



*Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.*  
*Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales.*



**Estudio del método de calentamiento  
(Convencional, Microondas y SPS)  
durante la sinterización de polvos  
nanométricos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORA  
EN CIENCIAS EN METALURGIA Y CIENCIAS DE  
LOS MATERIALES**

**PRESENTA:**

**M.C. Azucena Arellano Lara**

**ASESOR:**

**Dr. José Lemus Ruiz**

**ASESORES EXTERNOS:**

**Dr. Sebastián Díaz de la Torre**

**Dr. Didier Bouvard**

## Dedicatorias.

*A mis padres, Ma. Concepción y José Pablo: Quienes con su paciencia y entrega sacaron adelante los sueños de 6 niños que hoy día este esfuerzo se ve reflejado en la formación emocional y física de cada uno de ellos. Donde su tranquilidad empieza con la responsabilidad y disciplina forjada en cada acto y respuesta realizada por nosotros sus hijos.*

*A mi Hermanos Fabby, Dino, Eme, Hugo y Cony que jamás dejaron sucumbir mis esperanzas de terminar este proyecto y que todos los días, con su forma particular de ser, transforman una situación alegre en algo inolvidable y las situaciones difíciles, siempre les encuentran solución. Sin ustedes no encuentro un camino que andar. Mi fortuna esta en ustedes y sus sueños- Los quiero mucho.*

*A mis Amigos, que no sé cómo ni cuándo me reconocieron como parte de su crecimiento y que me invitaron a compartir grandes aventuras llenas de muchas sonrisas y su apoyo incondicional. Siempre se los agradeceré con mucho cariño todo lo que yo pueda ser, mis peques les dedico estas líneas con mucho cariño. Fanny, Pedro, Elío, Alfredo, Wilson, Juan Pablo y Omar Z.*

## **Agradecimientos.**

Todo trabajo que inicia, siempre se hace pensando de forma ideal, pero cuando el camino que se recorre, siempre trae consigo bemoles que por lo general, se logran sacar adelante con la ayuda y paciencia de muchos héroes anónimos que no se pueden omitir en este proyecto, que el día de hoy es alcanzado por este trabajo de tesis.

A mi asesor Dr. José Lemus Ruiz quien confió en mi persona para realizar este proyecto, dejando en mí la plena libertad de realizar la investigación a mi forma de pensar y de ser, permitiendo que se alcanzaran los resultados que aquí se muestran.

A un gran amigo Dr. Luis Olmos quien jamás dejó de creer plenamente en el proyecto desde un inicio.

Especialmente a la Dr. Sandra Bribiesca Vázquez que gracias a ella, me forme en el área de investigación desarrollando diferentes capacidades para discernir sobre cada cuestión en resultados tanto teóricos como prácticos, por trabajar conmigo desde el 2002 hasta la fecha. Por ser una gran aliada.

Mi agradecimiento al Dr. Juan Zarate Medina por sus consejos y aportaciones que enriquecieron el presente trabajo. Al Dr. Sebastián Díaz de la Torre quien siempre me motivó a hacer de un defecto un efecto y actuar con rigor científico, sus comentarios e intervenciones han sido y serán de gran ayuda. Al Dr. Didier Bouvard y a su equipo de Simap-Grenoble quienes me dieron la oportunidad de trabajar y desarrollar los alcances del proyecto

Mi agradecimiento y aprecio a los Técnicos del Instituto sin ellos no podría interpretar la finalidad del esfuerzo científico aquí alcanzado al Ing. Antonio, al Ing. Sayil, Sra. Vicky, Ing. Francisco, M.C Héctor igualmente a la M.C Remedios. Gracias por haber compartido conmigo 4 años de trabajo experimental.

Mi gratitud a CONACYT por su apoyo económico durante esta investigación. Finalmente mi agradecimiento al IIMM, Institución forjadora del conocimiento y con quien asumo el compromiso.

## ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	13
ABSTRACT.....	15
INTRODUCCIÓN.....	17
HIPÓTESIS.....	20
OBJETIVO GENERAL.....	20
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
I. MARCO TEÓRICO.....	23
I.1 Procesamiento cerámico.....	23
I.2 Conformado de polvos.....	24
I.2.1 Colada de barbotinas.....	24
I.2.2 Técnicas de prensado.....	31
I.3 Alúminas de transición.....	32
I.3.1 Mecanismos de transformación.....	34
I.3.2 Mecanismos de la transformación de fase y de la densificación.....	36
I.4 Sinterización.....	39
I.4.1 Sinterización en fase sólida.....	40
I.4.2 Sinterización por microondas.....	47
I.4.3 Sinterización por chispa de plasma (SPS).....	52
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	55
2.1 Diagrama experimental.....	55
2.1. Materiales.....	57
2.2 Caracterización de polvos de $Al_2O_3$ .....	58
2.3 Conformado de los polvos.....	59
2.3.1 Colada por barbotinas.....	59
2.3.2 Formados de compacto por prensado.....	59
2.4 Métodos de sinterización.....	60
2.4.1 Método convencional.....	60
2.4.2 Método de microondas.....	62
2.4.3 Método de calentamiento por Spark Plasma Sintering (SPS).....	63
3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	66
3.1. Resultados de dilatometría isotérmica.....	66

3.1.2	Resultado de Difracción de Rayos X (DRX).....	73
3.1.3	Resultados de DSC.....	75
3.1.4	TGA.....	77
3.1.5	Cálculo de la energía de activación.....	78
3.2	Análisis por dilatometría no-isotérmica.....	83
3.2.3	Cálculo de la energía de activación para el sinterizado de no-isotérmico.....	91
3.3	Resultado del análisis de las alúminas de transición in situ.....	96
3.4	Resultados de la sinterización por microondas.....	106
3.4.1	Efecto de la velocidad de calentamiento en MW.....	112
3.5	Sinterización por SPS.....	123
3.6	Alúminas transparentes por SPS.....	138
4.	ANÁLISIS COMPARATIVO DE LAS TÉCNICAS DE CALENTAMIENTO.....	147
4.1	Importancia del método de conformado.....	147
4.2	Análisis de resultados convencionales.....	153
4.3	Análisis de resultados comparativos de microondas frente a convencional.....	155
4.4	Análisis de resultados de comparación de microondas frente a SPS.....	165
	CONCLUSIONES.....	177
	Alúminas in situ.....	177
	Conformado en verde.....	177
	Microondas contra CV.....	178
	Microondas contra SPS.....	178
	BIBLIOGRAFÍA.....	180
	ANEXOS.....	190

## ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1.1 Ilustración esquemática de la adsorción del surfactante sobre una superficie ideal de un cerámico: (A) homopolímero; (B) copolímero dibloque; (C) copolímero combinado y (D) funcional [43].	27
Figura 1.2 Diagrama de la relación entre energía potencial y separación de las partículas [44].	30
Figura 1.3 Ciclo de compactación de polvos.	32
Figura 1.4 Esquema de un sistema de prensado isostático.	32
Figura 1.5 (a) y (b) arreglos cristalográficos, (c) mecanismos de transformación de $\gamma$ - $\alpha$ .	35
Figura 1.6 Formación de granos $\alpha$ a partir de colonias de nanocristales de alúmina $\gamma$ por un mecanismo de ordenamiento y coalescencia.	37
Figura 1.7 Crecimiento en colonia de los nanocristales de la fase $\alpha$ de una matriz de cristales de alúmina $\gamma$ .	38
Figura 1.8 Etapas de la sinterización.	41
Figura 1.9 Secuencia de la separación de la frontera de los poros y los límites de grano durante la última etapa del sinterizado [24].	42
Figura 1.10 Trayectorias de transporte de masa en función del mecanismo de difusión, condensación-evaporación (CE), difusión de superficie(DS), flujo viscoso (FV), límite de grano (LG) y difusión de volumen (DV) [24].	43
Figura 1.11 Diferentes trayectorias de la difusión de vacancias en volumen para el modelo de dos esferas [24].	45
Figura 1.12 Acoplamiento de las longitudes de onda durante el calentamiento.	49
Figura 1.13 Dirección del calentamiento de la superficie del compacto calentado por un suscepto mediante microondas.	50
Figura 1.14 Diagrama esquemático de la interacción de microondas de acuerdo a los tres tipos de materiales existentes: (a) transparente, (b) opaca (conductor) y (c) absorbedor.	51
Figura 2.1 Diagrama general del desarrollo metodológico del procesamiento de polvos para la obtención de compactos.	56
Figura 2.2 Difractograma de los polvos originales en verde.	57
Figura 2.3 Micrografía de los polvos originales, donde se observa el tamaño nanométrico así como la aglomeración entre los polvos.	57
Figura 2.4 Esquema para determinar las propiedades reológicas de la suspensión.	59
Figura 2.5 Diagrama esquemático del equipo dilatómetro vertical.	61
Figura 2.6 Diagrama esquemático del equipo de Microondas.	63
Figura 2.7 Diagrama de funcionamiento del sinterizado por plasma (SPS).	64
Figura 3.1 Curva de deformación y temperatura en función del tiempo de sinterizado de nanopolvos de alúmina a 1500°C.	66
Figura 3.2 Evolución de la densificación durante el sinterizado de nano polvos de alúmina en función de la temperatura para los compactos conformados por prensa a) PA b) PI c) CB.	69
Figura 3.3 Curvas de la densificación con respecto al tiempo de calentamiento para las diferentes velocidades en cada tipo de conformado en verde.	70
Figura 3.4 Curva del efecto de la densidad contra la velocidad de densificación de las probetas sometidas a las diferentes temperaturas de calentamiento.	72

Figura 3.5 DRX de las muestras sinterizadas a diferentes velocidades de calentamiento, para los conformados en verde por a) PA, b) PI y c) CB. (Ver ampliación Anexo A)..... 73

Figura 3.6 Análisis Térmico Diferencial (TGA) para los polvos de alúmina preformados por a) PI, b) PA y c) CB para las distintas velocidades de calentamiento. .... 76

Figura 3.7 Análisis de pérdida de peso TGA para los polvos originales a diferentes velocidades de calentamiento. .... 77

Figura 3.8 Gráfica de la ecuación de Arrhenius para la energía de activación de las muestra sinterizada a las distintas velocidades de calentamiento a partir de conformado en verde para a) PA, b) PI y c) CB..... 79

Figura 3.9 Micrografías de MEB de a) PA-5°C/min, b) 10°C/min, d) 20°C/min y c) 25°C/min, para los compactos conformados por PA y sinterizadas a 1500°C por 1h..... 80

Figura 3.10 Micrografías por MEB para los conformados en verde producidos por PI sinterizadas a 1500°C por 1h a las velocidades de calentamiento de a) 5°C/min, b) 10°C/min, c) 20°C/min y d) 25°C/min. .... 81

Figura 3.11 Micrografías de MEB de los compactos conformados por CB sinterizadas a 1500°C por 1h a las velocidades de calentamiento de a) 5°C/min, b) 10°C/min, c) 20°C/min y d) 25°C/min... 82

Figura 3.12 Densidad relativa en función de la temperatura para cada conformado en verde, a) PA, b) PI y c) CB. .... 84

Figura 3.13 Densificación de los materiales en función del tiempo para las distintas temperaturas de sinterización y compactados en verde por a) PA, b) PI y c) CB. .... 86

Figura 3.14 Gráfica de la densificación con respecto a la velocidad de densificación para dilatómetricas no-isotérmicas. .... 87

Figura 3.15 DRX de las probetas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinadas a diferentes temperaturas para las preformas en verde producidas por a) PA, b) PI y c) CB. (Ver ampliación Anexo B)..... 89

Figura 3.16 Gráfica Ln(ΔL/LO) vs LN(t) para el cambio de deformación para obtener los valores de n en muestras sinterizadas a las distintas temperaturas partiendo de preformados en verde para a)PA, b)PI y c)CB..... 92

Figura 3.17 Gráfica de Arrhenius de Ln (ΔD) en función del inverso de la temperatura para determinar la anergia de activación de los conformados por PA..... 93

Figura 3.19 Gráfica de Arrhenius para LN (ΔD) contra (1/T) para los compactos obtenidos a diferentes temperaturas de sinterización de 1200°C a 1500°C para PA..... 94

Figura 3.18 Gráfica de Arrhenius para C contra n/T la cual determina la energía de activación de la sinterización [99]..... 94

Figura 3.20 Micrografías por MEB para los conformados por PA sinterizados a una velocidad de 25°C/min a) 1200°C, b) 1300°C, c) 1400°C y d) 1500°C. .... 95

Figura 3.21 Micrografías por MEB para los conformados en verde por PI sinterizadas a una velocidad de 25°C a diferentes temperaturas a) 1200°C, b) 1300°C , c) 1400°C y d) 1500°C..... 95

Figura 3.22 Micrografías por MEB para los conformados en verde por CB sinterizadas a una velocidad de 25°C a diferentes temperaturas a) 1200°C, b) 1300°C , c) 1400°C y d) 1500°C..... 96

