent Mater.*;20(5):449-56. 2004
- Hannink, 2000 Hannink R. H. J, Kelly P. M, Muddle b. C. Transformation toughening in zirconia containing ceramic. *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (3) 461- 487. (2000)
- Krell, 1995 Krell A. and Blank P. Grain size dependence of hardness in dense submicrometer alumina. *J. Am. Ceram. Soc.* 78(4) 1118-1120. (1995)
- Muñoz- Tabares, 2012 Muñoz- Tabares J.A, Anglada M. Hydrothermal degradation of ground 3Y- TZP. *Journal of European Ceramic Society* 32 325-333 (2012)
- Naglieri, 2013 Naglieri V, Palmero P, Montanaro L, Chevalier J. Elaboration of Alumina-Zirconia Coposites: Role of the Zirconia Content o the Microstructure and Mechanical Properties. *Materials* [6]. 2090-2102 (2013)

- Piconi, 1999 Piconi C, Maccauro G., Zirconia as a biomaterial. *Biomaterials*. 20. 1-25. (1999)
- Rafferty, 2009 Rafferty A, Alsebaie A. M, Olabi A.G, Prescott T., Properties of zirconia toughened - alumina prepared via powder processing and colloidal processing routes. *Journal of Colloid and Interface Science* 329. 310- 315. (2009)
- Rao, 2003 Rao P.G, Iwasa M, Tanaka T, Kondoh I, Inoue T. Preparation an Mechanical Properties of Al₂O₃-15wt%ZrO₂ Composites. *Scripta Materialia*. 48 437-441 (2003)
- Rice, 1994 Rice R. W, Wu C. C and Borchelt F. Hardness – Grain size relations in ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 77(10) 2539-2553. (1994)
- Szutkowska, 2004 Szutkowska M, Fracture Resistance Behavior of Alumina-Zirconia Composites. *Journal of Material Processing Technology* 153-154. 868-874 (2004)
- Tuan, 2002 Tuan W, Chen R, Wang T, Cheng C, Kuo P. Mechanical Properties of Al₂O₃/ZrO₂ composites. *Journal of the European Ceramic Society* [22] 2827-2833 (2002)
- Vladimir, 1997 Vladimir V, Srdic and Radnjic. Transformation toughening in sol-gel-derived Alumina-Zirconia Composites. *J Am Ceram Soc.* 80 [8] 2056-60 (1997)
- Wen, 1986 Wen S, Ma L, Guo J, Yen T. Transmission electron microscopic observation of the martensitic phase transformation in tetragonal ZrO₂. *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (7) 570 - 572. (1986)
- Zárate, 2004 Zárate J, Contreras G, Juárez M, Pérez C. Relación Microestructura-Propiedades Mecánicas y Térmicas de Compositos de Circonia-Alúmina. *Revista Mexicana De Física* 50 1, 54–56 (2004)

- Zhao, 2009 Zhao A, Zhang L, Song Y, Wang W and Liu H. Composition, Microstructures and Properties of Al₂O₃/ZrO₂ (Y₂O₃) Self-growing Ceramic Composites Prepared by Combustion Synthesis under High Gravity. Journal of Physics: Conference Series 152 012085. (2009)

CAPITULO 7

DEGRADACIÓN HIDROTERMICA

Estudios de la aplicación de biocerámicos de Al_2O_3 - ZrO_2 in-vivo, han mostrado que cuando la ZrO_2 tetragonal se somete a temperaturas entre 100 y 300 °C en atmósfera húmeda se vuelve inestable debido a la transformación de fase tetragonal-monoclínica. La transformación espontánea de la fase tetragonal a la monoclínica que se inicia en la superficie del cerámico bajo condiciones hidrotérmicas produce rugosidad superficial, microgrietas y conduce a una caída drástica de sus propiedades mecánicas a largo plazo [Chevalier, 1999] [Gremillard, 2004].

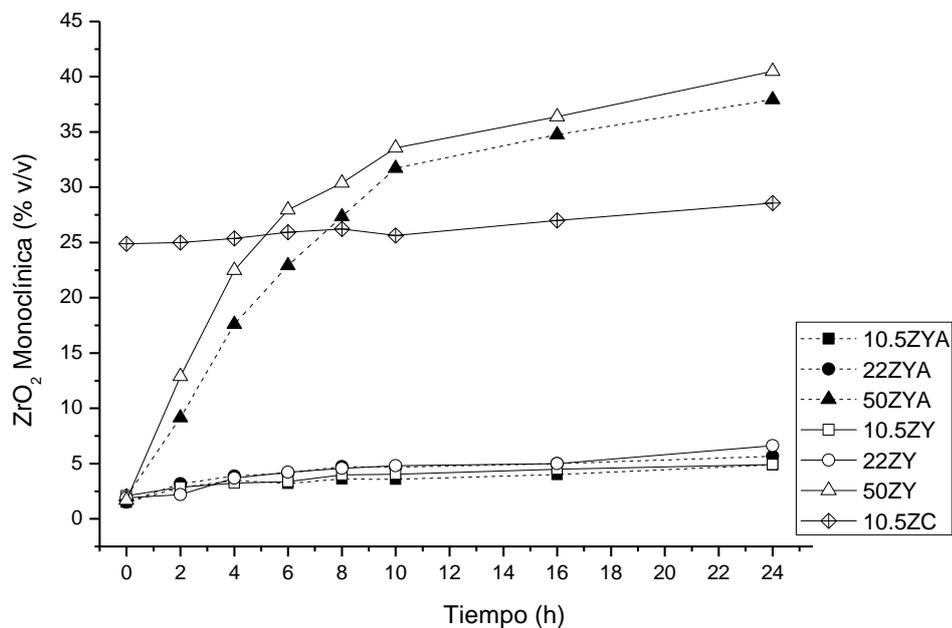
En este capítulo se estudia la inestabilidad de la zirconia a través de la transformación de fase tetragonal-monoclínica y los cambios microestructurales que ocurren en la superficie de los compositos luego de ser sometidos a tratamiento hidrotérmico en autoclave, durante un período de tiempo comprendido entre 2 y 24 horas. 1 hora de tratamiento hidrotérmico en autoclave (134 °C y 2.3 atm) equivale a 3-4 años in-vivo a 37 °C. Por lo tanto 24 horas se considera un tiempo suficiente como para estimar su estabilidad en aplicaciones ortopédicas. Se determinan también los parámetros cinéticos del proceso de transformación de fase tetragonal-monoclínica en los compositos sinterizados a 1500 °C y 1600 °C.

7.1. CINÉTICA DE LA TRANSFORMACIÓN DE FASE TETRAGONAL-MONOCLÍNICA

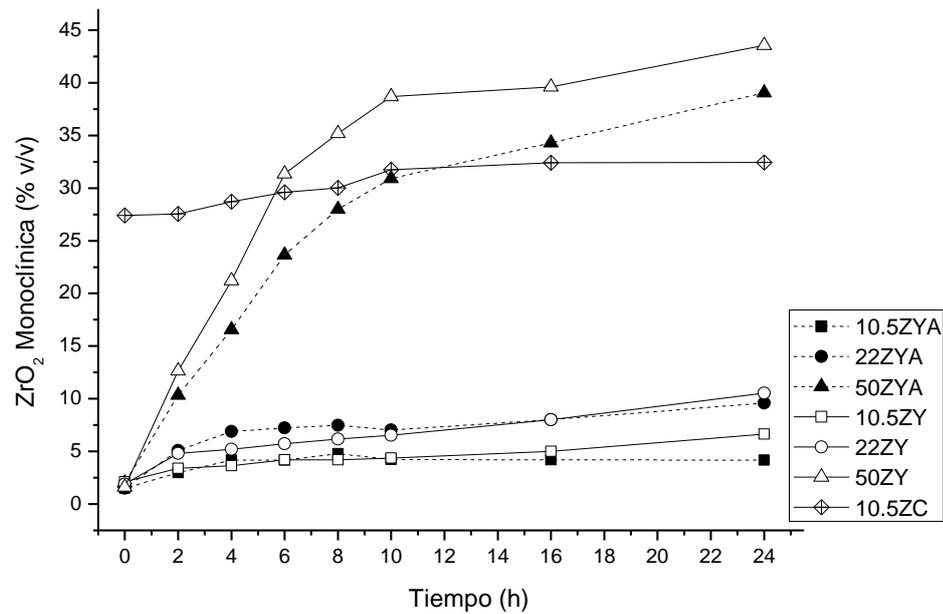
La velocidad a la cual se transforma la fase tetragonal a la monoclínica es una indicación de la sensibilidad hidrotérmica de los compositos que contienen ZrO_2 . En las

figuras 7.1 (a) y (b) se grafica la fracción en volumen de ZrO_2 monoclinica en la superficie de los composites sinterizados a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente, en función del tiempo de tratamiento hidrotérmico. La fracción en volumen de ZrO_2 monoclinica en los composites con 10.5 y 22 % v/v ZrO_2 varía muy poco con el tiempo de tratamiento hidrotérmico, alcanzando valores de 5-6 % v/v para 10.5ZY, 10.5ZYA, 22ZYA y 22ZY sinterizados a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ en 24 hs, de 5-6 y 8-9 % v/v para 10.5ZY, 10.5ZYA y 22ZYA, 22ZY, respectivamente, sinterizados a $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ en 24 hs, como consecuencia la poca cantidad de ZrO_2 transformable expuesta al vapor de agua [Dehestani, 2013].

La velocidad de la transformación de fase t-m es muy baja para los composites con 10.5 y 22 % v/v ZrO_2 sinterizados a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, indicando una resistencia alta a la degradación hidrotérmica. Los composites 10.5ZC sinterizados a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ poseen valores iniciales más altos de ZrO_2 monoclinica (capítulo 6, tablas 6.1 y 6.2), la cual varía en $< 4\%$ v/v luego de 24 hs de tratamiento hidrotérmico, concordando con algunas experiencias realizadas por otros autores que utilizan zirconia no estabilizada [Gutnecht, 2007] [Deville, 2003]



(a)



(b)

Figura 7.1: Variación de la fracción en volumen de ZrO_2 monoclinica en función del tiempo de tratamiento hidrotérmico para los composites sinterizados a: (a) $1500^\circ C$ y (b) $1600^\circ C$.

Los composites con 50 % v/v sinterizados a $1500^\circ C$ y $1600^\circ C$ presentan contenidos de ZrO_2 monoclinica superiores a los composites con 10.5 y 22 % v/v en el rango de tiempo estudiado y alcanzan valores por encima de 35 % v/v de ZrO_2 monoclinica después de 24 hs de tratamiento. Esto indica una velocidad de transformación t-m mayor de los composites con 50 % v/v ZrO_2 ; la sensibilidad hidrotérmica de los composites sinterizados a $1500^\circ C$ y $1600^\circ C$ se incrementa significativamente con el aumento del contenido de ZrO_2 desde 22 hasta 50 % v/v.