Figura 3.23 Patrones de difracción, partiendo de los diferentes conformados en verde de los compactos de forma in situ a a) 800°C b) 1000°C, c) 1100°C, y d) 1200°C. .... 98

Figura 3.24 DRX de los diferentes conformados en verde de los compactos de forma in situ a 1300°C..... 99

Figura 3.25 Representación esquemática de la posición del oxígeno y aluminio en la fase a) Boehmita y b) Gibbsita para las alúminas de transición. ....	101
Figura 3.26 Representación esquemática de la posición del oxígeno y aluminio en la fase a) Boehmita y b) Gibbsita para las alúminas de transición [103]. ....	102
Figura 3.27 Micrografía de TEM a) Imagen de campo claro del material densificado a 1300°C b) imagen de HRTEM de la región cristalina de la parte media de ( $\alpha$ ), c) Transformada rápida de Fourier (FFT) de la región cristalina de ( $\delta$ ), para cada uno de los diferentes preformados. ....	105
Figura 3.28 Gráfica del crecimiento de la cristalita en función de la temperatura por 1 hora de calentamiento para las distintas muestras conformadas en verde. ....	106
Figura 3.29 Gráfica representativa del calentamiento por microondas para los compactos de alúmina conformados por PI y CB a las distintas velocidades de calentamiento. ....	108
Figura 3.30 Gráfica de la densidad relativa con respecto al tiempo y temperatura para los conformados por PI y CB. ....	109
Figura 3.31 Gráfica comparativa del efecto de la velocidad para los conformados por PI y CB sobre las velocidades de 100 y 200°C/min. ....	111
Figura 3.32 Gráfica del crecimiento de grano con la temperatura para los conformados por PI y CB. ....	112
Figura 3.33 Gráfica del crecimiento de grano con respecto a la densidad relativa para los conformados PI y CB. ....	112
Figura 3.34 DRX de los conformados por PI a las diferentes temperaturas, sinterizadas por microondas a una velocidad de 100°C/min. ....	113
Figura 3.35 Micrografías de campo claro que muestra la evolución de los cristales de $\theta$ - $\alpha$ aumento con el aumento de la temperatura, en una muestra sinterizada por microondas a 100°C/min para conformados por PI a) 100°C, b) 1200°C, c) 1300°C, d) 1400°C y e) 1500°C. ....	116
Figura 3.36 Micrografías de MEB de los compactos conformados por PI y sinterizados a diferentes temperaturas por microondas a 100°C/min a) 1200°C, b) 1300°C, c) 1400°C y d) 1500°C. ....	117
Figura 3.37 DRX de los conformados por PI a las diferentes temperaturas de sinterización por microondas a una velocidad de 200°C/min. ....	118
Figura 3.38 Micrografías de MEB para los compactos preformados por PI sinterizadas a diferentes temperaturas por microondas a la velocidad de 200°C/min. ....	119
Figura 3.39 DRX de los conformados por CB sinterizadas a diferentes temperaturas por microondas a una velocidad de 100°C/min. ....	120
Figura 3.40 Micrografías de MEB de muestras conformadas por CB sinterizadas por microondas a una velocidad de 100°C/min a) 1200°C, b) 1300°C, c) 1400°C y d) 1500°C. ....	120
Figura 3.41 DRX de los conformados por CB a las diferentes temperaturas sinterizadas por Microondas a una velocidad de 2100°C/min. ....	121
Figura 3.42 Micrografías de MEB de muestras conformadas por CB a las diferentes temperaturas sinterizadas por Microondas a una velocidad de 200°C/min. ....	122
Figura 3.43 Gráfica de Arrhenius para los diferentes compactos sinterizados por microondas. ...	123
Figura 3.44 Gráfica representativa del calentamiento por SPS para los compactos de alúmina así como el encogimiento para conformado en verde por a) PI y b) CB para velocidades de calentamiento de 100°C/min y 200°C/min. ....	124
Figura 3.45 Gráfica representativa de tiempo contra densidad relativa y temperatura por calentamiento de SPS para los compactos de alúmina conformados por PI y CB. ....	125



Figura 3.46 Gráfica comparativa del efecto de la velocidad sobre la densidad relativa las distintas temperaturas de sinterización para los conformados por PI y CB sobre las velocidades de calentamiento 100 y 200°C/min. ....	127
Figura 3.48 Gráfica del crecimiento de grano con respecto a la densidad relativa para cada conformado PI y CB sinterizados por SPS. ....	128
Figura 3.47 Gráfica del crecimiento de grano con respecto a la temperatura para cada conformado PI y CB sinterizados por SPS. ....	128
Figura 3.49 DRX de la muestras sinterizadas por SPS a una velocidad de 100°C/min para un conformado por PI a distintas temperaturas. ....	129
Figura 3.50 Micrografías de MEB para muestras sinterizadas por SPS a una velocidad de 100°C/min, en compactos por PI a diferentes temperaturas de sinterización, de a) 1300°C, b) 1400°C y c) 1500°C. ....	130
Figura 3.51 Difractograma de los compactos sinterizados por CB mediante la técnica de SPS a una velocidad de calentamiento de 100°C/min a distintas temperaturas. ....	131
Figura 3.53 Gráfica del tamaño de grano con respecto a la temperatura para cada conformado PI y CB sinterizados por SPS a 200°C/min. ....	132
Figura 3.52 Micrografías de MEB para las muestras de CB sinterizadas por SPS con una velocidad de 100°C/min a las temperaturas de a) 1200°C, b) 1300°C, c) 1400°C y d) 1500°C. ....	132
Figura 3.54 Gráfica del tamaño de grano con respecto a la densidad relativa para cada conformado PI y CB sinterizados por SPS a 200°C/min de 1200°C y 1500°C. ....	133
Figura 3.55 Micrografías de MEB para los diferentes conformados a) PI y b) CB sinterizados por SPS a velocidad de 200°C/min para las temperaturas de 1500°C y 1200°C. ....	134
Figura 3.56 Gráfica de Arrhenius para las muestras sinterizadas por SPS a una velocidad de 100°C/min para los compactos de PI y CB. ....	135
Figura 3.57 DRX de las muestras sinterizadas por SPS a una velocidad de 200°C/min para PI a las diferentes temperaturas. ....	136
Figura 3.58 DRX de las muestras sinterizadas por SPS a una velocidad de 200°C/min para CB a las diferentes temperaturas. ....	137
Figura 3.59 Gráfica de la densidad relativa y el tamaño grano en función de la temperatura de sinterización por SPS para un conformado en verde por PI. ....	140
Figura 3.60 Micrografías de MEB para una muestra conformada por PI, sinterizada a 100°C/min por la técnica de SPS a diferentes temperaturas. ....	140
Figura 3.61 Gráfica de la densidad relativa y tamaño grano en función de la temperatura de sinterización por SPS para un conformado en verde por CB calentadas a 100°C/min. ....	141
Figura 3.62 Micrografías de MEB para una muestra conformada por CB, sinterizadas a 100°C/min por la técnica de SPS a diferentes temperaturas de a) 1400°C, b) 1300°C y c) 1200°C. ....	142
Figura 3.63 Micrografías de MEB para una muestra conformada por PI, sinterizada a 200°C/min por la técnica de SPS a la temperaturas de 1500°C. ....	143
Figura 3.64 Gráfica representativas del encogimiento en función de la temperatura para las muestras de PI y CB calentadas a 100°C/min y tratadas por SPS. ....	144
Figura 3.65 DRX de muestras sinterizadas por SPS a 100°C/min para los diferentes conformados a la temperatura de 1500°C. ....	144
Figura 3.66 Alúminas transparentes de los conformados por PI calentado por SPS a las diferentes temperaturas de sinterización. ....	145

Figura 4.1 Comportamiento durante el sinterizado para los diferentes conformados en frío utilizados: a) efecto del tiempo en la deformación y b) velocidad de deformación. ....	148
Figura 4.2 Comportamiento durante el sinterizado para los diferentes conformados en frío utilizados en función de velocidad de deformación. ....	150
Figura 4.3 Difractogramas de los compactos sinterizados con diferentes procedimientos de conformado en frío. ....	152
Figura 4.4 Micrografías del crecimiento de grano de acuerdo con el método de conformado para muestras sinterizadas a 1500°C por 1h. ....	152
Figura 4.5 Gráfica del comportamiento clásico de la $\gamma$ -alúmina, para una muestra sinterizada convencionalmente a 25°C/min-de calentamiento hasta 1500°C 5min. ....	156
Figura 4.6 Gráfica de la Temperatura con la densidad relativa versus el tiempo para los conformados de CV-PI, MW (PI-CB) a 25°C/min y 100°C/min todos con un tiempo de residencia de 5 minutos. ....	158
Figura 4.7 Gráfica de Arrhenius ( $1/T$ ) contra $\ln(\Delta L)$ que determina la energía de activación de la deformación. ....	159
Figura 4.8 Gráfica comparativa que muestra la densificación de las diferentes rutas de calentamiento para una muestra a 25°C/min a 1500°C -5m de estancia. a) SC-PI b) SC-PI. ....	160
Figura 4.9 Micrografías de MEB para las muestras sinterizadas por CV y MW en las mismas condiciones de sinterizado. ....	160
Figura 4.10 Difractogramas comparativos del calentamiento por microondas a las diferentes velocidades 25, 200 y 100°C/min. ....	162
Figura 4.11 Micrografías de MET de a) campo claro b) HRTEM donde se muestran las distancias interplanares de las fases de una muestra CV-PI-25°C/min-5 minutos-1500°C. ....	163
Figura 4.12 Micrografías de MET de a) campo claro b) HRTEM donde se muestran las distancias interplanares de las fases de una muestra CV-CB-25°C/min-5 minutos-1500°C. ....	165
Figura 4.13 Micrografía de MET de campo claro y HRTEM donde se muestran las distancias interplanares de los polvos como fueron recibidos. ....	166
Figura 4.14 Gráfica representativa de la temperatura contra el crecimiento de grano para los conformados por PI sinterizados por SPS y MW a 100°C/min en las distintas temperaturas de calentamiento. ....	168
Figura 4.15 Gráfica representativa de la temperatura contra la densidad para los conformados por PI sinterizados por los métodos de SPS y MW a 100°C/min para las distintas temperaturas de calentamiento. ....	169
Figura 4.16 Gráfica representativa de la densidad relativa contra el tamaño de grano y dureza para las muestras sinterizadas a 100°C/min por SPS y MW a las diferentes temperaturas de sinterización. ....	169
Figura 4.17 Micrografías de TEM de una muestra por SPS sinterizadas a 1500°C a 100°C/min por 5 minutos a) Campo Claro b) HRTEM y c) FFT. ....	171
Figura 4.18 Micrografía de TEM de una muestra por MW sinterizadas a 1500°C a 100°C/min por 5 minutos a) Campo Claro b) HRTEM y c) FFT. ....	171
Figura 4.19 DRX de las muestras conformadas por PI sinterizadas a la temperatura de 1500°C a 100°C/min durante 5 minutos por los distintos métodos de calentamiento MW y SPS. ....	172

Figura 4.20 Micrografías de MEB de las muestras sinterizadas por SPS y MW a 100°C/min por 5 minutos de permanencia para las distintas temperaturas de a) 1300°C y b) 1400°C y c) 1500°C. ....	173
Figura 4.21 Gráfica de la temperatura contra la densidad y crecimiento de grano para las muestras conformadas por CB calentadas por los diferentes métodos de SPS y MW sobre las diferentes temperaturas de trabajo. ....	174
Figura 4.22 Micrografía de MEB para las muestras conformadas por CB sinterizadas a 100°C/min por los métodos de MW y SPS a las diferentes temperaturas de calentamiento. ....	175

## ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1.1 Las alúminas de transición a partir de hidróxidos de aluminio.....	33
Tabla 1.2 Densidades cristalográficas de las alúminas de transición y de la forma estable son calculadas a partir de los parámetros de red. ....	34
Tabla 2.1 Cuantificación del tamaño del cristal así como las fases presentes en los polvos secos originales.....	58
Tabla 2.2 Dimensiones finales de las probetas cilíndricas obtenidas por prensado uniaxial.....	62
Tabla 3.1 Distancias interplanares de los diferentes compactos analizados (CPDS 1028). ....	75
Tabla 3.2 Transformaciones de fase para las alúminas de transición de acuerdo a la temperatura de calentamiento y su análisis por DRX.....	78
Tabla 3.3 Calculo de los índices de Miller para la $\alpha$ -alúmina a 1500°C. ....	90
Tabla 3.4 Representación cualitativa de la evolución de las fases de acuerdo a la temperatura de calentamiento para cada compacto conformados en verde. ....	103
Tabla 3.5 Propiedades Físicas de los compactos por PI Sinterizados por microondas. ....	115
Tabla 3.6 Propiedades Físicas de los compactos Sinterizados por Microondas.....	122
Tabla 3.7 Propiedades físicas de los compactos sinterizados por SPS para un conformado por PI. ....	138
Tabla 3.8 Propiedades físicas de los compactos sinterizados por SPS para conformados por CB. ....	138
Tabla 4.1 Propiedades físicas de los compactos sinterizados por microondas. ....	162
Tabla 4.2 Propiedades físicas de los compactos sinterizados por microondas y SPS calentados a las diferentes temperaturas de trabajo. ....	170

## RESUMEN.

La alúmina es uno de los materiales cerámicos más utilizados y estudiados. Su relativa abundancia y bajo costo representa una gran ventaja para su aplicación a nivel comercial, además, hay una gran disponibilidad de este material en el mercado, con alto grado de pureza. Las características más sobresalientes de este material son su estabilidad a altas temperaturas y la retención de su resistencia a altas temperatura, además de su alta dureza, su gran resistencia al desgaste y en algunos casos por su buena transparencia. Sin embargo, su naturaleza frágil ha limitado la manufactura de materiales avanzados para aplicaciones estructurales y por lo tanto ha impuesto límites al campo de aplicaciones. Las cerámicas con tamaño de grano nanométrico representan una posibilidad para superar esta desventaja. La producción de piezas nanoestructuradas de manera industrial depende en gran medida del conocimiento y control de los parámetros de procesamiento del método utilizado para su fabricación. En este procesamiento el control de las propiedades y características finales incluyendo el tamaño de grano final, dependen de la forma y el tamaño de partícula de los polvos iniciales, del proceso de formado y finalmente del proceso de sinterización. Este último es un tratamiento térmico por debajo del punto de fusión del material durante el cual existe difusión de la materia, a través de los contactos entre las partículas mediante diferentes mecanismos. Actualmente existen tres métodos predominantes para realizar el sinterizado, sinterizado por chispa de plasma (SPS), sinterizado por microondas (MS) y sinterizado convencional (SC). La diferencia entre los tres estriba en la forma y velocidad de calentamiento, mientras que en los dos primeros el calentamiento puede alcanzar cientos de grados por minuto en el último es de algunas decenas de grados. Las diferentes condiciones afectan las propiedades finales de las partes sinterizadas y los mecanismos de difusión son completamente diferentes. Para la producción de partes nano-estructuradas es necesario tener el control de la evolución microestructural durante el sinterizado, la cual es directamente relacionada con las propiedades finales del material. Por este motivo se pretende realizar un estudio del sinterizado de polvos por tres diferentes métodos (convencional, SPS “spark plasma sintering” y por microondas) que difieren en la velocidad y forma de calentamiento de los polvos. Para llevar a cabo este objetivo se utilizarán como modelo polvos de alúmina alfa con una distribución de tamaño de partícula

inferior a 50 nm, los cuales han sido ampliamente estudiados y proporcionan una buena base de datos y punto de partida para comparar los tres métodos y demostrar el efecto de cada uno sobre la micro estructura, cinética de sinterizado y propiedades finales.

El objetivo de este trabajo fue realizar el sinterizado de nanopolvos de  $Al_2O_3$  por los tres diferentes métodos y determinar cuál es el más apropiado para la producción de partes cerámicas nanoestructuradas, mediante el análisis microestructural y la evaluación de las propiedades mecánicas. Para el conformado de las probetas se utilizó la colada de barbotinas y el prensado axial e isostático.

Los resultados demostraron que para obtener un tamaño nanométrico con densidades altas, el método de conformado en frío más adecuado es el de PI, calentado por microondas a una velocidad de  $100^{\circ}C/min$  con un tiempo de residencia de 5 minutos utilizando un susceptor de Carbono, generando así, un acoplamiento de longitudes de onda con la radiación del material, bajo estas condiciones se logra un tamaño de grano de 696nm, una densidad relativa de 0.99, una dureza de 1200 Knoop y una transformación de fase del 98%.

**Palabras clave:** Sinterizado, nanopartículas, microondas, sinterizado por chispa de plasma.

## ABSTRACT

The alumina is one of the most used and studied ceramics. Their relative abundance and low cost is a big advantage for commercial application, plus there is a large availability of this material on the market, high purity. The outstanding features of this material are its high temperature stability and retention of its resistance to high temperature, in addition to its high hardness, high wear resistance and in some cases for their good transparency. But their fragile nature has limited the manufacture of advanced materials for structural applications and therefore has imposed limits on the range of applications. Nanoceramics with the nano grain size represent a possibility to overcome this disadvantage. Nanostructured producing industrially parts largely depends on the knowledge and control of processing parameters of the method used for its manufacture. In this control processing properties and final characteristics including the final grain size depend on the shape and particle size of the initial powders, the forming process and finally sintering process. The latter is a heat treatment below the melting point of the material during which material is exchanged, through contact between the particles by different diffusion mechanisms. Currently there are three predominant methods for sintering, spark plasma sintering (SPS), microwave sintering (MS) and conventional sintering (SC). The difference between the three is to the shape and rate of heating, while in the first two heating can reach hundreds of degrees per minute in the latter is several tens of degrees. The different conditions affect the final properties of the sintered parts and dissemination mechanisms are completely diferentes. Para production of nano-structured parts needed to take control of microstructural evolution during sintering which is directly related to the final properties of material. Therefore a study of claim sintered powder by three different methods (conventional, SPS "spark plasma sintering" and microwave) differing in the form heating speed and powders. To accomplish our goal will be used as model alpha alumina powders with a size distribution of less than 50 nm particle, which have been extensively studied and provide a good database and starting point to compare the three methods and demonstrate each effect on the microstructure, sintering kinetics and final properties

The aim of this work is sintered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders by three different methods and determine which is most appropriate for the production of nano-structured parts, by microstructural analysis and evaluation of mechanical properties. For forming samples of the slurry and the wash was used and prensado.axial isostatic

The results demonstrated that nanometer size to obtain high densities, the method of cold forming is the most appropriate IP microwave heated at a rate of 100C / min with a residence time of 5min using a carbon susceptor, generating thus, a coupling wavelength radiation with maerial, under these conditions a grain size of 696nm, a specific gravity of 0.99, a hardness of 1200 Knoop and a phase transformation of 98% is achieved.

**Keywords:** Sintering, nanoparticles, microwave, spark plasma sintering.



## INTRODUCCIÓN.

Los materiales cerámicos, son materiales formados a partir de óxidos los cuales presentan una metaestabilidad que afecta directamente la etapa de consolidación de los polvos. El óxido de aluminio o alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es un material cerámico que ha tenido un importante desarrollo, tanto por sus numerosas aplicaciones como por sus variadas propiedades físicas. Se utiliza por ejemplo, como soporte de catalizador, en la fabricación dispositivos electrónicos, como un material de corte, como una barrera de protección contra la corrosión, o como alternativa de un material quirúrgico para implantes, debido a sus propiedades superiores con respecto a los demás óxidos, metales o polímeros; sin mencionar su bajo costo y su alta presencia en la naturaleza. La alúmina tiene la particularidad de existir en una variedad de estructuras metaestables, denominadas alúminas de transición (tales como  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\Theta$ ,  $\delta$ ,  $\Upsilon$ ) así como su fase estable  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [1]. Este polimorfismo puede ser clasificado en términos de la estructura, distribución del oxígeno y de la distribución del ion aluminio en los sitios octaédricos [2]. Sin embargo, la influencia del empaquetamiento en verde delimita el comportamiento de estas alúminas de transición afectando a los polvos durante la sinterización [3-6]. Particularmente en los fenómenos de difusión para un posible control de la transformación de fase, fenómeno que se observa durante la sinterización.

Actualmente existe un gran interés en el procesamiento de materiales cerámicos que posean una microestructura nanométrica o submicrónica, los cuales muestran propiedades estructurales y funcionales superiores a los materiales con tamaño de grano mayor [7-9]; sin embargo, el procesamiento de dichos materiales es todavía un reto. La ruta principal usada para la fabricación de este tipo de materiales cerámicos es el procesamiento de polvos [10], proceso constituido de varias etapas, la producción y/o síntesis de polvos, mezcla de estos con aditivos, seguida de un proceso de consolidación que puede ser por prensado, por colada de barbotinas, por colada en cinta y formado plástico [11]. Finalmente, la etapa del sinterizado en la cual los polvos obtienen la resistencia y sus propiedades finales así como su forma definitiva, que se puede llevar a cabo en estado líquido o sólido.

Los mecanismos de sinterización de polvos ultra finos están relacionados con las características de las materiales de partida y de los métodos de compactación utilizados. En

el caso de los polvos cerámicos nanométricos, aumenta la tendencia a su aglomeración por lo cual la compactación de los nanopolvos se dificulta entre más pequeño es su tamaño (Eskandari) [12]. Entre más grande es el área interfacial de los nanopolvos, mayor es la fuerza impulsora necesaria para disminuir la energía, la cual hace que las partículas se unan entre sí haciendo que se aglomeren.

La revisión bibliográfica sobre estos temas muestra que si se utiliza prensado en seco para el formado de polvos nanométricos, el cuerpo en verde incluirá poros entre aglomerados y poros intercrystalinos, los cuales degradarán la densificación durante la sinterización, por lo tanto, es muy importante minimizar o eliminar la aglomeración [13-15]. Se ha demostrado que si se utilizan los polvos iniciales en forma de aglomerados suaves durante el prensado, estos fluyen libremente en la cavidad del molde, llenándolo de una manera muy eficiente y durante el prensado producen muy alta compactación, lo cual hace que se necesite una menor temperatura para su sinterización, lo cual a su vez se asocia con un menor crecimiento de grano [16]. Por otro lado, el uso de dispersiones coloidales permite la obtención de altas densidades en verde, sin embargo, durante el proceso de sinterizado, la nanoestructura inicial se puede perder; esto se debe generalmente al uso de temperaturas altas y tiempos que genera un crecimiento de grano significativo. Para evitar esto se han propuesto dos principales soluciones: la primera consiste en jugar con la composición de los polvos iniciales, es decir introduciendo impurezas que inhiban el crecimiento de grano o partiendo de polvos de fases inestables que realicen su transformación a una fase estable durante el proceso de sinterizado.

La segunda solución involucra una drástica reducción del tiempo de calentamiento mediante el uso de nuevas técnicas como el sinterizado SPS (Spark Plasma Sintering) o el sinterizado por microondas. En el método SPS el calentamiento se realiza en dados rígidos conductores a través de los cuales se hacen pasar pulsos eléctricos que producen un calentamiento rápido a través de la masa de polvos. Durante el calentamiento por microondas, el polvo es colocado en una cavidad donde se hace pasar un campo electromagnético. Si la estructura de los polvos se acopla al campo, este genera su calentamiento de manera interna. En el caso contrario, el calentamiento se logra de forma indirecta colocando un susceptor alrededor de los polvos. En ambos procesos el tiempo de calentamiento es ampliamente reducido en comparación con el sinterizado convencional.

Aunque esas técnicas han tenido un gran desarrollo y existen muchos trabajos al respecto en los últimos años, los mecanismos de sinterizado y por ende su reproducibilidad, siguen lejos de comprenderse. Muchos trabajos se han realizado para tratar de comprender y controlar completamente esos métodos. Sin embargo, una pregunta importante permanece abierta, desde un punto de vista de investigación, la cual es descubrir si sus beneficios son solamente debidos a la velocidad de calentamiento o si hay efectos significativos de la aplicación de los campos magnéticos sobre los mecanismos de sinterizado. La optimización de los parámetros de proceso es una tarea difícil que merece una investigación más profunda. Por otro lado, las primeras etapas de la oxidación y el papel exacto desempeñado por las fases de transición en las propiedades del compacto de alúmina final no se entienden claramente. El principal problema sobre este, es la dificultad para caracterizar precisamente las estructuras de alúmina de transición presentes en un momento dado por métodos clásicos [17]. Es decir, los principales hidróxidos de aluminio cristalinos; boehmita, gibbsita, bayerita que producen diferentes estructuras de alúmina cristalina intermedias dependen de la temperatura de deshidroxilación de los precursores. La primera cristalización de la estructura de cada fase y su rango se deben a la existencia de la estructura del hidróxido de partida.

En el presente trabajo se enfoca a determinar los parámetros que conducen la cinética de sinterizado de los polvos de tamaño nanométrico por comparación de tres diferentes métodos de calentamiento. Adicionalmente, se estudiará el efecto de estos métodos sobre la dureza en función de la nanoestructura final obtenida.

## HIPÓTESIS.

La sinterización asistida por plasma (SPS) y microondas ha presentado algunas ventajas sobre los métodos convencionales que no utilizan presión. Estas ventajas son: bajar la temperatura de sinterización y utilizar tiempos más cortos lo cual ofrece mejoras en las propiedades de los materiales consolidados por este método debido al tipo de calentamiento que es por radiación y energía por pulsos eléctricos. Por lo tanto, al variar el método de calentamiento (convencional, microondas y SPS) tendrá un efecto directo sobre la estructura de los polvos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  consolidados.