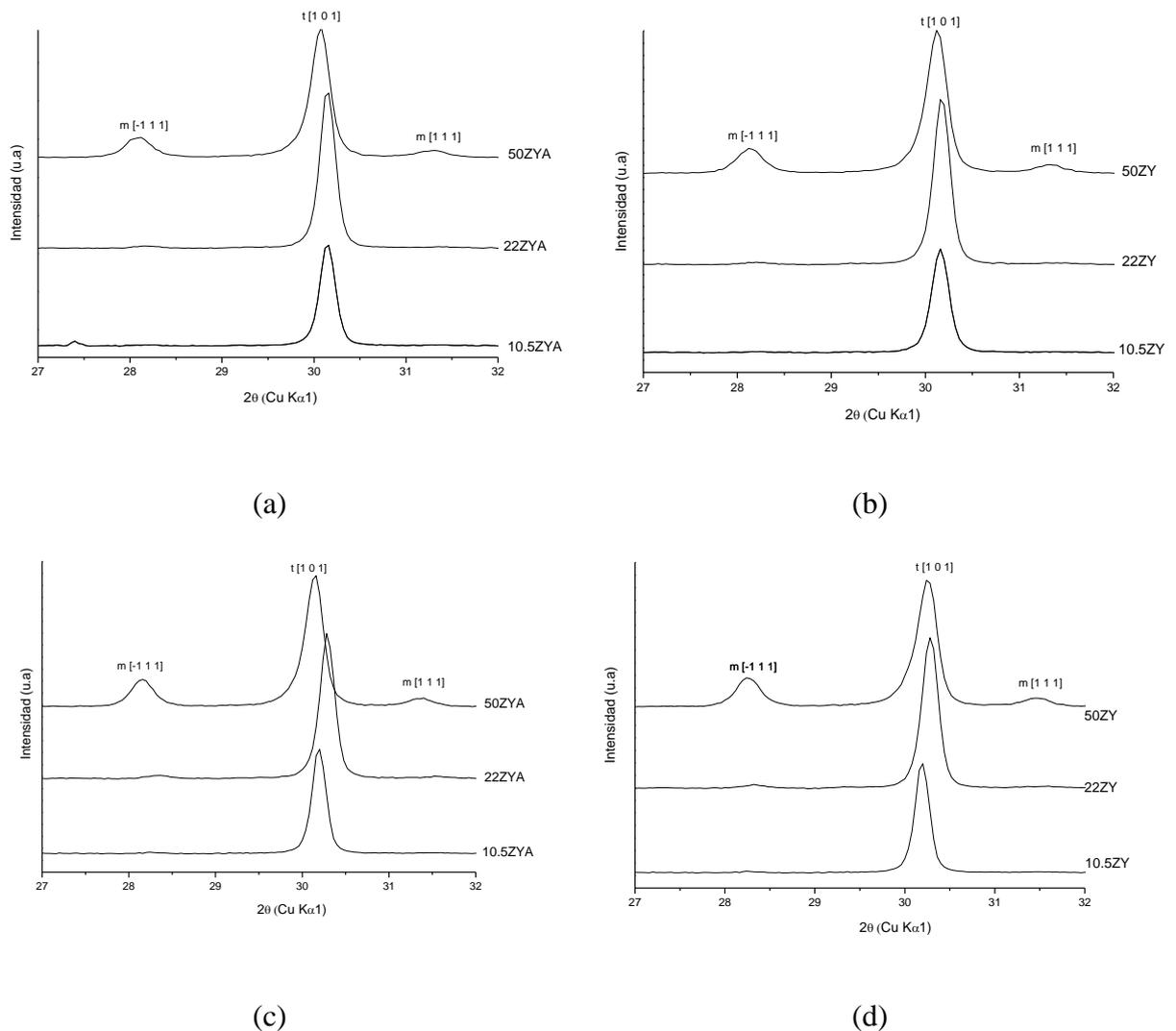


Figura 7.2: Difractogramas en el rango 2θ 27 - 32° de los composites con distintos contenidos de ZrO_2 : (a) A-ZYA, (b) A-ZY sinterizados a 1500 °C; (c) A-ZYA, (d) A-ZY sinterizados a 1600 °C, luego de 10 hs de tratamiento hidrotérmico.

En la figura 7.2 se muestran los difractogramas en el rango 2θ entre 27 y 32°, de los composites A-ZYA y A-ZY con distintos contenidos de ZrO_2 sinterizados a 1500 °C y 1600 °C, luego de 10 hs de tratamiento hidrotérmico. Los difractogramas confirman la presencia de la fase tetragonal (pico a 2θ 30.3°) como el principal componente con trazas de ZrO_2 monoclinica en los composites con 10.5 y 22 % v/v ZrO_2 sinterizados a 1500 °C y 1600 °C. Al aumentar el contenido de ZrO_2 desde 22 hasta 50 % v/v se observa el incremento en la intensidad de los picos (-111) y (111) de ZrO_2 monoclinica 2θ 28.1° y 31.3°, respectivamente, corroborando la menor resistencia a la degradación hidrotérmica de los composites con 50 % v/v. En los composites con 50 % v/v ZrO_2 sinterizados a 1500 °C y 1600 °C la transformación t-m ocurre a una velocidad mayor

durante las primeras 10 horas de tratamiento hidrotérmico, para tiempos más largos la velocidad de la transformación decrece (figura 7.1).

En la figura 7.3 se presentan los difractogramas en el rango 2θ 27 - 32° de los compositos con 50 % v/v ZrO_2 sinterizados a 1500 y 1600 °C en función del tiempo de tratamiento hidrotérmico. Se observa claramente el incremento en la intensidad de los picos (-111) y (111) de ZrO_2 monoclinica y la disminución de la intensidad del pico (101) de ZrO_2 tetragonal al aumentar el tiempo de tratamiento desde 2 hasta 10 hs. Estos gráficos corroboran el progreso de la transformación de fase durante las primeras 10 hs de tratamiento en dichos compositos.

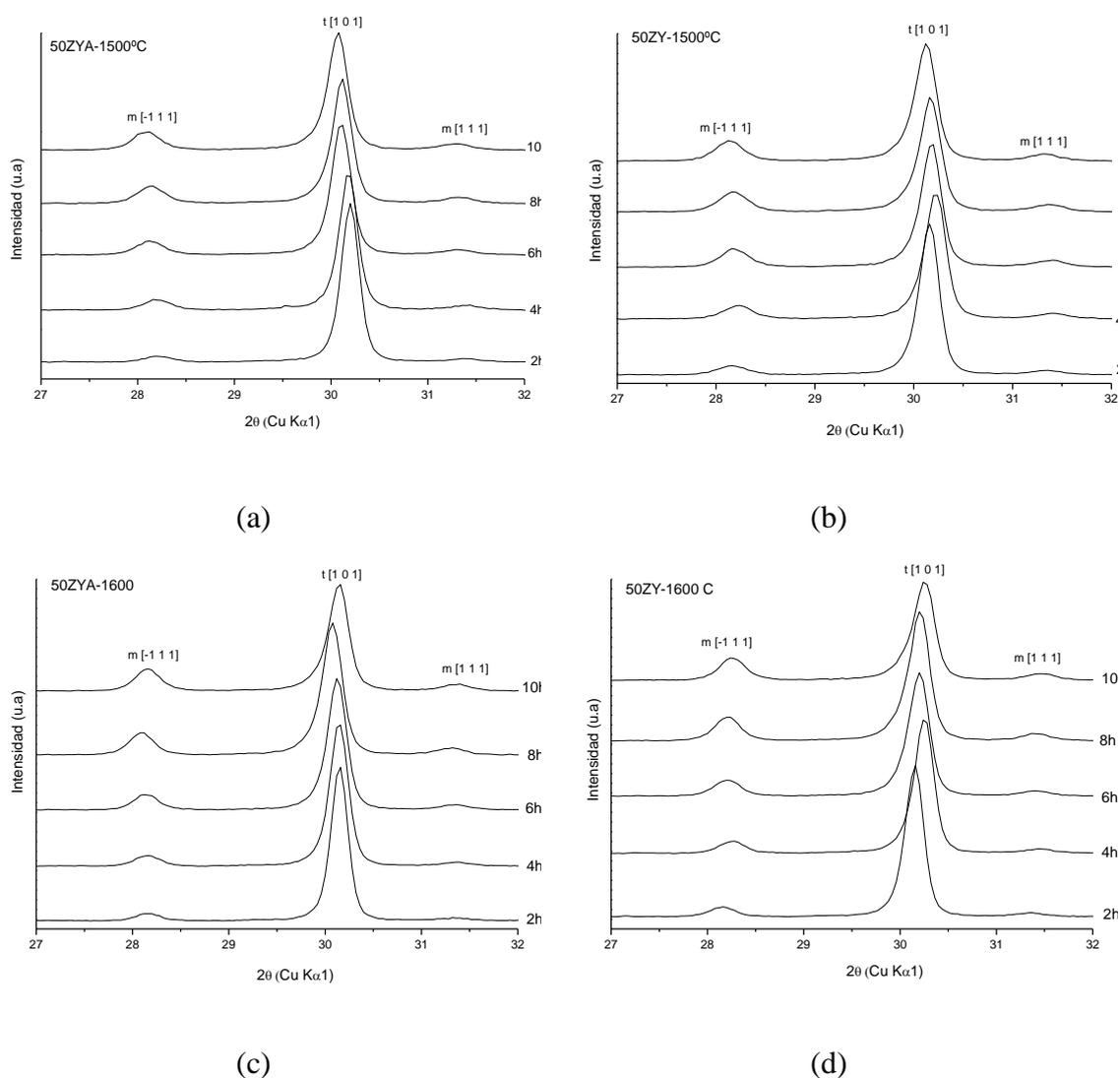


Figura 7.3: Difractogramas en el rango 2θ 27 - 32° de: (a) 50ZY, (b) 50ZYA sinterizados a 1500 °C; (c) 50ZY, (d) 50ZYA sinterizados a 1600 °C, en función del tiempo de tratamiento hidrotérmico.

Estudios previos [Chevalier, 1999] [Gremillard, 2004] han demostrado que la curva de fracción en volumen de ZrO_2 monoclinica versus el tiempo es característica de un proceso de nucleación y crecimiento. La cinética de la transformación de fase se puede describir usando la ecuación de Mehl-Avrami-Johnson, conocida como MAJ, la cual sugiere un proceso de nucleación y crecimiento [Chevalier, 2009] [Gremillard, 2004]:

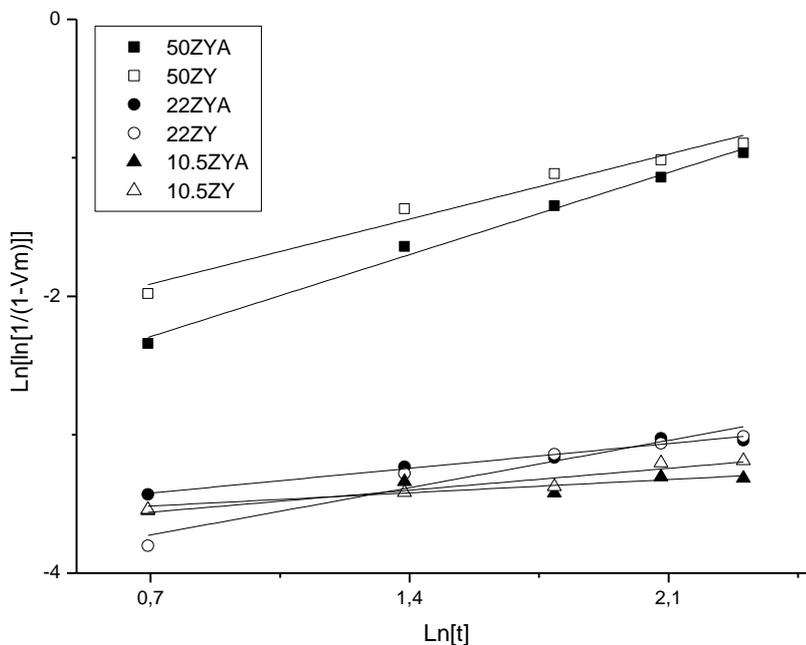
$$V_m = [1 - \exp - (bt)^n] \quad (7.1)$$