## OBJETIVO GENERAL.

Determinar la ruta de procesamiento óptima que durante el sinterizado de nanopolvos permitan obtener materiales altamente densos y nanoestructurados.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- ❖ Estudiar el efecto del proceso de compactación de polvos nano estructurados en la densidad en verde.
- ❖ Producir materiales nanoestructurados de alúmina altamente densos.
- ❖ Encontrar la ruta de sinterización más adecuado para la producción de materiales nanoestructurados con menor crecimiento de grano.
- ❖ Determinar las condiciones que generan el crecimiento de grano durante el sinterizado de nanopolvos.
- ❖ Detectar las temperaturas de inicio del sinterizado por los diferentes métodos (SPS, Microondas y Convencional).
- ❖ Determinar los parámetros óptimos que eviten el crecimiento de grano mediante los tres métodos.
- ❖ Determinar las ventajas y desventajas de cada método de sinterizado para la obtención de partes nanoestructuradas.

- ❖ Establecer una relación de las propiedades mecánicas de los materiales nanoestructurados en función del tamaño de grano.
- ❖ Proveer de datos experimentales para validar y mejorar las simulaciones numéricas realizadas sobre el sinterizado de nanopulvos.



# ***CAPITULO 1***

## ***MARCO TEORICO.***

- Procesamiento cerámico.
- Consolidación de polvos.
- Alúminas.
- Métodos de sinterizado.
  - Convencional.
  - Microondas.
  - SPS.



## I. MARCO TEÓRICO.

En este primer capítulo se habla de la importancia de cada una de las etapas de la metalurgia de polvos para la obtención de un producto cerámico altamente denso. Así mismo se abarca las principales teorías de la sinterización y del como las variables a controlar en el proceso, son de primordial importancia y de escrupulosa revisión sobre cada una de las etapas del total del método. Sin embargo este control de variables, se afecta sobre los mecanismos de transformación de las alúminas topotácticas y su respuesta se nota en el cambio estructural. Por lo que se marca un apartado sobre las alúminas estructurales y las variables que afectan a su transformación. Encontrará también el principio teórico de funcionamiento de las técnicas de calentamiento avanzado, como son el microondas y el calentamiento por chispa de plasma (SPS). El capítulo se centra en el entendimiento de los procesos de difusión y los mecanismos que afectan durante los distintos medios de calentamiento para la obtención de una pieza cerámica. De la misma forma se habla explícitamente de los métodos de conformado y como su naturaleza afecta a la densidad y a las propiedades microestructurales.

### 1.1 *Procesamiento cerámico.*

La sinterización como una ciencia del estado sólido surgió del trabajo empírico desarrollado durante el periodo entre 1920 y 1950, la contribución a la comprensión de los fenómenos básicos de consolidación mediante los mecanismos de transporte de masa fueron llevados a cabo por Frenkel, Kuczynski, Lenel, Coble, Kingery, German y otros [18-24]. El objetivo de estas investigaciones ha sido fomentar el transporte de masa, ya sea para hacer posible la sinterización de materiales extremadamente refractarios o para disminuir la temperatura de consolidación. La mayoría de los procesos de fabricación de los materiales cerámicos inician con polvos finamente molidos, cuya naturaleza tendrá un efecto importante sobre las propiedades finales. La distribución de tamaño de partícula, la pureza, forma polimórfica, la disponibilidad y costos, son factores que deben ser considerados y cuidadosamente controlados [25]. Estos polvos son sometidos a un proceso de formado [26-29], como es, el prensado uniaxial, prensado isostático, la colada de barbotinas, extrusión, moldeado por inyección, formado en cinta etc. Este proceso ayuda a unir las partículas en un compacto constituyendo una de las etapas más importantes y esenciales, ya que si dentro del cuerpo en verde quedan poros o aglomerados, estos pueden degradar la densificación aún después de la sinterización [30-34]. Después de la etapa de

formado viene la sinterización, la cual es remoción de los poros entre las partículas iniciales (acompañado por un encogimiento del componente), combinado con un crecimiento y un fuerte enlace entre las partículas adyacentes [35-38].

## **1.2 Conformado de polvos.**

Durante esta etapa se le proporciona la forma deseada a una masa de polvos, sin embargo las dimensiones finales no son obtenidas en este proceso. Para tal caso los polvos son vertidos en un molde que contenga dicha forma. Los moldes pueden ser de matriz metálica, para el caso de los formados por prensa o en molde de yeso cerámico para el caso de suspensiones. Métodos que se describen a continuación.

### **1.2.1 Colada de barbotinas.**

La colada de barbotinas es una técnica utilizada como método de conformado en verde en la industria cerámica, para la manufactura de materiales avanzados. Este método es un proceso de filtración, en el que la suspensión, que generalmente utiliza agua como base, se vierte o bombea en un molde de yeso. El molde contiene capilares finos que absorben el líquido de la suspensión, provocando que las partículas sólidas se agreguen en las paredes del molde formando una capa consolidada que cuando se ha obtenido un espesor de capa deseable, el proceso de colada se detiene, dejando así que los frentes de colada llenen el centro del molde permitiendo la formación de un cuerpo sólido de fácil remoción. La científica por el entendimiento de los procesos fisicoquímicos involucrados en el proceso y control de los mecanismos de estabilidad de la suspensión, son descritas por la ciencia de la química coloidal. El control de las fuerzas de interacción desarrolladas entre las partículas en suspensión, ha logrado mejorar notablemente la uniformidad del producto sinterizado y, por tanto, sus propiedades de comportamiento [39-40]. En todos los procesos coloidales de conformado se parte de un denominador común: una suspensión estable y homogénea, cuya preparación exige el conocimiento previo de las distintas fuerzas de interacción que se pueden originar en el seno de la misma. Una suspensión no puede considerarse simplemente como un conjunto de dos partículas que interaccionan, sino la combinación de



muchos cuerpos que pueden interactuar, la cual dificulta aún más el conocimiento de la química coloidal de suspensiones concentradas. Además de las posibles interacciones entre partículas, existen también interacciones partícula-disolvente y disolvente-disolvente; estas interacciones, poco consideradas tradicionalmente, han permitido en los últimos años el desarrollo de nuevos métodos de conformado basados en las interacciones de corto alcance (partícula-partícula). El mayor problema a la hora de preparar una suspensión concentrada es mantener las partículas dispersas en el seno del líquido debido a la tendencia a unirse entre sí mediante fuerzas de tipo London-Van der Waals, que se originan como consecuencia la formación de dipolos instantáneos a partir de fluctuaciones en la distribución de carga electrónica. La estabilidad de una suspensión solo se logra cuando se desarrollan fuerzas de repulsión que dominan sobre las de atracción. Esto se puede conseguir de varias formas. El caso más sencillo es el postulado por la teoría de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) [41], según la cual, el potencial total de interacción está dado por la suma directa del potencial de atracción de London y del potencial de repulsión electrostático. Este último es el que se desarrolla como consecuencia de la interacción entre las dobles capas que se forman alrededor de las partículas inmersas en un líquido polar. También se puede alcanzar una buena estabilidad mediante el mecanismo estérico, en el que la presencia de polímeros adsorbidos sobre la superficie de las partículas impide su coagulación. Si los polímeros adsorbidos están cargados (polielectrolitos) se alcanza la estabilidad mediante un mecanismo electrostérico, en el que a distancias cortas los polímeros impiden el contacto, mientras que a distancias largas es la carga asociada a aquellos la que proporciona la estabilidad electrostática.

Para suspensiones con un alto contenido en sólidos, la atracción partícula-partícula da lugar a la formación de aglomerados. En algunos casos, dichos aglomerados pueden actuar, esencialmente, como partículas esféricas rugosas y hacer que la viscosidad disminuya. En otros casos, especialmente para concentraciones de sólidos muy altas, los aglomerados pueden interactuar unos con otros y hacer que la viscosidad aumente. El grado de aglomeración puede controlarse mediante la adición de aditivos. La dispersión y floculación (aglomeración) de partículas cerámicas en un fluido está fuertemente influenciada por el valor de la carga eléctrica de la superficie de las partículas, los iones adsorbidos y la distribución de iones en el fluido adyacente a las partículas. Así, la

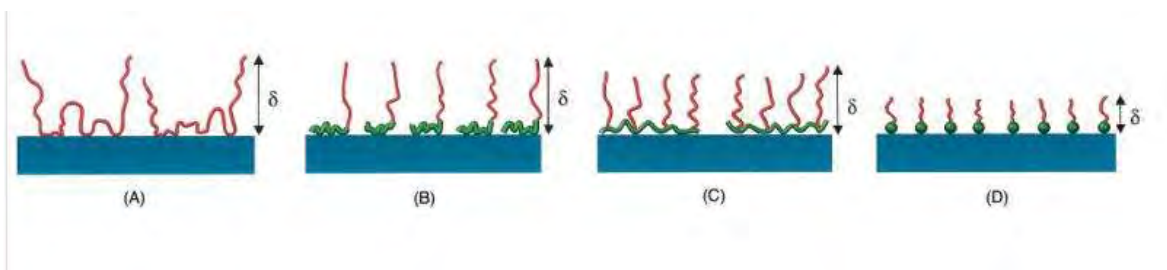
estructura química y electrónica del sólido (partículas), el pH del fluido y la presencia de impurezas son parámetros críticos a tener en cuenta a la hora de preparar una suspensión para colada. La operación de dispersión de una suspensión no se detiene con la obtención de un reparto uniforme de las partículas primarias en el medio, sino que es preciso asegurar en el sistema una cierta estabilidad en el tiempo y evitar la reaglomeración de las partículas por floculación.

Cada partícula en el medio está sometida a interacciones como: a) Las fuerzas de London-Van der Waals que son atractivas y, por tanto, contribuyen pues a una defloculación. b) Las fuerzas electrostáticas, asociadas a las cargas de las partículas, que son repulsivas para un mismo tipo de partículas y participan en la estabilización del sistema y c) Interacciones de orden estérico, que son debidas a la adsorción de macromoléculas en la superficie de las partículas y que pueden ayudar a la estabilización del conjunto.

La repulsión electrostática incluye la formación de cargas del mismo signo sobre la superficie de las partículas. Como las cargas del mismo signo se repelen, las partículas se mantienen separadas por las fuerzas electrostáticas. 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 y menor la aglomeración. Las fuerzas electrostáticas dominan la separación entre partículas entre 20 y 200Å. La carga en la superficie de las partículas está controlada por el valor del pH del líquido y por la adición de productos químicos que suministran cationes monovalentes ( $\text{Na}^+$ ,  $4\text{NH}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ), que son adsorbidos sobre la superficie de las partículas. Para la mayoría de los óxidos, la dispersión puede controlarse mediante el pH usando las propiedades polares del agua y las concentraciones de iones de los ácidos o bases para lograr zonas cargadas alrededor de las partículas de tal manera que se repelan unas a otras. A un pH de 8 o más alto y con bajas concentraciones de iones de cloro y amonio, la alúmina se dispersa bien en agua. En esas condiciones, cada partícula tiene una ligera carga negativa y las partículas se repelen entre sí; sin embargo, si existen sales de amonio y cloro en concentraciones bajas ( $\sim 10^{-5}$  molar), la carga neta de cada partícula disminuye y tiene lugar la floculación. Ciertos compuestos orgánicos e inorgánicos, en bajas concentraciones (0.005 a 0.3%), tienen un fuerte efecto dispersante de las suspensiones de alúmina, algunos de ellos son: silicato de sodio, hexametáfosfato de sodio (calgon), oxalato de sodio, citrato de sodio y carbonato de sodio. Un intercambio iónico con

iones tales como el calcio y el aluminio, previenen la formación de una carga superficial, liberando al sodio, lo que permite la aparición de una carga superficial negativa que causa la repulsión entre las partículas. La adición de, aproximadamente, un 0.1% de silicato de sodio reduce la viscosidad en un factor de alrededor de 1000.

Las interacciones de tipo estérico se deben a la adsorción de macromoléculas orgánicas sobre la superficie de las partículas de polvo cerámico, que interaccionan entre sí, y pueden ayudar a estabilizar el conjunto de partículas suspendidas, el resultado es la creación de una zona de repulsión alrededor de cada partícula. Uno de los extremos de la cadena de la macromolécula se une a la superficie de la partícula y tiene una solubilidad limitada en el solvente, mientras que el otro extremo que se extiende hacia fuera de la partícula y es soluble en el solvente. Dichas macromoléculas proporcionan una barrera mecánica que impide que las partículas se aproximen, con lo que se evita que las fuerzas de atracción de Van der Waals actúen eficazmente, ya que su valor disminuye rápidamente con la distancia de separación de las partículas, evitando así la formación de aglomerados, ya que dos partículas en contacto por sus capas estéricas pueden separarse fácilmente por el efecto del movimiento browniano [42]. La conformación de las capas adsorbidas puede variar drásticamente dependiendo de la calidad del solvente, la arquitectura molecular, número de grupos de anclaje, densidad de sitios activos y la concentración del coloide en la suspensión. Una ilustración esquemática de tales capas adsorbidas sobre una superficie ideal cerámica se muestran en la Figura 1.1.