Donde V_m es la fracción en volumen de ZrO_2 monoclinica, t es el tiempo, b es el coeficiente de velocidad de reacción y n es un parámetro que describe el mecanismo de nucleación y crecimiento [Cattani-Lorente, 2011]. El exponente n de la ecuación (7.1)

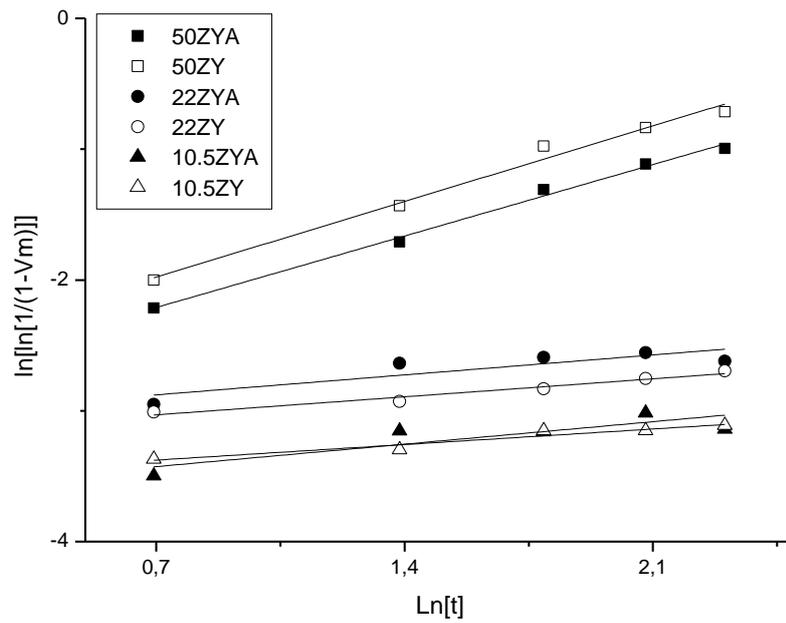
se puede calcular a partir de la pendiente del gráfico de $\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-V_m}\right)\right)$ en función

del $\ln(t)$. En las figuras 7.4 (a) y (b) se muestran los gráficos de $\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-V_m}\right)\right)$ vs.

$\ln(t)$ para los compositos con distintas composiciones sinterizados a 1500 °C y 1600 °C, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 7.4: $\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-V_m}\right)\right)$ versus $\ln(t)$ para los diferentes compositos sinterizados

a: (a) 1500 °C y (b) 1600 °C.

Para todos los compositos se observa una relación lineal entre $\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-V_m}\right)\right)$ y $\ln(t)$, la intersección de las rectas con el eje y ($\ln t=0$) permite obtener el valor del parámetro b de la ecuación 7.1. En la tabla 7.1 se presentan los valores obtenidos de los parámetros b y n para los distintos compositos sinterizados a 1500 °C y 1600 °C.

Tabla 7.1: Valores obtenidos de los parámetros b y n de la ecuación MAJ para los distintos compositos sinterizados a 1500 °C y 1600 °C.

Compositos	Sinterizados a 1500°C		Sinterizados a 1600°C	
	n	b (h ⁻¹)	n	b (h ⁻¹)
50ZY	0.78	0.03	0.85	0.04
50ZYA	0.80	0.03	0.77	0.03
22ZY	0.48	2.39×10^{-4}	0.19	1.00×10^{-7}

22ZYA	0.26	7.59×10^{-7}	0.22	9.13×10^{-7}
10.5ZY	0.23	7.33×10^{-8}	0.16	1.13×10^{-9}
10.ZYA	0.13	3.36×10^{-12}	0.24	4.23×10^{-7}

Como se mencionó, el mecanismo de la transformación t-m se puede deducir a partir del exponente n de la ecuación de MAJ (ec. 7.1). Los valores esperados para el exponente n varían entre 0.3 y 4 para cerámicos monofásicos de ZrO_2 [Gremillard, 2004] [Cattani-Lorente, 2001]. Los valores de n entre 0.75-0.85 obtenidos para los composites con 50 % v/v ZrO_2 sinterizados a 1500 °C y 1600 °C están dentro de este rango. De acuerdo a Chevalier [Chevalier, 2009] estos valores de n de ≈ 0.70 -0.80 están de acuerdo con un mecanismo en el cual predomina la nucleación y el crecimiento procede a una velocidad más lenta [Kohorst, 2012]. En las transformaciones martensíticas las estructuras del reactivo y del producto están muy relacionadas, por eso pueden convertirse una en otra por transformaciones desplazativas (sin rotura de enlaces), que son mucho más fáciles desde el punto de vista energético que las reconstructivas. Por ello la nucleación (proceso por el cual los núcleos alcanzan el tamaño crítico) ocurre fácilmente durante las primeras horas de reacción (2 - 6 horas). En las transformaciones de tipo reconstructivas es habitual observar un tiempo de inducción en la curva de transformación - tiempo; en este caso el parámetro n tiene un valor superior a 2 y que en algunos casos llega a más de 4.

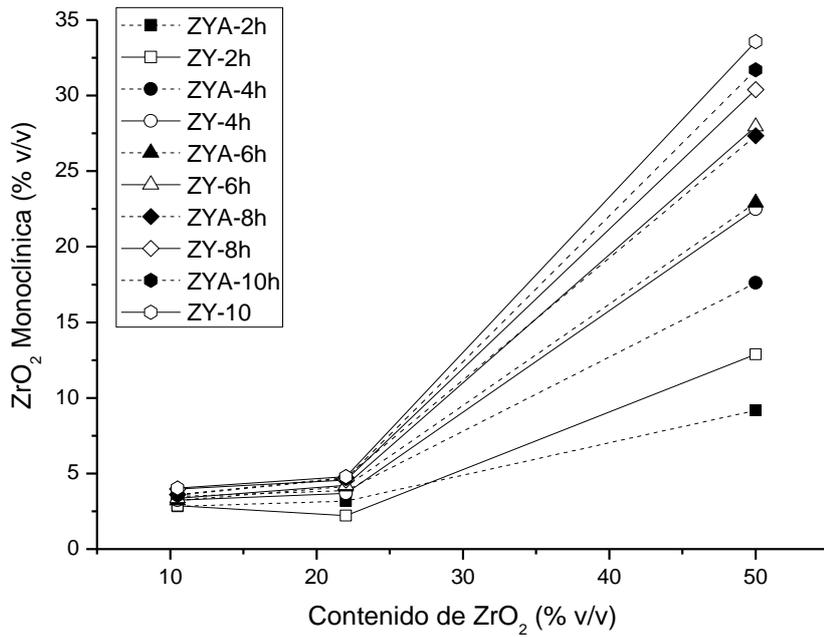
Los valores muy bajos de n y b para los composites A-ZY y A-ZYA sinterizados a 1500 °C y 1600 °C con contenidos de ZrO_2 de 10.5 y 22 % v/v indican una velocidad de transformación t-m despreciable. La mayor sensibilidad a la transformación t-m inducida hidrotérmicamente de los composites con 50 % v/v ZrO_2 comparada con las de 10.5 y 22 % v/v ZrO_2 se refleja en los valores mayores tanto del parámetro n como del b de la ecuación MAJ (ec. 7.1) (tabla 7.1). El parámetro b en los composites con 50 % v/v ZrO_2 es aproximadamente entre 10^5 y 10^7 veces mayor con respecto a los composites con 10.5 y 22 % v/v ZrO_2 , dando cuenta de la velocidad de transformación significativamente mayor de los composites 50ZY y 50ZYA. Los valores de b de los composites 50ZY y 50ZYA sinterizados a 1500 °C y 1600 °C son similares entre sí, sin embargo el valor de n del composite 50ZY sinterizado a 1600 °C es levemente mayor que el de 50ZYA, indicando una mayor velocidad de transformación t-m del composite 50ZY.

En la literatura se han publicado algunos modelos que intentan explicar el efecto acelerador del agua en la transformación de fase tetragonal-monoclínica en zirconia [Kohorst, 2012] [Chevalier, 1999] [Guo, 1999]. En cerámicos de ZrO_2 dopados con Y_2O_3 existen numerosas vacancias de oxígeno en la red de ZrO_2 debido al carácter trivalente del Y^{+3} , dichas vacancias aumentan la velocidad de difusión del agua con respecto a otros cerámicos de ZrO_2 , como por ejemplo ZrO_2 dopada con CeO_2 . Algunos estudios [Kim, 1994] explican que los radicales de agua penetran dentro de la red de ZrO_2 durante su exposición en atmósferas húmedas; el oxígeno del agua ambiental se localiza en los sitios de vacancias y el hidrógeno en los sitios intersticiales adyacentes. La penetración de radicales agua produce una contracción de la red, generando esfuerzos de tensión en los granos superficiales que desestabilizan a la fase tetragonal [Chevalier, 1999]. La presión de vapor de agua facilita la penetración del agua dentro del volumen del material, posibilitando la aparición de nuevos sitios de comienzo de la transformación.

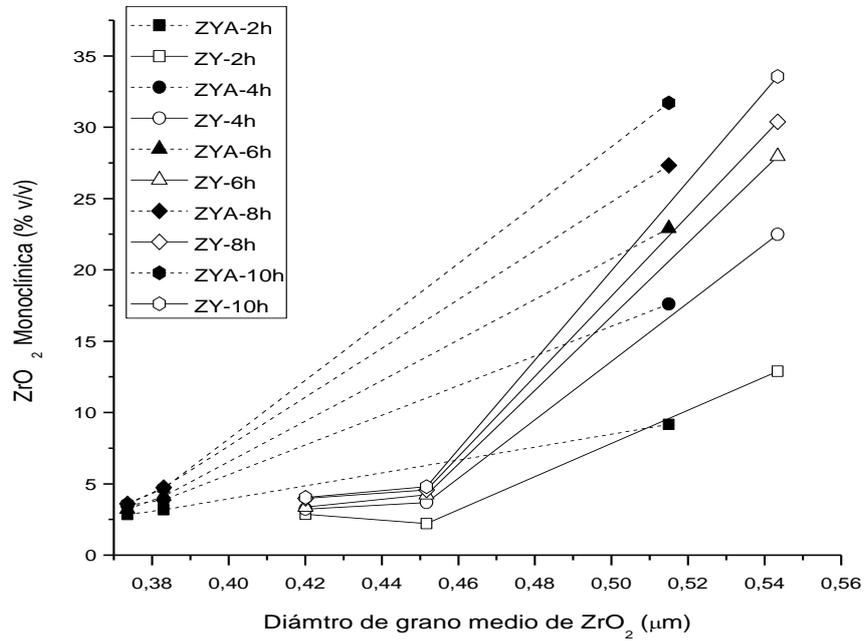
Se produce entonces la transformación martensítica de algunos granos de ZrO_2 en su superficie, dando lugar a una cascada de procesos que ocurren en los granos vecinos. Esto no significa que un frente de transformación se traslade de un grano a otro, sino que la expansión volumétrica de un grano y las deformaciones asociadas a la transformación producen microgrietas en los granos vecinos, facilitando el acceso del agua y la aparición de nuevos sitios de inicio de la transformación.

7.2. EFECTO DEL CONTENIDO DE ZrO_2 Y DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN EN LA TRANSFORMACIÓN DE FASE

Las figuras 7.5 (a) y (b) muestran la variación de la fracción en volumen de ZrO_2 monoclínica en función del contenido de ZrO_2 y del diámetro de grano medio de ZrO_2 , respectivamente, en los compositos sinterizados a 1500 °C. Las figuras 7.6 (a) y (b) muestran los gráficos correspondientes para los compositos sinterizados a 1600 °C.

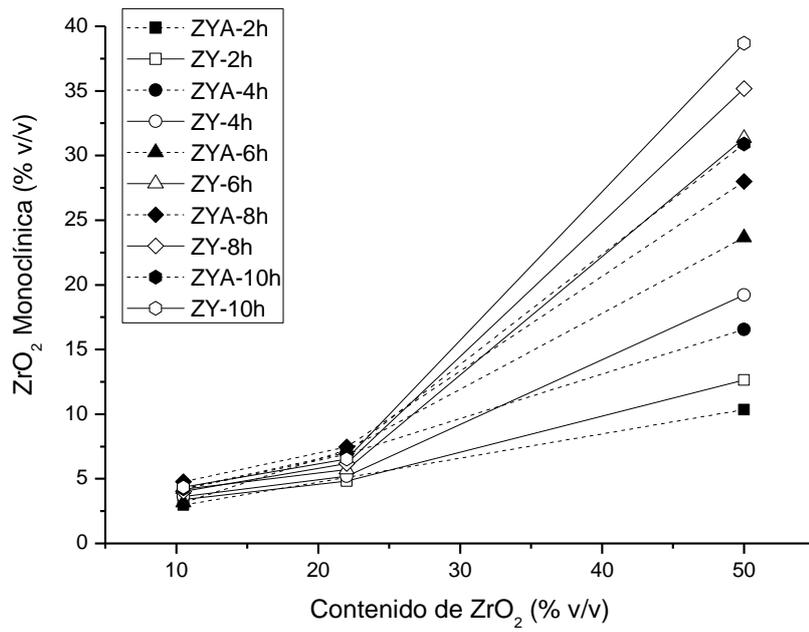


(a)

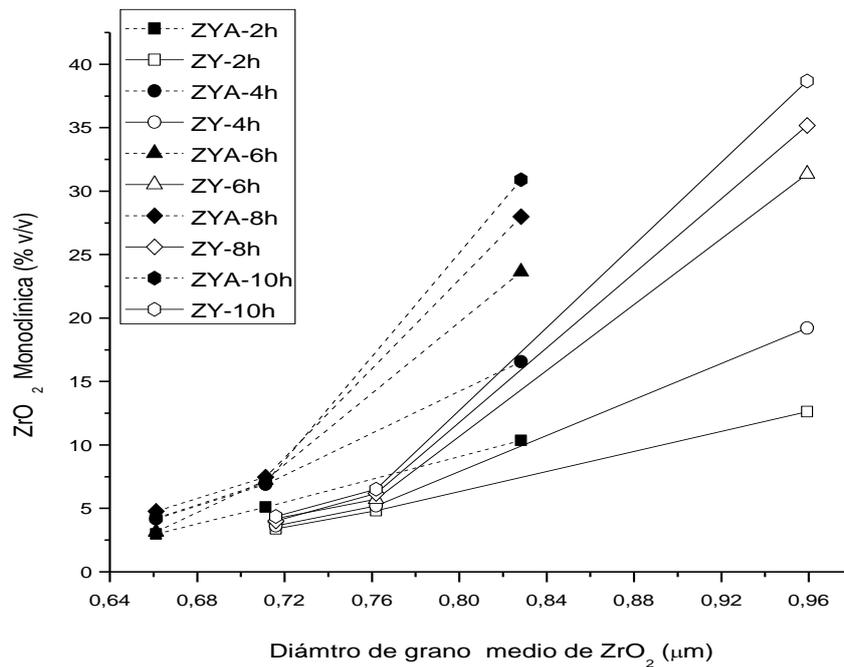


(b)

Figura 7.5: Variación de la fracción en volumen de ZrO_2 monoclinica en función: (a) del contenido de ZrO_2 y (b) del diámetro de grano medio de ZrO_2 , en los composites sinterizados a $1500\text{ }^\circ\text{C}$.



(a)



(b)

Figura 7.6: Variación de la fracción en volumen de ZrO₂ monoclinica en función: (a) del contenido de ZrO₂ y (b) del diámetro de grano medio de ZrO₂, en los composites sinterizados a 1600 °C.

En los composites A-ZYA y A-ZY sinterizados a 1500 °C y 1600 °C, la fracción en volumen de ZrO₂ monoclinica posee valores similares para los composites con 10.5 y 22 % v/v y aumenta significativamente cuando el contenido de ZrO₂ se incrementa a 50 % v/v. El diámetro de grano medio de ZrO₂ se incrementa levemente con el aumento del contenido de ZrO₂ desde 10.5 hasta 22 % v/v (capítulo 5, figura 5.11); sin embargo en este rango de concentración de ZrO₂ la fase tetragonal es estable y prácticamente no varía con el tiempo de tratamiento hidrotérmico. Es decir, para contenidos de ZrO₂ ≤ 22 % v/v la transformación de fase inducida por tratamiento hidrotérmico es independiente del tamaño de grano de ZrO₂ y del tiempo (figuras 7.5 y 7.6).

En los composites con 10.5 y 22 % v/v ZrO₂ el diámetro de grano pequeño de ZrO₂ junto con la rigidez de la matriz (alto módulo de elasticidad, capítulo 6, figura 6.8) reducen la transformabilidad de los granos de ZrO₂ dando lugar a la formación de pocos núcleos de ZrO₂ monoclinica; y la propagación de la transformación de un grano a otro se minimiza en estos composites al estar los granos de ZrO₂ aislados en la matriz de Al₂O₃ originando una baja transformación t-m de la ZrO₂ (fig. 7.6). La Al₂O₃ dispersa en la matriz retarda el avance de la transformación al reducir el área de contacto entre los granos de ZrO₂. Estudios han demostrado [Gulknech, 2007] [Deville, 2003] que en los composites Al₂O₃- ZrO₂ existe un contenido de ZrO₂ máximo denominado umbral de percolación, por debajo del cual la velocidad de la transformación disminuye considerablemente. El umbral de percolación reportado de aproximadamente 16 % v/v es un poco menor que el observado en esta tesis de 22 % v/v.

Por el contrario en los composites con 50 % v/v ZrO₂, la fracción en volumen de ZrO₂ monoclinica se incrementa con el tiempo de tratamiento y es mayor en los composites 50ZY con respecto a los 50ZYA (figuras 7.5 y 7.6). Para contenidos de ZrO₂ > 22 % v/v la transformación de fase activada por tratamiento hidrotérmico depende tanto del tiempo como del diámetro de grano de ZrO₂. El mayor diámetro de los granos de ZrO₂ junto con el bajo módulo de elasticidad de la matriz (capítulo 6, figura 6.8) favorecen la transformabilidad de los granos y en consecuencia la nucleación de ZrO₂ monoclinica.

La nucleación de ZrO₂ monoclinica que se inicia en los granos superficiales genera microgrietas en algunos de los granos de ZrO₂ vecinos, abriendo nuevos caminos para la difusión del agua y aumentando la velocidad de nucleación de la fase monoclinica. Es así como la transformación se propaga de un grano de ZrO₂ a otro desde la superficie del mismo hacia el interior en un proceso de nucleación y crecimiento [Deville, 2003].

El aumento en el número de granos de ZrO_2 en contacto en los composites con 50 % v/v ZrO_2 favorece el proceso de propagación de la transformación t-m.

La velocidad de formación de ZrO_2 monoclinica aumenta significativamente con el incremento del tiempo desde 2 hasta 10 hs en los composites con 50 % v/v ZrO_2 sinterizados a 1600 °C (figuras 7.1 (b) y 7.6). La fracción en volumen de ZrO_2 monoclinica formada, para cada tiempo de tratamiento hidrotérmico, es mayor en los composites 50ZY con respecto a 50ZYA. Esto se debe al mayor diámetro de grano medio de ZrO_2 del composite 50ZY respecto a 50ZYA (capítulo 6, figuras 6.19 y 7.6 (b)) que incrementa la transformabilidad de los granos de ZrO_2 tetragonales. El incremento de la transformación t-m con el aumento del tamaño de grano de ZrO_2 ha sido observado por numerosos autores [Kawai, 2011] [Deville, 2005] [Chevalier, 1999]. Si los granos de ZrO_2 son mayores, cada núcleo formado podrá transformar más material (la totalidad del grano) y más rápidamente.

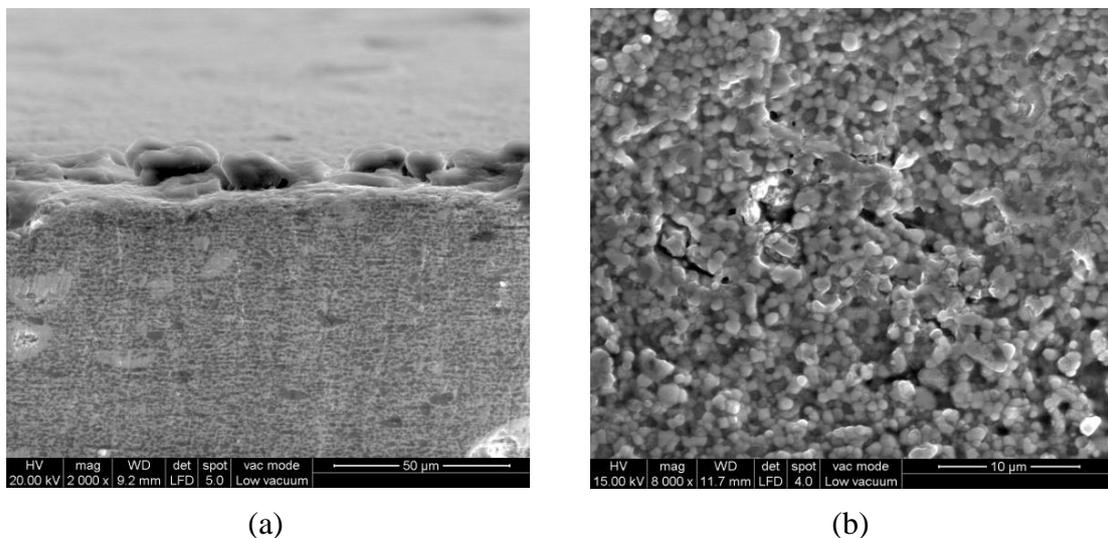


Figura 7.7: Micrografías SEM de: (a) la sección transversal y (b) la superficie del composite 50ZY sinterizado a 1600 °C, luego de 10 h de tratamiento hidrotérmico.