**Figura 1.1 Ilustración esquemática de la adsorción del surfactante sobre una superficie ideal de un cerámico: (A) homoplímero; (B) copolímero dibloque; (C) copolímero combinado y (D) funcional [43].**

Todas las dispersiones, en un sentido estricto, son inestables debido a que el área interfacial tiende a disminuir. La estabilidad frente a la floculación o agregación de partículas es

consecuencia de interacciones repulsivas entre la doble capa eléctrica, con la misma carga que rodean las partículas y la afinidad partícula-disolvente. Así, los polvos cerámicos puestos en suspensión en un líquido tienden a aglomerarse de forma espontánea a menos que se proceda a una adecuada defloculación mediante la creación de una doble capa eléctrica que produzca una repulsión mutua o bien físicamente debido al impedimento estérico que produce la adsorción de moléculas en la superficie lo que previene el que las partículas se aproximen entre sí. La formación de capas cargadas eléctricamente puede estabilizar suspensiones en líquidos polares.

La interacción de dos partículas con capas eléctricas ha sido estudiada por Derjaguin y Landau y por Verwey y Overbeek, y la combinación de sus teorías se conoce, hoy en día, como la teoría DLVO [41]. La fuerza motriz que causa la coagulación de las partículas es la fuerza atractiva de Van der Waals, que es una función de la constante dieléctrica del medio líquido, de la masa y separación de las partículas expresadas por la ecuación (1.1):

$$F_A = \frac{aA}{24h^2} \quad \left( U_A = \frac{aA}{24h} \right) \quad (1.1)$$

Donde:

$F_A$  = Fuerza atractiva.

$U_A$  = Energía potencial atractiva de Van der Waals.

$a$  = Diámetro de las partículas esféricas.

$h$  = Separación entre la superficie de las dos partículas ( $h \leq a$ ).

$A$  = Constante de atracción de Hamaker.

La constante de Hamaker es una función de la composición y estructura molecular de las partículas y del medio existente entre ellas. Cuando las partículas están dispersadas en un líquido la constante de Hamaker está dada por la ecuación (1.2)

$$A = \left( \sqrt{A_2} - \sqrt{A_1} \right)^2 \quad (1.2)$$

Donde:  $A_2$  y  $A_1$  son las constantes de Hamaker de las partículas y del medio en el cual están dispersas respectivamente.

La constante de atracción de Hamaker es más pequeña cuanto más similares sean las composiciones de las partículas y del medio dispersante. La repulsión la proporciona la interacción entre las dos dobles capas eléctricas y depende:

Del tamaño y forma de las partículas.

La distancia  $h$  entre sus superficies, el espesor  $\kappa^{-1}$  de la doble capa eléctrica.

La constante dieléctrica,  $\epsilon_r$ , del medio líquido.

Para dos partículas esféricas de diámetro  $a$ , la energía potencial repulsiva está dada por la expresión (1.3)

$$U_R = \frac{\epsilon_r a^2 \psi_0^2}{4(h+a)} e^{-h/\kappa^{-1}} \quad (1.3)$$

Donde: cuando  $\frac{a}{\kappa^{-1}} \ll 1$ , esto es, para partículas pequeñas con doble capa eléctrica relativamente grande.

De la expresión (1.3) se deduce que la fuerza repulsiva aumenta cuando lo hace el valor del potencial eléctrico en la superficie de la partícula y el espesor de la doble capa eléctrica.

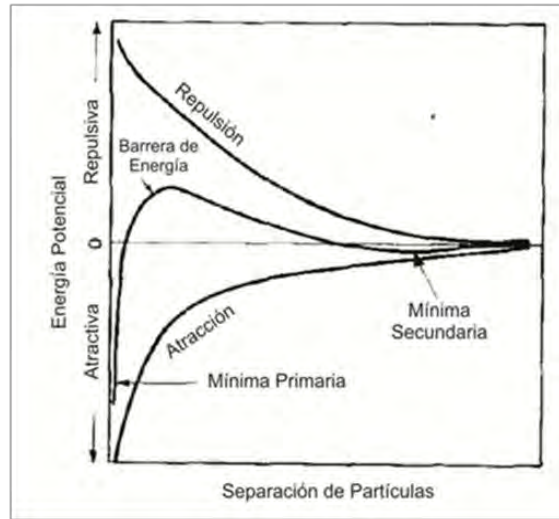
Para las situaciones en la que se cumpla que,  $\frac{a}{\kappa^{-1}} \gg 1$  la energía potencial repulsiva está dada por (1.4)

$$U_R = \frac{\epsilon_r a \psi_0^2}{4} \ln \left[ 1 + e^{-h/\kappa^{-1}} \right] \quad (1.4)$$

La energía potencial total,  $U_T$ , es la suma algebraica de la energía potencial atractiva de Van der Waals,  $U_A$ , y de la energía potencia repulsiva,  $U_R$ , es decir:

$$U_T = U_R + U_A \quad (1.5)$$

La dependencia de  $U_T$ ,  $U_A$  y  $U_R$  con la separación de las partículas se presenta en la Figura 1.2.



**Figura 1.2 Diagrama de la relación entre energía potencial y separación de las partículas [44].**

Para cada sistema existe un valor crítico del potencial zeta,  $\zeta$ , y un intervalo de valores del espesor de la doble capa eléctrica,  $\kappa^{-1}$ , para los cuales la energía potencial repulsiva es superior a la energía potencial atractiva, lo que produce una barrera energética que impide la coagulación. Para partículas planas de gran tamaño existe un mínimo de la energía potencial total cuando la separación es del orden del tamaño de las partículas. También existe un mínimo cuando la separación entre las partículas se aproxima a las dimensiones moleculares. La energía cinética de las partículas coloidales debida al movimiento browniano es del orden de  $10k_B T$  y a  $20^\circ\text{C}$  una barrera de repulsión correspondiente a un potencial zeta cercano a  $25\text{mV}$  es necesaria con el fin de minimizar la coagulación por medio de la carga eléctrica. Un surfactante no iónico adsorbido con sus moléculas de agua asociadas o un polielectrolito adsorbido pueden estabilizar suspensiones a un potencial zeta aparente menor de  $25\text{mV}$ , debido a que la capa adsorbida puede provocar un impedimento estérico que impide la aproximación de las partículas.

Si la energía potencial repulsiva debida a la carga eléctrica es  $U_{Re}$  y la de la estabilización estérica es  $U_{Rs}$ , entonces:

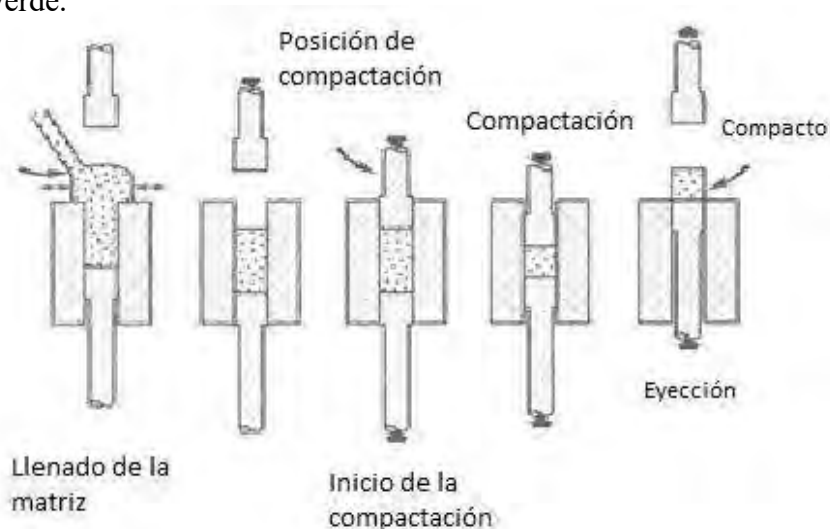
$$U_T = U_A + (U_{Re} + U_{Rs}) \quad (1.6)$$

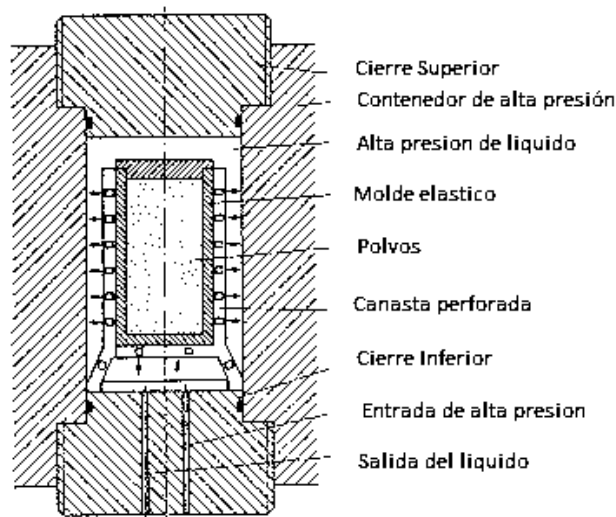
Para partículas coloidales,  $U_A$  es relativamente pequeño y con un polielectrolito adsorbido, la distancia desde la superficie hidratada hasta el plano de deslizamiento puede ser más grande que si se usa para la defloculación un electrolito simple.

### 1.2.2 Técnicas de prensado.

El formado de una pieza fabricada por compresión en matriz cerrada, está en función de los instrumentos [43] (los lados de la matriz) y la densificación se obtiene mediante la aplicación de una fuerza axial, lo que genera tensiones radiales, asegurando la distribución del polvo contra las paredes verticales de la matriz. El proceso de compactación se compone de varias etapas: llenar, cerrar, aplicar presión ó fuerza axial, descarga y finalmente la expulsión de la muestra, como se muestra en la Figura 1.3.

Uno de los mayores problemas del prensado uniaxial es la distribución de la presión dentro del compacto. Las tensiones generadas por la compresión se vuelven más débiles como la distancia del punzón donde se aplica la carga es mayor, esto es debido a la fricción entre el polvo y las paredes de la matriz. Esta diferencia de esfuerzos produce una diferencia en la densidad en el interior del compacto, y la densidad es mayor cerca de la matriz creando características heterogéneas en el compacto [44-45]. La expulsión del compacto de la matriz es un paso delicado debido a la relajación de la tensión localizada y la fricción con las paredes de la matriz. Estos esfuerzos pueden causar agrietamiento del compacto en verde.



**Figura 1.3 Ciclo de compactación de polvos.****Figura 1.4 Esquema de un sistema de prensado isostático.**

Como se mencionó anteriormente, las principales desventajas de la compactación axial es la distribución no uniforme de la densidad y la anisotropía de los compactos. El prensado isostático supera estos inconvenientes. En este método, el polvo se inserta dentro de un molde elástico (generalmente de poliuretano). A continuación, el molde con el polvo se coloca en un dado de acero de alta presión, y la presión se aplica a través de un líquido, generalmente aceite. Se muestra un diagrama esquemático en la Figura 1.4. Esta técnica se utiliza a menudo para la fabricación de grandes piezas cilíndricas. Sus desventajas son un volumen bajo de producción, la precisión dimensional y acabado superficial deficiente. En cambio presenta como ventajas una mayor resistencia, mayor densidad en verde además de mejor uniformidad dentro al interior del compacto en comparación con el obtenido por compactación axial. Por ejemplo, la resistencia en verde para un polvo de acero prensado isostáticamente es un 50% superior a la obtenida por el prensado axial a la misma presión.

### **1.3 Alúminas de transición.**

La familia de alúminas de transición, engloba a todas las alúminas obtenidas por descomposición térmica desde los hidróxidos u oxihidróxidos de aluminio a excepción de



la alúmina  $\alpha$  (fase estable). Las estructuras cristalográficas de los precursores son la causa de las diferencias térmicas, las cuales conducen a diferentes alúminas de transición ( $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ ,  $x$ ,  $k$ ,  $\eta$ ) [46]. Las escalas de temperatura son aproximadas y dependen de diversos parámetros como son: grado de cristalinidad de los polvos, impurezas de los polvos de partida, y del tratamiento térmico. La secuencia de estas transformaciones de fase no siempre es verdaderas o lógicas de acuerdo a lo reportado en la literatura [47]. Por ejemplo ningún trabajo experimental a la fecha ha confirmado la transformación directa de  $\delta$ - $\theta$  o bien, no se ha descrito la transformación completa de la fase  $\gamma$ - $\alpha$ . Dependiendo del material de partida, la Tabla 1.1 muestra las temperaturas y la evolución de las fases para cada material ya sea para un oxihidróxido o un hidróxido de aluminio.