En las figuras 7.7 (a) y (b) se presentan las micrografías de la sección transversal y de la superficie, respectivamente, del composite 50ZY sinterizado a 1600 °C luego de 10 h de tratamiento hidrotérmico. En la figura 7.7 (a) se distinguen claramente dos zonas: el interior o “bulk” denso de aspecto liso y la superficie del composite rugosa, con elevaciones y expulsión de algunos granos. La figura 7.7 (b) muestra superficies rugosas

con algunas microgrietas producidas por el tratamiento hidrotérmico. La expansión en volumen de aproximadamente 4 % asociada con la transformación de fase t-m produce las elevaciones, microgrietas, rugosidad y eventualmente la expulsión de granos que se observan en la superficie del compuesto [Deville, 2003] [Kelly, 2008].

La figura 7.8 muestra la fracción en volumen de ZrO_2 monoclinica en función de la temperatura de sinterización para los distintos compuestos sometidos a 10 h de tratamiento hidrotérmico. El diámetro de grano de ZrO_2 en los compuestos con 10.5 y 22 % v/v aumenta con el incremento de la temperatura de sinterización (capítulo 5, figura 5.13), sin embargo la fracción en volumen de ZrO_2 monoclinica varía muy poco para los compuestos sinterizados en este rango de temperatura, debido a que para contenidos de $ZrO_2 \leq 22$ % v/v la transformación de fase es independiente del diámetro de grano de ZrO_2 .

En los compuestos con 50 % v/v ZrO_2 , donde el grado de transformación varía con el diámetro de grano de ZrO_2 , se aprecia que el contenido de ZrO_2 monoclinica es similar para los compuestos 50ZY y 50ZYA sinterizados a 1500 °C, comportamiento que concuerda con sus diámetros de grano de ZrO_2 semejantes (capítulo 6, figuras 6.19 y 7.5 (b)). Sin embargo, se produce un mayor incremento en la fracción en volumen de ZrO_2 monoclinica en el rango de temperatura 1500-1600 °C para el compuesto 50ZY como consecuencia del crecimiento de grano de ZrO_2 mayor en ese rango de temperatura (capítulo 6, figuras 6.19 y 7.6 (b)). El mayor diámetro de grano medio de ZrO_2 del compuesto 50ZY con respecto a 50ZYA a 1600 °C incrementa la transformación t-m inducida por el tratamiento hidrotérmico [Hallmann, 2012] [Lawson, 1995] [Kosmac, 2012] [Kawai, 2011].

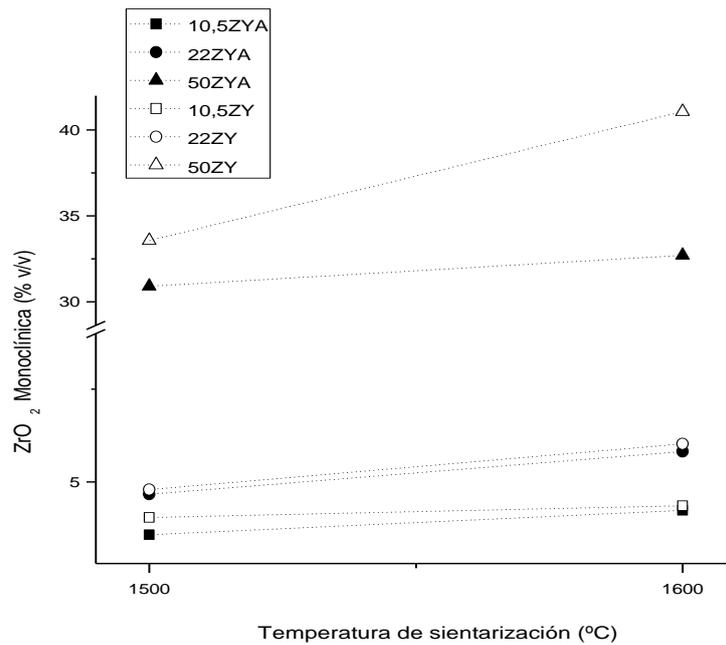


Figura 7.8: Variación de la fracción en volumen de ZrO_2 monoclinica en función de la temperatura de sinterización, para los distintos composites sometidos a 10 h de tratamiento hidrotérmico.

7.3. CONCLUSIONES PARCIALES

- La velocidad de la transformación de fase tetragonal- monoclinica de ZrO_2 inducida por tratamiento hidrotérmico es muy baja en los composites con 10.5 y 22 % v/v de ZrO_2 sinterizados a 1500 °C y 1600 °C.
- La sensibilidad hidrotérmica de los composites sinterizados a 1500 °C y 1600 °C se incrementa significativamente con el aumento del contenido de ZrO_2 desde 22 hasta 50 % v/v.
- La cinética de la transformación tetragonal- monoclinica de ZrO_2 se describe por un mecanismo de nucleación y crecimiento, en el cual predomina la nucleación y el crecimiento procede a una velocidad más lenta.
- La Al_2O_3 dispersa en la matriz en los composites con contenidos de $ZrO_2 \leq 22$ % v/v retarda el avance de la transformación al reducir el área de contacto entre los granos de ZrO_2 tetragonales. La transformación de fase es independiente del diámetro de grano de ZrO_2 y del tiempo de tratamiento.

- Para los compositos con 50 % v/v de ZrO_2 el aumento en el número de granos de ZrO_2 en contacto favorece la propagación de la transformación. La transformación de fase se incrementa con el tiempo y con el diámetro de grano de ZrO_2 .
- El mayor diámetro de grano medio de ZrO_2 del composito 50ZY respecto a 50ZYA a 1600 °C incrementa la transformabilidad de los granos de ZrO_2 tetragonales.
- La expansión en volumen asociada con la transformación de fase t-m produce elevaciones, microgrietas, rugosidad y expulsión de algunos granos en la superficie de los compositos con 50 % v/v.
- Se observa un mayor incremento en la fracción en volumen de ZrO_2 monoclinica en el rango de temperatura 1500-1600 °C para el composito 50ZY como consecuencia del crecimiento de grano de ZrO_2 mayor en ese rango de temperatura.

7.4. BIBLIOGRAFIA

- Cattani-Lorente, 2011 Cattani-Lorente M, Scherrer S, Ammann P, Jobin M, Wiskott. Low temperature degradation of a Y-TZP dental ceramic. *Acta Biomaterialia* 7 858–865. (2011)
- Chevalier, 2009 Chevalier J, Grandjean S, Kuntz M, Pezzotti G. On the kinetics and impact of tetragonal to monoclinic transformation in an alumina/zirconia composite for arthroplasty applications. *Biomaterials* 30 5279–5282. (2009)
- Chevalier, 1999 Chevalier J, Cales B and Drouin J. Low-Temperature Aging of Y-TZP Ceramics. *J Am Ceram Soc.* V 82, 8, p2150–2154, (1999)
- Dehestani, 2013 Dehestani M and Adolfsson E. Phase Stability and Mechanical Properties of Zirconia and Zirconia Composites. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 10 [1] 129–141 (2013)

- Deville, 2003 Deville S, Chevalier J, Fantozzi G, Bartolome J, Requena J, Moya J, Torrecillas R, Díaz L. Low-temperature ageing of zirconia-toughened alumina ceramics and its implication in biomedical implants. *Journal of the European Ceramic Society* 23 2975–2982. (2003)
- Deville, 2005 Deville S, Chevalier J, Dauvergne C and Fantozzi G. Microstructural Investigation of the Aging Behavior of (3Y-TZP) – Al₂O₃ Composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 88 [5] 1273-1280 (2005)
- Gremillard, 2004 Gremillard L, Chevalier J, Epicier T, Deville S, Fantozzi G. Modeling the aging kinetics of zirconia ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 24 3483–3489. (2004)
- Guo, 1999 Guo X. On the Degradation of Zirconia Ceramics During Low-Temperature Annealing in water or water vapor. *Journal of Physics and Chemistry of Solid* 60 539-546 (1999)
- Gutknecht, 2007 Gutknecht D, Chevalier J, Garnier V, Fantozzi G. Key role of processing to avoid low temperature ageing in alumina zirconia composites for orthopaedic application. *Journal of the European Ceramic Society* 27 1547–1552. (2007)
- Hallmann, 2012 Hallmann L, Ulmer P, Reusser E, Louvel M, Hämmerle C. Effect of dopants and sintering temperature on microstructure and low temperature degradation of dental Y-TZP-zirconia. *J. Eur Ceram Soc.* V32. 16 p 4091. (2012)
- Kawai, 2011 Kawai Y, Uo M, Wang Y, Kono S, Ohnuki S, And Watari F. Phase transformation of zirconia ceramics by hydrothermal degradation. *Dental Materials Journal*; 30(3): 286–29. 2011
- Kelly, 2008 Kelly J.R. and Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview, *Dental Materials* 24 pp 289-298. (2008)
- Kim, 1994 Kim Y, Jung C, Park Y. Low temperature degradation of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals under aqueous solutions. *Journal Nuclear Materials.* V 209. 3 p 326 (1994)
- Kohorst, 2012 Kohorst P, Borchers L, Stempel J, Stiesch M, Hassel T, Bach,

- Hübsch C. Low-temperature degradation of different zirconia ceramics for dental applications. *Acta Biomaterialia* 8 1213–1220. (2012)
- Kosmac, 2012 Kosmac T, Kocjan A. Ageing of dental zirconia ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 32. 2613–2622. (2012)
 - Lawson, 1995 Lawson S. Environmental Degradation of Zirconia Ceramics. *J of European Ceramic Society*. 15. 485-502 (1995)

CAPITULO 8

CONCLUSIONES

La presente tesis tuvo como objetivo el estudio de los procesos de elaboración de compositos Al_2O_3 - ZrO_2 y la evaluación de sus propiedades estructurales, mecánicas y de estabilidad hidrotérmica, para una futura aplicación de los mismos en prótesis ortopédicas.

Los compositos se conformaron a partir de mezclas de polvos comerciales de Al_2O_3 y dos polvos de ZrO_2 parcialmente estabilizada con 3 mol% Y_2O_3 , uno dopado con 0.3% p/p Al_2O_3 (ZYA) y otro sin Al_2O_3 (ZY). También se desarrollaron compositos por un método coloidal que utiliza Al_2O_3 y un precursor de Zr (IV), dichas mezclas sintéticas se denominaron A-ZC. Se investigó la evolución del sinterizado y el desarrollo microestructural de los compositos en función del tratamiento térmico.

A través de la sustitución de Al_2O_3 por varios contenidos de ZrO_2 de distinta naturaleza se desarrollaron compositos con diferente microestructura y en consecuencia propiedades mecánicas y estabilidad hidrotérmica. El aporte valioso de esta tesis fue que permitió seleccionar las condiciones de procesamiento de los compositos adecuadas para lograr valores óptimos de cada una de las propiedades mecánicas estudiadas y reducir la inestabilidad hidrotérmica de la ZrO_2 presente en los compositos.

Siendo las principales variables de procesamiento: el contenido de ZrO_2 , la naturaleza de ZrO_2 y el tratamiento térmico, se presentarán a continuación las conclusiones obtenidas a cerca del efecto de dichas variables en las distintas etapas del procesamiento y en las propiedades de los compositos.