Las estructuras de la alúmina de transición, o alúminas metaestables, se pueden dividir en dos categorías: la primera presenta un arreglo del átomo de oxígeno en una estructura FCC:  $\gamma$ ,  $\eta$  (cubica),  $\theta$  (monoclínica),  $\delta$  (tetragonal u ortorrómbica): la segunda corresponde al arreglo hexagonal compacto HCP:  $k$  (ortorrómbica) y  $x$  (hexagonal).

En la última década se identificaron fases intermedias de la alúmina de transición monoclínica como son  $\theta'$ ,  $\theta''$  y  $\lambda$  [48]. Las densidades de las alúminas metaestables y estables se presentan en la Tabla 1.2.

**Tabla 1.1 Las alúminas de transición a partir de hidróxidos de aluminio.**

$\alpha$ -AlOOH (diaspora)	$\xrightarrow{700-800^{\circ}\text{C}}$	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\gamma$ -Al(OH) <sub>3</sub> (Gibbsite)	$\xrightarrow{150-300^{\circ}\text{C}}$	$x \xrightarrow{650-750^{\circ}\text{C}} k \xrightarrow{1000^{\circ}\text{C}}$
5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O (Tohdite)	$\xrightarrow{700-800^{\circ}\text{C}}$	$k' \xrightarrow{750^{\circ}\text{C}} k \xrightarrow{900^{\circ}\text{C}}$
Vapor (CVD)	$\longrightarrow$	$k \longrightarrow \alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\gamma$ -AlOOH (Boehmite)	$\xrightarrow{300-500^{\circ}\text{C}}$	$\gamma \xrightarrow{700-800^{\circ}\text{C}} \delta \xrightarrow{900-1000^{\circ}\text{C}} \theta \xrightarrow{1000-1100^{\circ}\text{C}}$
$\alpha$ -Al(OH) <sub>3</sub> (Bayerite)	$\xrightarrow{200-300^{\circ}\text{C}}$	$\eta \xrightarrow{600-800^{\circ}\text{C}} \theta \xrightarrow{1000-1100^{\circ}\text{C}}$
Amorfos (Películas Anódicas)	$\longrightarrow$	$\gamma \longrightarrow \delta \longrightarrow \theta \longrightarrow \alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

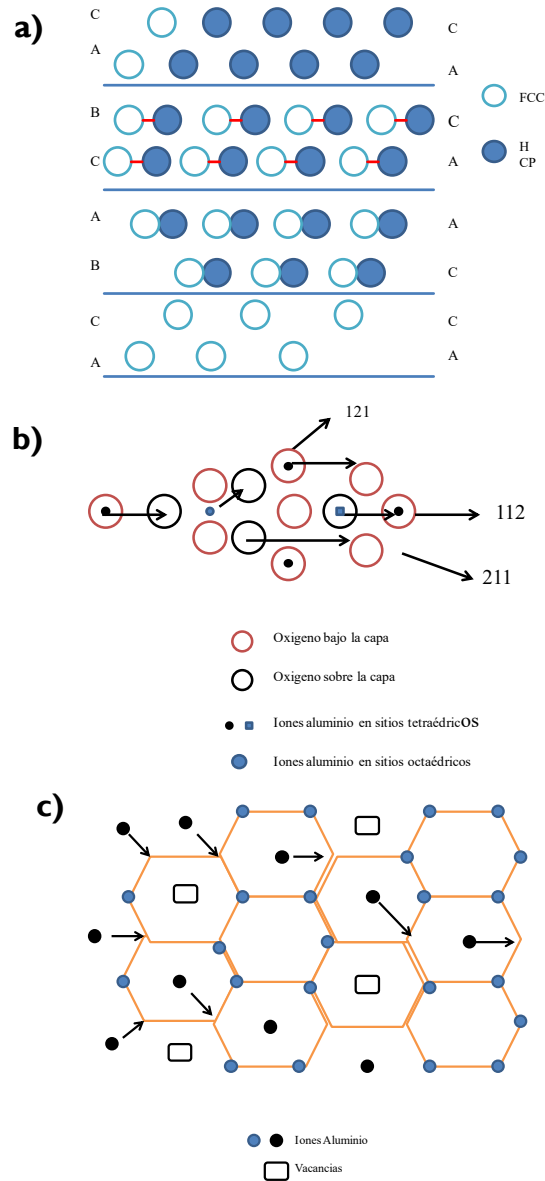
**Tabla 1.2 Densidades cristalográficas de las alúminas de transición y de la forma estable son calculadas a partir de los parámetros de red.**

Estructura	$\delta(\text{gr/cm}^3)$
$\gamma$	3.41
$\gamma, \eta$	3.65-3.67
$\delta, \theta, \theta', \theta'', x$	3.6-3.65
$k$	3.73
$\alpha$	3.987

### 1.3.1 Mecanismos de transformación.

La transformación de fase de  $\gamma$ - $\alpha$  ocurre por un arreglo del ion oxígeno, es decir un reacomodo de la estructura FCC a una HCP. Este arreglo es por la difusión de los iones, que se produce en distancias cortas para formar el apilamiento hexagonal compacto. Esto conlleva a una redistribución de los cationes de aluminio. En la estructura de la alúmina  $\alpha$ , los cationes de aluminio ocupan los sitios octaédricos, los cuales están situados entre las capas de oxígeno. El cambio de apilamiento de las capas de aniones de oxígeno en la transición del arreglo cristalino FCC al HCP se presenta en la Figura 1.5.

Los círculos blancos indican el arreglo de los iones oxígeno en el plano  $\{1.1.0\}$  de la alúmina  $\gamma$  y los círculos negros muestran el apilamiento de los iones oxígeno de la alúmina  $\alpha$  formado por el corte de las capas de oxígeno. Los cationes de aluminio, localizados en la interfase del corte entre las capas de oxígeno se arreglan es decir emigran a las posiciones tetraédricas, (Figura 1.5b). Los cationes de aluminio situados en los sitios octaédricos de la estructura  $\gamma$  siguen las siguientes direcciones  $[121]$ ,  $[211]$ , mientras que los iones de aluminio están situados en los sitios tetraédricos de la alúmina  $\gamma$  deben de desplazarse sobre los iones oxígeno rompiendo uno de los cuatro enlaces que rodean al aluminio.



**Figura 1.5 (a) y (b) arreglos cristalográficos, (c) mecanismos de transformación de  $\gamma$ - $\alpha$ .**

En la Figura 1.5c se muestra la difusión de los iones de aluminio sobre los iones oxígeno dentro de la alúmina. Los círculos representan la posición de los iones aluminio en los sitios octaédricos dentro de las capas de oxígeno de la alúmina  $\gamma$ . Si 1/9 de la red está incompleta en los sitios catiónicos, como se muestra en la Figura 1.5c, la red de iones aluminio puede ser rearrreglada por la difusión de los átomos para formar  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Las capas de corte de los iones de oxígeno pueden ocurrir mediante el escaneo de dislocaciones parciales. Es decir si se desplaza un ion oxígeno queda una vacancia en la cual

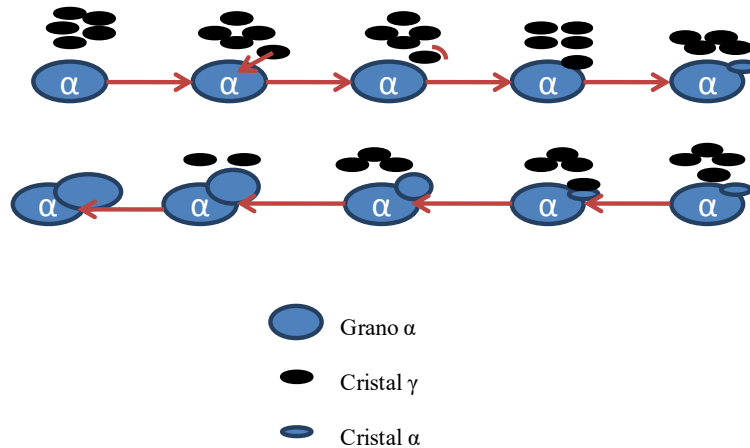
inmediatamente se acomoda un ion aluminio, al ser más pequeño el átomo de aluminio en la red se crea una distorsión en la red donde se acomoda.

### **1.3.2 Mecanismos de la transformación de fase y de la densificación.**

El mecanismo de densificación descritos por Herbst [49], explica lo que ocurre durante la transformación de una fase a la fase siguiente, por la formación de colonias monocristalinas porosas de  $\alpha$ -alúmina. La transformación se lleva a cabo a un nivel macroscópico por una primera etapa de densificación, durante la cual la variación de la densidad relativa puede ser mayor del 30%.

Para la transformación  $\gamma$ - $\alpha$ , a diferencia de la densidad relativa cristalográfica de las fases  $\gamma$  y  $\alpha$  (~17%). Por otro lado, las observaciones microestructurales muestran que inmediatamente después de la transformación de fase  $\gamma$ - $\alpha$  la microestructura del material se acomoda en forma de colonias que asemejan a un apilamiento de ladrillos. Estas observaciones macroscópicas y microscópicas no son coherentes con la interpretación del fenómeno presente en la transformación de la fase  $\gamma$ - $\alpha$  como un fenómeno único y espontaneo, es decir que sea una transformación inducida solo por la activación térmica a temperaturas altas.

Es un hecho que la densidad aumenta durante la transformación. Sin embargo los fenómenos de reorganización y fusión que tienen lugar simultáneamente con la transformación de los cristales de fase  $\gamma$ , a los cristales de la fase  $\alpha$  se inicia con un número de sitios de nucleación. Esto fue observado por Herbst [50]. Es decir en la periferia de los granos  $\alpha$  ya se han formado cristales espontáneamente por las temperaturas altas. Para los polvos originales, los cristales de la fase  $\gamma$ , debido a su tamaño nanométrico y a la distancia pequeña que guardan del grano  $\alpha$ , son sensibles a la acción de fuerzas de Vander Walls. Por lo que les permite moverse y girar sobre si mismos con el fin de avanzar sobre la superficie del grano de la fase  $\alpha$  con una relación de orientación de tipo  $\{111\}_{\gamma} // \{0001\}_{\alpha}$ . Los cuatro planos equivalen a la estructura cúbica de la fase  $\gamma$  por lo que los cristales rotan o cambian para satisfacer la relación de orientación  $\{111\}_{\gamma} // \{0001\}_{\alpha}$ . Estos mecanismos son mostrados en la Figura 1.6.



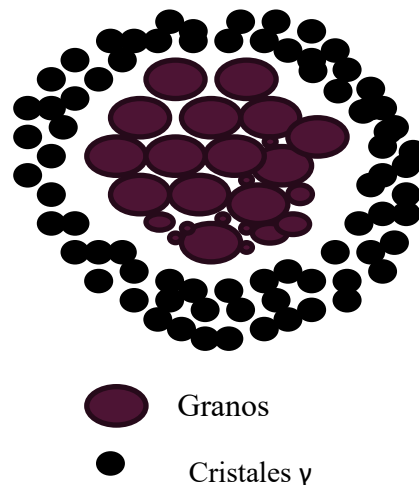
**Figura 1.6 Formación de granos  $\alpha$  a partir de colonias de nanocristales de alúmina  $\gamma$  y por un mecanismo de ordenamiento y coalescencia.**

Las observaciones de Herbst aseveran que no es necesario que los cristales de la fase  $\gamma$  estén en contacto con la fase  $\alpha$  porque la transformación de fase se lleva a cabo dentro de la matriz de los cristales  $\gamma$ , contrariamente a lo que se había propuesto anteriormente [51]. El reordenamiento de los cristales de alúmina  $\gamma$  conducen a la formación de cristales de alúmina  $\alpha$  sobre la superficie del grano. El tamaño de este grano, después de la sinterización es un poco diferente a la de los cristales  $\gamma$ , por el efecto de la coalescencia.

Los nuevos cristales de la fase  $\alpha$ , se colocan en la superficie del grano para formar apilamientos y al unirse a otros cristales forman un grano más grande como resultado de la transformación de dicha fase de  $\gamma$ - $\alpha$ . Dependiendo de los mecanismos de difusión de masa de la  $\gamma$ -alúmina descritos en la Figura 1.7, estos aglomerados se juntan sobre la periferia de la  $\alpha$ -alúmina para promover las transformaciones de fase que se propagan en un área cerrada de poros uniéndose un cristal con otro por difusión los cristales de  $\alpha$ -alúmina se encierran en un solo grano atrayendo a los cristales de  $\gamma$ -alúmina cerrando los poros y transformando estos cristales en los nuevos, lo que determina su tamaño en última etapa durante el sinterizado.

En los compactos relativamente densos, los puntos de contacto entre los aglomerados favorecen al crecimiento de la fase  $\alpha$  en forma de columnas de un pequeño número de sitios de nucleación a expensas de la germinación espontánea. Las bajas densidades limitan el crecimiento de las colonias para beneficio de la germinación espontánea a temperaturas altas. Cuando se incrementan estos puntos de contacto durante el calentamiento, la densidad

aumenta, sin embargo cuando la difusión de  $\gamma$ - $\alpha$  está en proceso la densidad disminuye gobernando los sitios porosos. Esto es característico en polvos sin sintetizar o que no son comprimidos. Las velocidades de calentamiento bajas, en muestras relativamente densas, favorecen al crecimiento de colonias monocristalinas porosas. El aumento de la velocidad de calentamiento para alcanzar temperaturas altas, promueve que la germinación espontánea se lleva a cabo antes de que la transformación de fase  $\alpha$  termine. Las velocidades de calentamiento bajas favorecen a la difusión para que se lleva a cabo la transformación de  $\gamma$ - $\alpha$ . Sin embargo las densidades en los sitios de nucleación se incrementan, pero se mantiene (hablando de magnitud cuantitativa), inferior a los resultados de los polvos obtenidos por métodos químicos para la misma fase.



**Figura 1.7 Crecimiento en colonia de los nanocristales de la fase  $\alpha$  de una matriz de cristales de alúmina  $\gamma$ .**

La forma de las curvas de densificación-sinterización y de todas las observaciones microestructurales que puede ofrecer, de forma esquemática, solo tres etapas principales de la densificación son importantes. La primera etapa se conoce cuando se lleva a cabo el reordenamiento y coalescencia de los cristales; La segunda etapa es la densificación, es decir la eliminación de los poros entre los granos o inter-colonias. Esta fusión de los granos depende principalmente de la distribución de los cristales en la superficie a temperaturas bajas, el tiempo de esta etapa es muy corto por lo que el volumen de los poros dentro de la colonia, (aglomerados de cristales de la misma especie), no se disminuye. La

fusión entre los granos, normalmente no termina con el tratamiento térmico, dado que la transformación de fase no se lleva a cabo aún, porque el volumen de los poros es muy grande para eliminarlo. La Tercera etapa corresponde a la sinterización convencional de los granos  $\alpha$  (nanocristales densos de la segunda etapa). La densificación es mucho más rápida por que los granos ya son más pequeños (pérdida de porosidad). Por esta razón, la fase de densificación de la fase  $\alpha$  será relativamente rápida.

#### **1.4 Sinterización.**

El último paso en la producción de materiales es la consolidación mediante sinterización, en el que la pieza adquiere la fuerza y las dimensiones del componente final. La sinterización es un tratamiento térmico a una temperatura por debajo del punto de fusión del componente principal del material que permite la generación de lazos fuertes entre las partículas por difusión de la materia.

En la mayoría de los casos, la sinterización se acompaña de un encogimiento (reducción del tamaño del compacto) y, por lo tanto una densificación (reducción en el volumen). El ciclo de sinterización generalmente incluye un período de calentamiento para alcanzar la temperatura isotérmica de sinterizado, a continuación, un período a temperatura constante y por último el enfriamiento. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento deben ser controladas para evitar grietas, sobre todo en los materiales cerámicos. La eliminación de los lubricantes y aglutinantes que se añaden a los polvos se realizan durante el calentamiento y en algunos casos se debe realizar una etapa a temperatura constante por debajo de la temperatura del inicio de sinterización de los polvos para asegurar la completa eliminación de esos agentes. La etapa isotérmica permite el crecimiento de lazos entre partículas y la densificación de los materiales conduce al crecimiento del grano.

La sinterización puede ser llevada a cabo en fase sólida o en presencia de una fase líquida. Industrialmente la sinterización en fase sólida es la más utilizada, especialmente para la fabricación de piezas de metal, porque el cambio de dimensiones es bajo. La sinterización en fase líquida se utiliza principalmente para la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica y cerámica. Otros métodos de sinterización de polvos son realizados con la ayuda de una reacción química que provee la energía necesaria para llevar

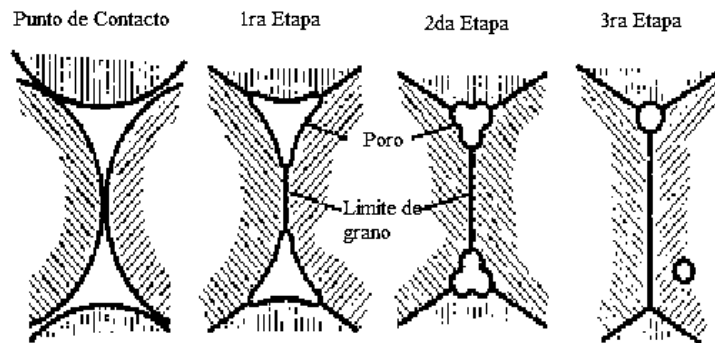
a cabo el proceso y la sinterización bajo presión. En este trabajo el objetivo principal es el sinterizado en estado sólido y por ende será descrito con mayor detalle.

#### **1.4.1 Sinterización en fase sólida.**

El sinterizado en estado sólido es un tratamiento térmico por debajo de la temperatura de fusión del material, durante el cual las partículas que están en contacto se soldan unas con otras mediante el desplazamiento de los átomos, a lo que se le denomina difusión de la materia en estado sólido. La fuerza motriz de este proceso que es activado por la temperatura, es la reducción de la gran energía superficial contenida por el sistema de polvos al comienzo de la sinterización. Esta reducción de energía se lleva a cabo por diferentes mecanismos de transferencia de masa, en función del sistema en cuestión. Se habla de sinterización activa cuando la atmósfera de sinterización interactúa con el material. El ambiente puede ser neutral (al vacío, argón), reductor (hidrógeno, nitrógeno) u oxidantes. Esos mecanismos y sus efectos han sido estudiados desde los años 50's de manera experimental y numérica por varios autores [52-58], con el fin de entender los fenómenos físicos, químicos y mecánicos que suceden durante el sinterizado con el objetivo de poder predecir las dimensiones y propiedades finales del material. Los modelos describen la cinética de densificación en función de un mecanismo de difusión activo durante el proceso de sinterizado, y han sido validados mediante ensayos de dilatometría [59-64], para diferentes tipos de materiales cerámicos y metálicos. La reducción de la energía superficial es la que maneja el fenómeno de sinterizado y se ha mostrado que el tamaño de partícula juega un rol importante en la cinética de densificación, entre más pequeña sea la partícula la densificación se acelera. La reducción de la energía interfacial durante la sinterización se relaciona con el crecimiento de cuellos entre partículas lo que a la evolución microestructural. Dependiendo de la forma de la porosidad, el proceso de sinterizado ha sido idealmente dividido en tres etapas como se representa en el esquema de Coble de la Figura 1.8 [65-67]. Cuando el polvo ha sido compactado antes de la sinterización, y dependiendo del grado de deformación sufrido por las partículas todas las etapas de la sinterización no pueden aparecer. La primera etapa de sinterización corresponde a la formación y el crecimiento de



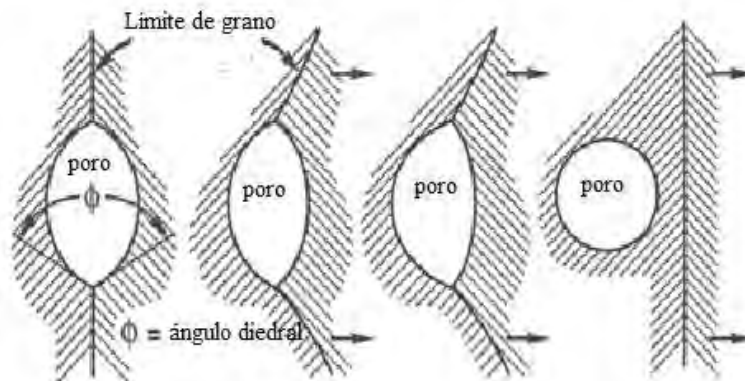
cuellos entre partículas. Durante la segunda etapa hay una red de poros interconectados con forma más o menos cilíndrica que se reduce gradualmente. Por último, durante la tercera fase, los poros esféricos están aislados y eliminados.



**Figura 1.8 Etapas de la sinterización.**

- A. La primera etapa de la sinterización, se termina normalmente durante el periodo de calentamiento, antes de alcanzar la temperatura de sinterización. Durante esta etapa, se crean los primeros cuellos interparticulares entre las partículas (hay que tener en cuenta que algunos autores consideran un paso previo a la primera etapa de adhesión) y estos comienzan a crecer. El crecimiento de cuellos entre partículas reduce la energía interfacial en más del 50% y la densificación es baja y casi imperceptible. El final de la primera etapa se produce cuando la relación de radio del cuello con el radio de las partículas es de 0.3 para las partículas del mismo tamaño. Pero también podría ser determinado por otros parámetros tales como el encogimiento, el área superficial libre de partículas o la densidad.
- B. La segunda etapa se asocia particularmente con la densificación del compacto y es acompañado con un aumento de grano y el redondeo de los poros. Los poros ya casi cilíndricos forman una red interconectada. Al final de la segunda etapa, los poros se hacen esféricos y se encuentran principalmente en la periferia de los límites de grano. Los poros grandes crecen a expensas de los más pequeños, utilizando los límites de grano como medio de transporte. El fin de esta etapa se determina cuando la porosidad restante es cerrada, esto es generalmente a una densidad relativa superior al 92%.

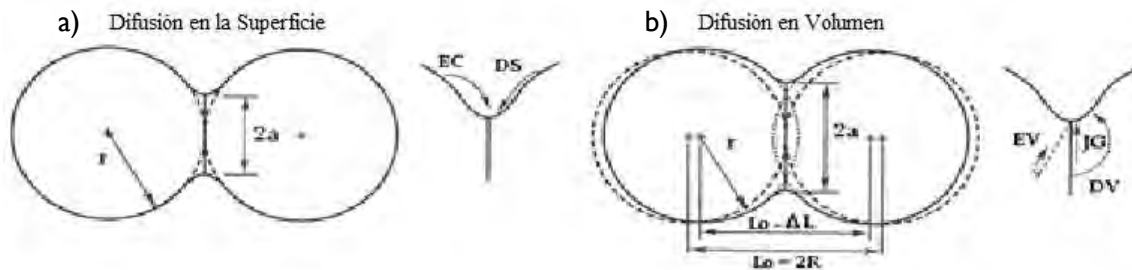
C. La tercera etapa de sinterización se inicia cuando los poros se cierran, aproximadamente el 8% de porosidad. Los poros continúan siendo eliminados con materia, ya sea proveniente de los límites de grano o desde el centro de los mismos. La tercera etapa es relativamente lenta en comparación con etapas anteriores. El crecimiento del grano se lleva a cabo por la migración de los límites de grano. Adicionalmente durante esta etapa del sinterizado se puede producir un fenómeno de separación entre los poros y los límites de grano que es perjudicial debido a la dificultad para eliminar los poros al interior de los granos. Durante el crecimiento del grano, un poro unido a un límite de grano puede disminuir su velocidad de desplazamiento relativo a la del límite de grano lo que genera que el límite de grano produzca una tensión alrededor del poro hasta que logra separarse para continuar su migración, como se muestra en la Figura 1.9. El cierre posterior de este poro en el centro de un grano, que se puede hacer sólo por la difusión de volumen, por lo general es muy difícil.



**Figura 1.9** Secuencia de la separación de la frontera de los poros y los límites de grano durante la última etapa del sinterizado [24].

La reducción de la energía interfásica se logra mediante el transporte de materia a los contactos, que forman los cuellos entre partículas. Esos mecanismos de transporte se clasifican generalmente en dos categorías, los que dan lugar a una reducción en la distancia de los centros entre las partículas en contacto, por lo tanto generan densificación del compacto y los que no producen ninguna densificación. En el primer caso, encontramos a la difusión del límite de grano, la difusión de volumen y difusión de flujo viscoso. En la segunda categoría se encuentran; la difusión de superficie, y el mecanismo de evaporación-

condensación. Las trayectorias correspondientes del flujo de materia se muestran en la Figura 1.10 para el sistema ideal de dos partículas esféricas en contacto durante la primera etapa del sinterizado. En la difusión de volumen el material transferido al contacto entre dos partículas viene desde el interior de las partículas (Figura 1.10b), por lo que las partículas se acercan. Por otro lado que en la transferencia de materia en la difusión de superficie la materia se transporta a lo largo de la superficie de las partículas sin acercamiento de las partículas (Figura 1.10a). Las velocidades de difusión en todos estos mecanismos dependen de la temperatura, la composición (incluyendo impurezas) y la curvatura de la superficie libre de las partículas. Durante la sinterización, los diferentes mecanismos pueden estar activos al mismo tiempo, pero en la mayoría de los sistemas, hay un mecanismo predominante a una temperatura y una etapa del sinterizado.