8.1. EFECTO DEL CONTENIDO Y DE LA NATURALEZA DE ZrO_2 EN LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS Y EN EL COMPORTAMIENTO DE CONSOLIDACIÓN DE LAS SUSPENSIONES

Para las composiciones con el mismo contenido de ZrO_2 , la adsorción del dispersante $PANH_4$ es mayor para las mezclas con ZYA comparada con las de ZY y ZC; esta diferencia en adsorción tiende a ser más pronunciada con el aumento del contenido de ZrO_2 . Sin embargo los valores del potencial zeta negativo a pH 9 de las suspensiones A-ZY, A-ZYA y A-ZC con la concentración óptima de $PANH_4$ para los distintos contenidos de zirconia son suficientemente altos como para proporcionar estabilidad a las respectivas suspensiones.

Los valores de viscosidad y fluencia (τ_0) de las suspensiones A-ZYA son superiores a los de las suspensiones A-ZY para todas las composiciones y contenidos de sólidos estudiados. Las diferencias en los valores de viscosidad entre las suspensiones A-ZYA y A-ZY son más pronunciadas cuando aumenta tanto el contenido de ZYA como el contenido de sólidos.

Los valores de viscosidad y τ_0 de las suspensiones A-ZC son notablemente más altos que los de las suspensiones A-ZYA y A-ZY; estas diferencias se incrementan cuando aumenta tanto el contenido de zirconia como la concentración de sólidos. La mayor resistencia al flujo de las suspensiones A-ZC se atribuye a la presencia de algunos agregados de partículas; el grado de agregación de las partículas se incrementa con el aumento del contenido de ZC desde 10.5 hasta 22 % v/v. La presencia de dichos agregados incrementan la viscosidad al disminuir la cantidad de líquido libre disponible para el flujo.

Las suspensiones con valores de viscosidad más bajos permiten obtener empaquetamientos más densos de las muestras coladas. Así, las muestras obtenidas con las suspensiones A-ZC exhiben los valores más bajos de densidad en verde, mientras que la mejor dispersión de las suspensiones A-ZY conduce a valores más altos de densidad en verde para todas las composiciones estudiadas. Las muestras producidas a partir de las suspensiones A-ZYA poseen valores de densidad en verde intermedios entre los compactos de A-ZY y A-ZC.

Para las suspensiones A-ZY se obtienen valores de densidad en verde que oscilan entre 64.3 % (10.5ZY) hasta 65.3 % (50ZY) de la densidad teórica, mientras que para las suspensiones A-ZYA la densidad en verde toma valores entre 63.2 % (10.5ZYA) y 60.0

% (50ZYA) de la densidad teórica. Las muestras 10.5 y 22ZC poseen valores de densidad en verde de 57.0 y 54.0 % de la densidad teórica, respectivamente.

La diferencia entre los valores de densidad de las mezclas A-ZY, A-ZYA y A-ZC se incrementa al aumentar el contenido de zirconia, en concordancia con los resultados de viscosidad y del valor de fluencia.

8.2. EFECTO DEL CONTENIDO DE ZrO_2 , DE LA NATURALEZA DE ZrO_2 Y DEL TRATAMIENTO TÉRMICO, EN LA EVOLUCIÓN DEL SINTERIZADO Y EN EL CRECIMIENTO DE GRANO DE Al_2O_3

La velocidad de densificación de Al_2O_3 en la etapa intermedia de la sinterización (densidad relativa < 95 %, temperatura: 1200-1400 °C) es mayor que en los composites Al_2O_3 - ZrO_2 . El incremento en el diámetro medio de los granos de Al_2O_3 en Al_2O_3 pura por encima de 1 μm a temperaturas superiores a 1400°C ocasiona una disminución apreciable en la velocidad de sinterización de Al_2O_3 .

En los conformados 10.5ZYA y 10.5ZY los granos de Al_2O_3 comienzan a crecer a temperaturas mayores que 1300°C; en el composite 10.5ZC los granos finos de ZrO_2 homogéneamente distribuidos dentro de la matriz de Al_2O_3 no sólo retardan el comienzo del crecimiento de los granos de Al_2O_3 hasta 1400 °C, sino que también reducen eficientemente el crecimiento de grano de Al_2O_3 hasta la temperatura final de 1600 °C.

El incremento en el contenido de ZYA y ZY en los composites desde 10.5 hasta 50 % v/v inhibe el crecimiento de grano de Al_2O_3 en la etapa intermedia de la sinterización y reduce el crecimiento de grano de Al_2O_3 en la etapa final de la sinterización (1500 - 1600°C). Para todas las composiciones la sustitución de ZYA por ZY en los composites Al_2O_3 - ZrO_2 incrementa el diámetro de grano de Al_2O_3 entre 1500 y 1600 °C. Por lo tanto se puede concluir que: el menor diámetro de grano de ZrO_2 , la uniformidad de su distribución en la matriz y el aumento del contenido de ZrO_2 son tres factores que contribuyen a minimizar el crecimiento de los granos de Al_2O_3 .

La Al_2O_3 pura alcanza una densidad relativa máxima a 1500 °C, el crecimiento exagerado de los granos de Al_2O_3 entre 1500-1600 °C disminuye significativamente la densidad sinterizada de la misma a 1600 °C. La densidad sinterizada de los composites a 1500 °C y 1600 °C se incrementa con el aumento del contenido de ZYA o ZY desde 10.5 hasta 50 % v/v. Los composites preparados con las mezclas A-ZC tienen densidades sinterizadas relativas menores respecto a los composites A-ZYA y A-ZY en

el rango de temperaturas entre 1100 y 1400 °C, sin embargo el composito 10.5ZC alcanza densidades sinterizadas altas a 1500-1600 °C.

8.3. EFECTO DEL CONTENIDO Y DE LA NATURALEZA DE ZrO_2 EN LA CINÉTICA DE SINTERIZACIÓN EN LA ETAPA INTERMEDIA

La velocidad de sinterización de Al_2O_3 y de los compositos $Al_2O_3-ZrO_2$ en la etapa intermedia está controlada por el mecanismo de difusión en límite de grano. La menor velocidad de sinterización en la etapa intermedia de los compositos $Al_2O_3-ZrO_2$ con respecto a Al_2O_3 se atribuye al valor más alto de la energía de activación.

Durante la etapa intermedia de la sinterización (1200-1400°C) el composito 50ZYA densifica más rápido que 50ZY y que los compositos con 10.5 y 22 % v/v ZrO_2 . La energía de activación permanece casi constante con el incremento del contenido de ZrO_2 desde 10.5 hasta 50 % v/v en los compositos; sin embargo β_0 aumenta con el incremento en el contenido de ZYA desde 22 hasta 50 % v/v y con la sustitución de 50 % v/v de ZY por 50 % v/v de ZYA. El incremento en β_0 se atribuye al incremento en el área superficial específica de los polvos. La mayor velocidad de sinterización en la etapa intermedia de 50ZYA respecto a 50ZY y a los compositos con 10.5 y 22 % v/v ZrO_2 se puede atribuir al aumento del área superficial específica de los polvos (mayor β_0), junto con el efecto acelerador de la sinterización producida por el dopaje de ZrO_2 con Al_2O_3 en el polvo ZYA. Las características del polvo ZYA de partida, en particular su superficie específica y contenido de Al_2O_3 , influyen fuertemente en la etapa intermedia de la sinterización en los compositos con 50 vol % ZrO_2 .

8.4. EFECTO DEL CONTENIDO DE ZrO_2 , DE LA NATURALEZA DE ZrO_2 Y DEL TRATAMIENTO TÉRMICO, EN EL CRECIMIENTO DE GRANO DE ZrO_2

Para todos los compositos el diámetro de grano medio de ZrO_2 varía poco entre 1300 y 1500 °C, seguido por un crecimiento mayor al aumentar la temperatura desde 1500 °C hasta 1600 °C. El diámetro de grano de ZrO_2 a 1500-1600 °C en los compositos 10.5ZYA y 10.5ZY es mayor que el obtenido para 10.5ZC; es decir, es posible obtener granos más finos de ZrO_2 a 1500-1600°C por la ruta coloidal usando el precursor de Zr (IV).

El incremento en el contenido de ZrO_2 desde 10.5 hasta 50 % v/v produce un incremento en el diámetro de grano medio de ZrO_2 entre 1500-1600°C; a medida que el contenido de ZrO_2 aumenta el crecimiento del grano de Al_2O_3 se hace menor mientras que crecimiento del grano de ZrO_2 se hace más apreciable.

La presencia de 0.3 % p/p Al_2O_3 en el polvo de ZrO_2 de partida y la menor concentración de ZrO_2 en los compositos disminuyen el crecimiento de los granos de ZrO_2 . La utilización del polvo de ZrO_2 dopado con Al_2O_3 en lugar del polvo de ZrO_2 sin dopar, tiene un efecto más marcado en los compositos con 50 vol % ZrO_2 . En ellos la presencia de 0.3 % p/p de Al_2O_3 en el polvo de ZrO_2 de partida no sólo incrementa la velocidad de sinterización en la etapa intermedia, sino que también disminuye significativamente el crecimiento de los granos de ZrO_2 en la etapa final de la sinterización.

8.5. EFECTO DEL CONTENIDO DE ZrO_2 , DE LA NATURALEZA DE ZrO_2 Y DEL TRATAMIENTO TÉRMICO, EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y EN LA INESTABILIDAD HIDROTÉRMICA DE LOS COMPOSITOS

A 1500 °C la dureza posee valores similares para Al_2O_3 y los compositos con 10.5 y 22 % v/v ZrO_2 y disminuye cuando el contenido de ZrO_2 se incrementa a 50 % v/v. A 1600 °C la máxima dureza se observa para la composición con 22 % v/v ZrO_2 . El valor más alto de dureza del composito 10.5ZC en comparación con 10.5ZY y 10.5ZYA a 1500 °C y 1600 °C se atribuye al menor diámetro de grano medio de Al_2O_3 en el composito 10.5ZC.

El módulo de elasticidad de los compositos A-ZY y A-ZYA a 1500 °C y 1600 °C decrece linealmente con el incremento del contenido de ZrO_2 . Entre los compositos con 10.5 % v/v de ZrO_2 se encuentra una disminución significativa de E para el composito 10.5ZC, debido a que la transformación de fase tetragonal a monoclinica que tiene lugar después de la sinterización ocurre simultáneamente con la formación de microgrietas.

Para los compositos producidos con ZY y ZYA a 1500 °C y 1600 °C se observa un ligero aumento de la tenacidad a la fractura (K_{IC}) con el incremento del contenido de ZrO_2 desde 10.5 hasta 22 % v/v, seguido por un aumento significativo de K_{IC} al aumentar la concentración de ZrO_2 desde 22 hasta 50 % v/v como consecuencia de la transformación de fase t-m inducida por esfuerzos en los granos de ZrO_2 dispersos en la matriz de Al_2O_3 . El mayor diámetro de grano medio de ZrO_2 del composito 50ZY con

respecto a 50ZYA produce una mayor contribución a la transformación tenaz y conduce a valores más altos de K_{1C} .

Se observa un máximo en las curvas de resistencia a la flexión en función de K_{1C} para los compositos con 22 % v/v ZrO_2 sinterizados a 1500 °C y 1600 °C. Para un contenido de ZrO_2 menor que 22 % v/v (valores bajos de tenacidad) la resistencia está controlada por el tamaño del defecto; mientras que para un contenido de ZrO_2 mayor que 22 % v/v (valores altos de tenacidad) la transformación de fase inducida por el esfuerzo limita la resistencia.

Para todas las composiciones: la dureza, el módulo de elasticidad, la tenacidad a la fractura y la resistencia a la flexión se incrementan con el aumento de la temperatura de sinterización desde 1500 °C hasta 1600 °C.

La velocidad de la transformación de fase tetragonal- monoclinica de ZrO_2 inducida por tratamiento hidrotérmico es muy baja en los compositos con 10.5 y 22 % v/v de ZrO_2 sinterizados a 1500 °C y 1600 °C. La sensibilidad hidrotérmica de los compositos sinterizados a 1500 °C y 1600 °C se incrementa significativamente con el aumento del contenido de ZrO_2 desde 22 hasta 50 % v/v. Para contenidos de $ZrO_2 \leq 22$ % v/v la transformación de fase es independiente del diámetro de grano de ZrO_2 y del tiempo de tratamiento; por el contrario en los compositos con 50 % v/v de ZrO_2 la transformación de fase se incrementa con el tiempo y con el diámetro de grano de ZrO_2 . El mayor diámetro de grano medio de ZrO_2 del composito 50ZY respecto a 50ZYA a 1600 °C incrementa la transformabilidad de los granos de ZrO_2 tetragonales.

8.6. CONCLUSIONES GENERALES

Los compositos $Al_2O_3 - ZrO_2$ presentan en general óptimas propiedades mecánicas y buena estabilidad hidrotérmica, propiedades que posibilitan su desempeño como biocerámicos para aplicaciones en prótesis ortopédicas. En tal sentido:

- Entre los compositos $Al_2O_3 - ZrO_2$ con 10.5 % v/v ZrO_2 , el composito 10.5ZC posee el mayor valor de dureza y en consecuencia se espera que posea una excelente resistencia al desgaste, sin embargo los valores de resistencia a la flexión y tenacidad a la fractura son bajos para dicho composito.
- Los compositos $Al_2O_3 - ZrO_2$ con 22 % v/v ZrO_2 producidos con los polvos de ZrO_2 parcialmente estabilizada con 3 mol% Y_2O_3 (ZYA y ZY) poseen los

valores máximos de dureza y resistencia a la flexión, siendo la tenacidad a la fractura ligeramente superior a los cerámicos de Al_2O_3 .

- Los compositos 50ZYA y 50ZY poseen la mayor tenacidad a la fractura y buena resistencia a la flexión, siendo un poco superiores las del composito 50ZY; sin embargo presentan valores bajos de dureza.
- Los compositos con 10.5 y 22% v/v ZrO_2 son resistentes a la degradación hidrotérmica. Los compositos con 50% v/v ZrO_2 se degradan en condiciones hidrotérmicas, hecho que limita su aplicación in-vivo.

ANEXOS

A1

TARJETAS CRISTALOGRÁFICAS DE LAS FASES CRISTALINAS PRESENTES EN LOS MATERIALES ESTUDIADOS

Date: 22/05/2014 Time: 01:22:49 p.m.

File: 00-001-1301

L

Name and formula

Reference code: 00-010-0173

Mineral name: Corundum, syn
Common name: alumina
PDF index name: Aluminum Oxide

Empirical formula: Al_2O_3
Chemical formula: Al_2O_3

Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral
Space group: R-3c
Space group number: 167

a (Å): 4,7580
b (Å): 4,7580
c (Å): 12,9910
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm³): 3,99
Measured density (g/cm³): 4,05
Volume of cell (10⁶ pm³): 254,70
Z: 6,00

RIR: 1,00

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Alloy, metal or intermetallic
Cement and Hydration Product
Corrosion
Common Phase
Educational pattern
Forensic
NBS pattern
Superconducting Material

Quality: Indexed (I)

Comments

Color: Blue, colorless, yellow purple to violet green, pink to deep pigeon-blood
Sample preparation: Sample annealed at 1400 C for four hours in an Al_2O_3 crucible.
Analysis: Spectroscopic analysis showed <0.1% K, Na, Si; <0.01% Ca, Cu, Fe, Mg, <0.001% B, Cr, Li, Mn, Ni.
Optical data: A=1.7604, B=1.7686, Sign=-
.....

Date: 22/05/2014 Time: 01:22:49 p.m.

File: 00-001-1301

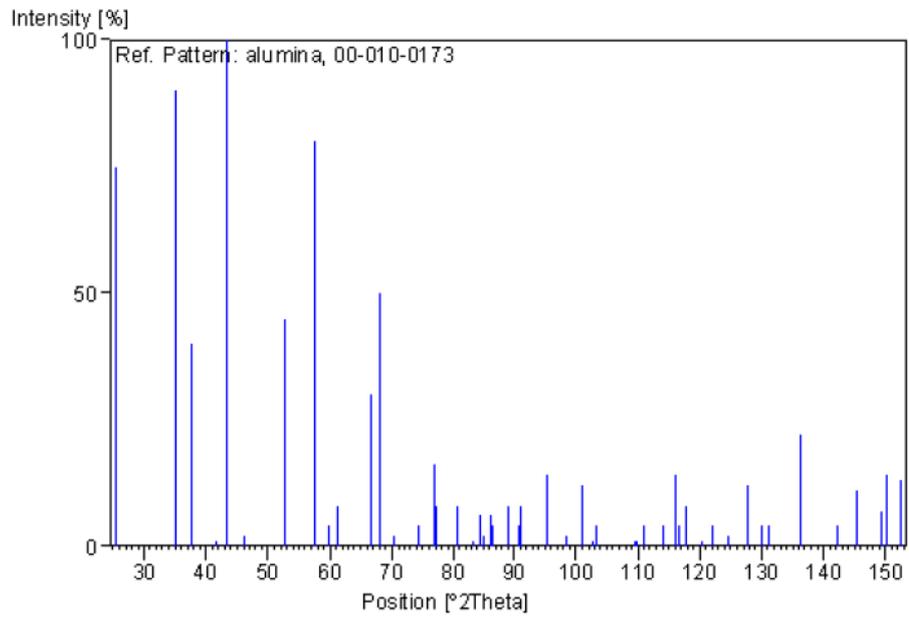
Primary reference:

Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539 9, 3, (1960)

Optical data:

Dana's System of Mineralogy, 7th Ed. 1, 520**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	2	3,47900	25,584	75,0
2	1	0	4	2,55200	35,137	90,0
3	1	1	0	2,37900	37,785	40,0
4	0	0	6	2,16500	41,685	1,0
5	1	1	3	2,08500	43,363	100,0
6	2	0	2	1,96400	46,184	2,0
7	0	2	4	1,74000	52,553	45,0
8	1	1	6	1,60100	57,519	80,0
9	2	1	1	1,54600	59,769	4,0
10	1	2	2	1,51400	61,166	6,0
11	0	1	8	1,51000	61,345	8,0
12	2	1	4	1,40400	66,548	30,0
13	3	0	0	1,37400	68,198	50,0
14	1	2	5	1,33700	70,359	2,0
15	2	0	8	1,27600	74,268	4,0
16	1	0	10	1,23900	76,882	16,0
17	1	1	9	1,23430	77,229	8,0
18	2	2	0	1,18980	80,695	8,0
19	3	0	6	1,16000	83,219	1,0
20	2	2	3	1,14700	84,378	6,0
21	1	3	1	1,13820	85,184	2,0
22	3	1	2	1,12550	86,378	6,0
23	1	2	8	1,12460	86,464	4,0
24	0	2	10	1,09880	89,021	8,0
25	0	0	12	1,08310	90,665	4,0
26	1	3	4	1,07810	91,204	8,0
27	2	2	6	1,04260	95,263	14,0
28	0	4	2	1,01750	98,410	2,0
29	2	1	10	0,99760	101,095	12,0
30	1	1	12	0,98570	102,792	1,0
31	4	0	4	0,98190	103,349	4,0
32	3	2	1	0,94310	109,526	1,0
33	1	2	11	0,94130	109,837	1,0
34	3	1	8	0,93450	111,033	4,0
35	2	2	9	0,91780	114,130	4,0
36	3	2	4	0,90760	116,146	14,0
37	0	1	14	0,90520	116,635	4,0
38	4	1	0	0,89910	117,906	8,0
39	2	3	5	0,88840	120,239	1,0
40	4	1	3	0,88040	122,077	4,0
41	0	4	8	0,86980	124,652	2,0
42	1	3	10	0,85800	127,737	12,0
43	3	0	12	0,85020	129,923	4,0
44	2	0	14	0,84600	131,155	4,0
45	1	4	6	0,83030	136,170	22,0
46	1	1	15	0,81370	142,405	4,0
47	4	0	10	0,80720	145,218	11,0
48	0	5	4	0,79880	149,298	7,0
49	1	0	16	0,79700	150,255	14,0
50	3	3	0	0,79310	152,457	13,0



Date: 22/05/2014 Time: 01:29:53 p.m.

File: 00-001-1301

Name and formula

Reference code: 00-037-1484

Mineral name: Baddeleyite, syn
 Common name: zirconium dioxide
 PDF index name: Zirconium Oxide

Empirical formula: O_2Zr
 Chemical formula: ZrO_2

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic
 Space group: P21/a
 Space group number: 14

a (Å): 5,3129
 b (Å): 5,2125
 c (Å): 5,1471
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 99,2180
 Gamma (°): 90,0000

Volume of cell (10^6 pm^3): 140,70
 Z: 4,00

RIR: 2,60

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Mineral
 Alloy, metal or intermetallic
 Corrosion
 Common Phase
 Educational pattern
 Forensic
 NBS pattern
 Superconducting Material

Quality: Star (S)

Comments

Color: Colorless

General comments: Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, North Dakota, USA, *ICDD Grant-in-Aid*(1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed.

Sample source: Sample was obtained from Titanium Alloy Manufacturing Co. (1990) and heated to 1300° for 48 hours.

Structure: The structure of ZrO_2 (baddeleyite) was determined by McCullough and

Date: 22/05/2014 Time: 01:29:53 p.m.

File: 00-001-1301

See ICSD 18190 (PDF 01-072-1669); 15983 (PDF 01-072-0597); 26488 (PDF 01-078-0050); See ICSD 60903 (PDF 01-078-0050).

Temperature:

The mean temperature of the data collection was 25.5°.

References

Primary reference:

McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Hubbard, P., *Powder Diffraction*, **1**, 275, (1986)

Structure:

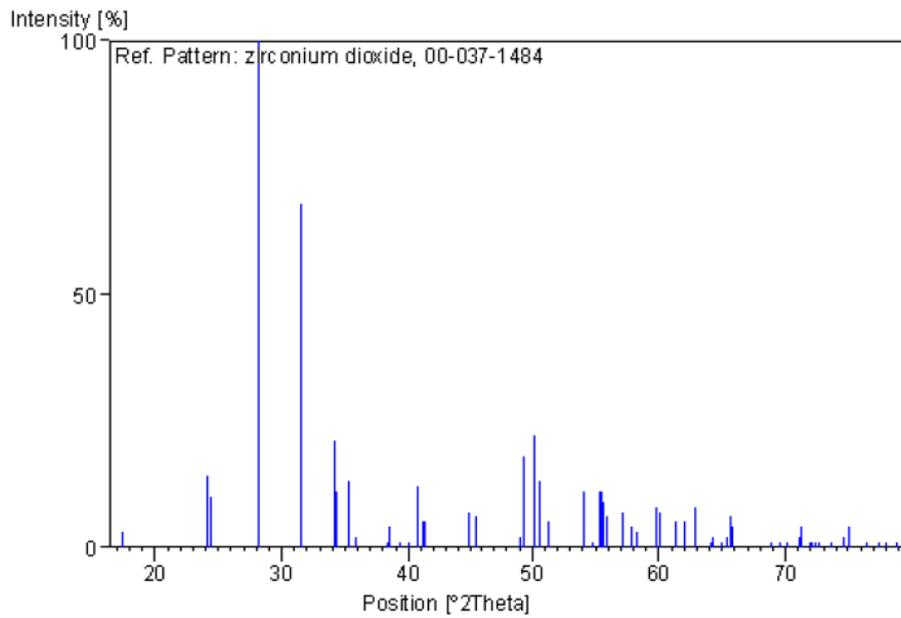
(1) McCullough, J., Trueblood, K., *Acta Crystallogr.*, **12**, 507, (1959)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	1	5,08701	17,419	3,0
2	1	1	0	3,69765	24,048	14,0
3	0	1	1	3,63907	24,441	10,0
4	-1	1	1	3,16470	28,175	100,0
5	1	1	1	2,84063	31,468	68,0
6	2	0	0	2,62268	34,160	21,0
7	0	2	0	2,60618	34,383	11,0
8	0	0	2	2,53992	35,309	13,0
9	-2	0	1	2,49945	35,900	2,0
10	-2	1	0	2,34250	38,396	1,0
11	1	2	0	2,33404	38,541	4,0
12	0	1	2	2,28450	39,411	1,0
13	-2	1	1	2,25274	39,990	1,0
14	-1	1	2	2,21377	40,725	12,0
15	2	0	1	2,19188	41,150	5,0
16	-1	2	1	2,18053	41,374	5,0
17	2	1	1	2,02030	44,826	7,0
18	-2	0	2	1,99101	45,522	6,0
19	-2	1	2	1,85933	48,949	2,0
20	2	2	0	1,84810	49,266	18,0
21	0	2	2	1,81874	50,116	22,0
22	-2	2	1	1,80383	50,559	13,0
23	-1	2	2	1,78297	51,193	5,0
24	0	0	3	1,69371	54,104	11,0
25	2	2	1	1,67723	54,680	1,0
26	1	2	2	1,66070	55,270	11,0
27	3	1	0	1,65712	55,400	11,0
28	-3	1	1	1,65245	55,570	9,0
29	0	3	1	1,64394	55,883	6,0
30	-1	1	3	1,61000	57,168	7,0
31	-1	3	1	1,59235	57,861	4,0
32	-2	2	2	1,58220	58,268	3,0
33	1	3	1	1,54586	59,775	8,0
34	-2	0	3	1,53932	60,055	7,0
35	3	1	1	1,50952	61,367	5,0
36	-3	1	2	1,49596	61,984	5,0
37	1	1	3	1,47767	62,838	8,0
38	3	2	0	1,45201	64,079	1,0
39	2	3	0	1,44856	64,250	2,0
40	0	3	2	1,43432	64,966	1,0
41	-2	3	1	1,42616	65,384	2,0
42	0	2	3	1,42006	65,700	6,0
43	-1	3	2	1,41654	65,884	4,0

Date: 22/05/2014 Time: 01:29:53 p.m.				File: 00-001-1301		
51	0	4	0	1,30348	72,450	1,0
52	3	1	2	1,30050	72,642	1,0
53	-3	1	3	1,28622	73,580	1,0
54	0	0	4	1,26995	74,682	2,0
55	1	4	0	1,26469	75,046	4,0
56	-1	1	4	1,24548	76,410	1,0
57	3	3	0	1,23211	77,392	1,0
58	4	0	1	1,22298	78,079	1,0
59	0	3	3	1,21273	78,866	1,0

Stick Pattern



Date: 22/05/2014 Time: 01:48:44 p.m.

File: 00-001-1301

L

Name and formula

Reference code: 00-050-1089
 PDF index name: Zirconium Oxide
 Empirical formula: O_2Zr
 Chemical formula: ZrO_2

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
 Space group: $P42/nmc$
 Space group number: 137

a (Å): 3,5984
 b (Å): 3,5984
 c (Å): 5,1520
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000

Volume of cell (10^6 pm^3): 66,71
 Z: 2,00

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Alloy, metal or intermetallic
 Ceramic
 Corrosion

Quality: Star (S)

Comments

General comments: t-Phase.
 Tetragonal phase is stable between 1170 C and 2370 C.
 Pattern taken on metastable phase at room temperature.

Sample preparation: An ammonia solution was added to a solution of $ZrOCl_2$ to form a gel. The dried gel was slowly heated to 600 C under nitrogen, then quenched to room temperature.

Additional pattern: See ICSD 85322 (PDF 01-088-1007).

References

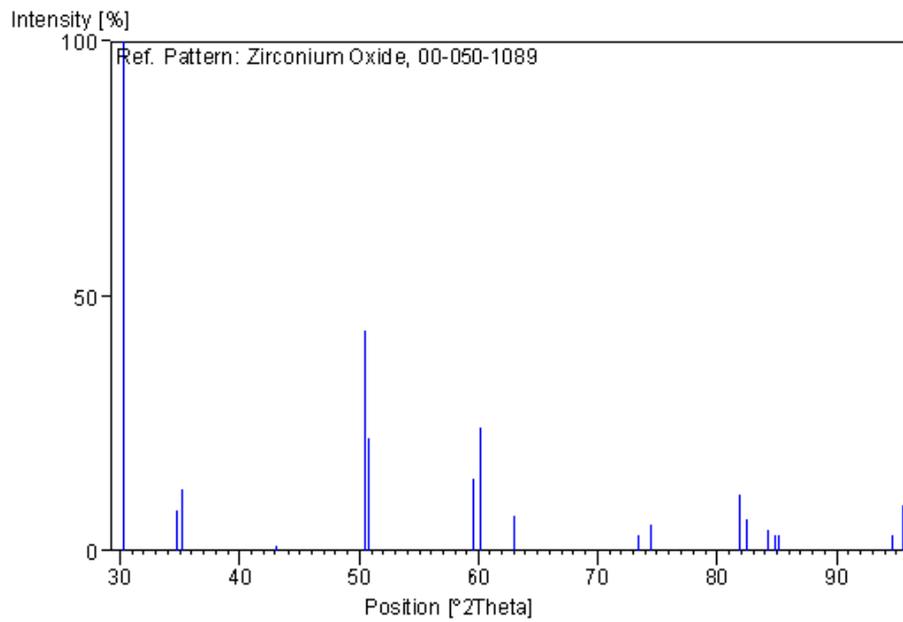
Primary reference: Malek, J., Benes, L., Mitsuhashi, T., *Powder Diffraction* **12**, 96, (1997)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
-----	---	---	---	-------	-------------	-------

Date: 22/05/2014 Time: 01:48:44 p.m.				File: 00-001-1301		
8	1	2	1	1,53580	60,207	24,0
9	2	0	2	1,47491	62,969	7,0
10	0	0	4	1,28793	73,467	3,0
11	2	2	0	1,27202	74,540	5,0
12	1	2	3	1,17444	81,974	11,0
13	0	3	1	1,16854	82,478	6,0
14	1	1	4	1,14899	84,198	4,0
15	2	2	2	1,14106	84,920	3,0
16	1	3	0	1,13774	85,226	3,0
17	0	2	4	1,04715	94,719	3,0
18	1	3	2	1,04080	95,481	9,0

Stick Pattern



A2

PUBLICACIONES EN REVISTAS INTERNACIONALES

- ✓ H.L Calambas, M. P Albano. **MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF DIFERENT ALUMINA – ZIRCONIA COMPOSITES.** Ceramics International. Enviado para publicación 2014
- ✓ H.L Calambas, M. P Albano. **SINTERING, MICROSTRUSTURE AND HARDNESS OF DIFFERENT ALUMINA-ZIRCONIA COMPOSITES.** Ceramics International 40. 5289–5298. 2014
- ✓ H.L Calambas, L.B Garrido, M. P Albano. **PROCESSING OF DIFFERENT ALUMINA-ZIRCONIA COMPOSITES BY SLIP CASTING.** Ceramics International 39 6657–6667. 2013
- ✓ H.L Calambas Pulgarín, L.B Garrido, M. P Albano. **RHEOLOGICAL PROPERTIES OF AQUEOUS ALUMINA – ALUMINA DOPED Y-PSZ SUSPENSIONS.** Ceramics International, 38, pp. 1843-1849. 2012
- ✓ H.L Calambas Pulgarín, L.B Garrido, M. P Albano. **COMPARISON OF DIFFERENT ZIRCONIA POWDERS FOR SLIP CASTING OF ALUMINA – ZIRCONIA CERAMICS.** Advances in Applied Ceramics. 2012. v 112, 1, 2013, pp. 39-45

A3

TRABAJOS PUBLICADOS EN CONGRESOS NACIONALES E INTERNACIONALES

- ✓ H.L Calambas, M. P Albano. **MECHANICAL PROPERTIES OF DIFFERENT ALUMINA-ZIRCONIA COMPOSITES.** Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales - 14º SAM Conamet. Octubre 2014

- ✓ H.L Calambas, M. P Albano. **SINTERING AND MICROSTRUCTURE OF ALUMINA AND ALUMINA-ZIRCONIA COMPOSITES.** Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales - 14º SAM Conamet. Octubre 2014
- ✓ H.L Calambas, L.B Garrido, M. P Albano. **PHASE STABILITY OF 3Y-TSZ CERAMICS AFTER DIFFERENT SURFACE TREATMENTS.** 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica. 2014
- ✓ H.L Calambas, L.B Garrido, M. P Albano. **AQUEOUS COLLOIDAL PROCESSING OF ZIRCONIA-TOUGHENED-ALUMINA CERAMICS.** 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º Congresso Latino-Americano de Cerâmica. Mayo 2013
- ✓ H.L Calambas, M. P Albano. **INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE ZrO₂ EN LA SINTERIZACIÓN, MICROESTRUCTURA Y DUREZA DE COMPOSITOS Al₂O₃-ZrO₂.** ATACER 2013
- ✓ H.L Calambas, M. P Albano. **SINTERIZACIÓN Y MICROESTRUCTURA DE CERÁMICOS DE Al₂O₃ Y Al₂O₃-ZrO₂.** SAM/CONAMET. 2013
- ✓ H.L Calambas, L.B Garrido, M. P Albano. **INFLUENCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DE DIFERENTES MEZCLAS Al₂O₃-ZrO₂ EN LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS DE SUSPENSIONES ACUOSAS CONCENTRADAS.** 12º Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales SAM/CONAMET 2012
- ✓ H.L Calambas, L.B Garrido, M. P Albano. **PROCESSING OF ALUMINA-ZIRCONIA COMPOSITES BY SLIP CASTING .** 12º Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales SAM/CONAMET 2012
- ✓ H.L Calambas, L.B Garrido, M. P Albano. **ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE DISPERSIÓN DE SUSPENSIONES ACUOSAS CONCENTRADAS DE ALÚMINA - ZIRCONIA .** 11º Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales SAM/CONAMET 2011
- ✓ H.L Calambas, L.B Garrido, M. P Albano. **COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE SUSPENSIONES ACUOSAS CONCENTRADAS DE ALÚMINA – ZIRCONIA.** 55º Congreso Brasileiro de Cerâmica. 2011