**Figura 1.10 Trayectorias de transporte de masa en función del mecanismo de difusión, condensación-evaporación (CE), difusión de superficie (DS), flujo viscoso (FV), límite de grano (LG) y difusión de volumen (DV) [24].**

El mecanismo de difusión del límite de grano es generalmente predominante en la sinterización de polvos metálicos. El flujo de material que se deposita en la región del cuello proviene de los límites de grano. Este mecanismo fue puesto en evidencia por Coble [55]. El límite de grano entre las partículas y los granos dentro de las partículas (en el caso de partículas poli cristalinas) actúan como sitios de eliminación de vacancias por deslizamiento y rotación. A partir de la geometría de la intersección de dos esferas y con algunas suposiciones sobre la distribución de la trayectoria y la geometría del cuello, se obtiene la ecuación (1.7) para el crecimiento del radio del cuello (a):

$$\left(\frac{a}{r}\right)^6 = \frac{48\delta_j\gamma D_j\Omega}{kTr^4}t \quad (1.7)$$

Donde:

$r$  = Radio de las partículas (si se asume que son todas del mismo tamaño).

$\delta_j$  = Espesor del límite de grano.

$D_j$  = Coeficiente de difusión en el límite de grano.

$\Omega$  = Volumen atómico.

$k$  = Constante de Boltzmann.

$T$  = Temperatura.

$\gamma$  = Energía superficial.

$t$  = Tiempo de sinterización.

En un momento dado de la sinterización, el radio del cuello normalizado, que caracteriza el avance de la sinterización, es inversamente proporcional al radio de la partícula a la potencia  $2/3$ . Otras ecuaciones para calcular la velocidad de crecimiento del cuello han sido propuestas por diferentes autores [68-69]. La diferencia entre estas ecuaciones se relaciona con la geometría inicial asumida por el autor [70]. Entre las ecuaciones se pueden mencionar en particular la propuesta por L. Johnson, que predice una velocidad de crecimiento del cuello cuatro veces más rápido que la ecuación 1.8:

$$\left(\frac{a}{r}\right)^6 = \frac{192\delta_j\gamma D_j\Omega}{kTr^4}t \quad (1.8)$$

La aproximación de los centros de dos partículas en contacto,  $h$ , se puede calcular mediante la fórmula que es deducida del modelo geométrico propuesto por Coble [55], en la ecuación (1.9)

$$\frac{da}{dt} = \frac{r}{a} \frac{dh}{dt} \quad (1.9)$$

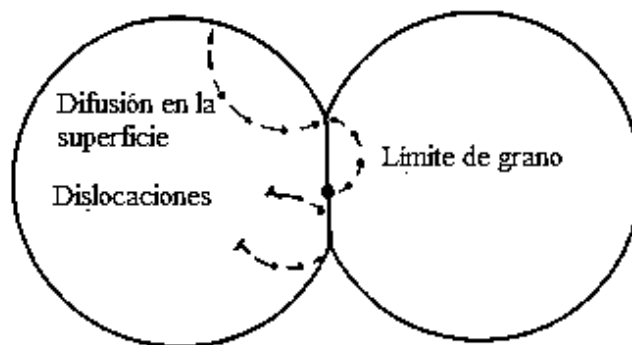
Integrando Eq. (1.9) se obtiene:

$$a^2 = 2rh \quad (1.10)$$

Esto significa que el área de contacto es proporcional a la aproximación de los centros entre las partículas.

En el mecanismo de difusión de volumen, el material es transportado hasta el cuello debido a los gradientes de concentración vacancias en las zonas próximas a la curvatura de las partículas y la parte lateral del cuello. Hay diferentes trayectorias de difusión de las vacancias: de la superficie del cuello a la superficie de la partícula a través del interior de la partícula, otra del cuello hasta el límite de grano entre las partículas. Los movimientos de las vacancias se pueden obtener por el movimiento de las dislocaciones. Estas trayectorias se ilustran en la Figura 1.11.

#### Difusión de la trayectoria de las vacancias



**Figura 1.11** Diferentes trayectorias de la difusión de vacancias en volumen para el modelo de dos esferas [24].

Una expresión que determina el crecimiento del cuello por la difusión de volumen fue propuesto por Coble [55]

$$\left(\frac{a}{r}\right)^4 = \frac{16\gamma D_v \Omega}{kTr^3} t \quad (1.11)$$

Donde  $D_v$  es el coeficiente de difusión de volumen y otros encontraron exponentes diferentes (incluyendo 5) a partir de otras hipótesis [71-75].

Este mecanismo se activa para los materiales amorfos. En este caso, la sinterización se produce por fluencia viscosa en las zonas de compresión (zona de contacto entre los granos) a las zonas de tensión (la superficie del cuello interparticular). La ecuación de evolución del contacto en función del tiempo se calcula a partir de la igualdad entre la energía liberada por la reducción de la superficie y la que se disipa en el flujo de material <sup>57</sup>, esto lleva a expresión:

$$\left(\frac{a}{r}\right)^2 = \frac{3\gamma}{2\eta r} t \quad \dots \quad (1.12)$$

Donde  $\eta$  es la viscosidad del material a la temperatura de sinterización.

El mecanismo de difusión superficial fue propuesto por Kuczynski [54]. En este caso se supone que los espacios cerca de la superficie de la extensión lateral de cuello se llenan por el movimiento de la materia a través de la superficie libre de las partículas. Los átomos cercanos a estas superficies son substituidos y contribuyen al crecimiento del cuello, dejando libre el espacio que ocupaban sobre la superficie de la partícula. La difusión de la superficie generalmente es activa durante la fase de calentamiento antes de la temperatura de sinterización. La energía de activación de la difusión superficial generalmente es más bajo que los otros mecanismos de transporte. La expresión propuesta para el crecimiento del cuello está en la ecuación 1.13

$$\left(\frac{a}{r}\right)^7 = \frac{56\delta_s \gamma D_s \Omega}{kTr^4} t \quad (1.13)$$

Donde:

$\delta_s$  = Espesor de la zona afectada por la difusión.

$D_s$  = Coeficiente de difusión superficial.

Este mecanismo es predominante a bajas temperaturas.

El mecanismo de evaporación condensación fue introducido por Kingery y Kuczynski [54,55]. La evaporación de los átomos se produce en la superficie de la partícula y, a continuación se mueven los átomos en el gas y se condensan en la superficie del cuello, lo que resulta en el crecimiento del cuello sin densificación. Para la mayoría de los materiales, la difusión por evaporación-condensación es muy lenta y por lo tanto es ignorada. La cinética de crecimiento del cuello se calcula mediante la siguiente expresión (1.14)

$$\left(\frac{a}{r}\right)^3 = \left(\frac{\pi}{2M(RT)^3}\right)^{1/2} \left(\frac{\gamma\Omega^2 P_0}{r^2}\right) t \quad (1.14)$$

Donde:

$M$  = Masa molar del material.

$P_0$ , = Presión de equilibrio del vapor.

$R$  = Constante de los gases.

### **1.4.2 Sinterización por microondas.**

La energía de microondas es una forma de energía electromagnética con la gama de frecuencias de 300MHz a 300GHz y su correspondiente longitud de onda que varía entre 1mm y 1m. El Microondas tiene largas longitudes de onda y bajas energías en comparación con otras formas de energía electromagnéticas. En la sinterización de materiales por este método es común utilizar diferentes frecuencias, que varían desde 915MHz a 2.45GHz, la cual se deriva de la energía eléctrica con eficiencias de transformación del 85% y 50% respectivamente. El calentamiento por microondas es un proceso en el que los materiales, absorben la energía electromagnética volumétricamente, y la transforma en calor en el interior del material. El calentamiento por microondas presenta una economía potencial en el proceso de sinterización ya que los tiempos de exposición de calentamiento se recortan, este calentamiento supera muchas de las deficiencias del proceso de sinterización convencional. Es así que esta técnica de calentamiento constituye un nuevo método de sinterización para una gran variedad de materiales ya que ofrece diferentes ventajas en términos de mejorar los procesos de difusión, disminuir el consumo de energía, así como los costos de producción. Sin dejar de mencionar que trabaja a velocidades elevadas disminuyendo los tiempos de residencia, las temperaturas de sinterización y mejorando las propiedades físicas y mecánicas. Por lo que por este método el material adquiere propiedades únicas, respetando el medio ambiente.

Durante la sinterización de materiales por Microondas, hablando de un calentamiento directo, se encuentran varios problemas fundamentales. Primero la mayoría de las investigaciones del procesamiento de materiales por microondas está basada en el calentamiento convencional a baja frecuencia (2.45GHz) por aplicación de microondas. Sin embargo el acoplamiento de las ondas en los microondas, no pueden hacer pareja eficientemente con muchos materiales a temperatura ambiente, por lo que la absorción de las microondas es pobre y por consecuencia las características iniciales de calentamiento es muy difícil de llevarse a cabo. En segundo término pueden producirse inestabilidades térmicas, las cuales pueden llevar al fenómeno de la temperatura fuera de control, es decir la muestra se calienta catastróficamente. Esto ocurre para una gran variedad de materiales cerámicos incluyendo  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [72-73], etc. Los gradientes de

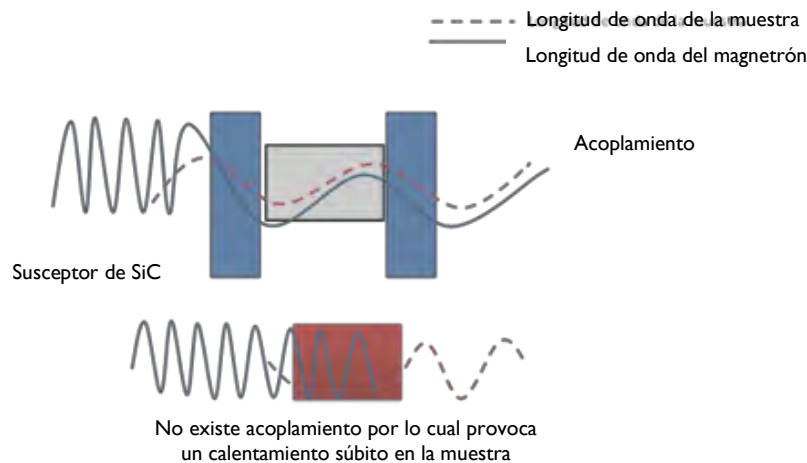
temperatura inherentes presentes durante el calentamiento volumétrico, puede conducir a un calentamiento brusco en diferentes partes del cuerpo, por lo que la temperatura no es uniforme a lo largo del cuerpo, y al existir esta característica se puede provocar la ruptura interna del cuerpo y sus propiedades no serían uniformes. Sin embargo el uso de aislantes puede provocar que la temperatura se incremente en un solo punto y este fuera de control.

En el microondas, el flujo de calor en el material es de adentro hacia a fuera, resultando una alta temperatura en el núcleo que en la superficie, característica que afecta directamente a la microestructura del compacto, es decir las propiedades estructurales son bajas en la superficie donde existe un menor calentamiento. Este problema ha sido investigado para desarrollar técnicas de calentamiento híbridas que cambian el calentamiento directo del microondas [74]. El calentamiento híbrido es el ejemplo más importante en la combinación de mezcla-absorción que es utilizada para sinterizar un material que tiene pérdidas dieléctricas bajas a temperaturas bajas y pérdidas dieléctricas altas a temperaturas altas. Los microondas son absorbidos por el componente que tiene pérdida dieléctrica alta, mientras pasa a través del material de pérdida baja con una pequeña caída de energía. Esto se puede realizar mediante el uso de un material llamado susceptor y este tiene pérdidas dieléctricas altas a temperaturas bajas alrededor de las partes bajas del cuerpo. Para temperaturas bajas el susceptor absorbe las microondas y alcanza temperaturas altas por lo que puede transferir el calor a la muestra vía calentamiento convencional. Así la muestra, la cual tiene altas pérdidas dieléctricas a altas temperaturas, será capaz de absorber las microondas por sí mismas. Una acción combinada de microondas y acoplamiento de la fuente de calor externa (calentamiento híbrido) puede ser utilizado para realizar sinterizados rápidos como se muestra en la Figura 1.12. Las dos direcciones de calentamiento de los polvos compactos en un calentamiento híbrido por microondas se muestra en la Figura 1.13. El sistema de calentamiento híbrido, calienta la muestra más rápidamente a temperaturas bajas y a velocidades altas, por lo que la temperatura se controla más fácilmente acoplando el máximo y el mínimo de los diferentes sistemas. Por lo que el perfil de temperatura será uniforme dentro de la muestra.

El calentamiento por microondas ha sido utilizado exitosamente para sinterizar una gran variedad de óxidos y no-óxidos cerámicos, metales y compósitos. Se diferencian del calentamiento convencional porque el uso de microondas facilita la transformación de



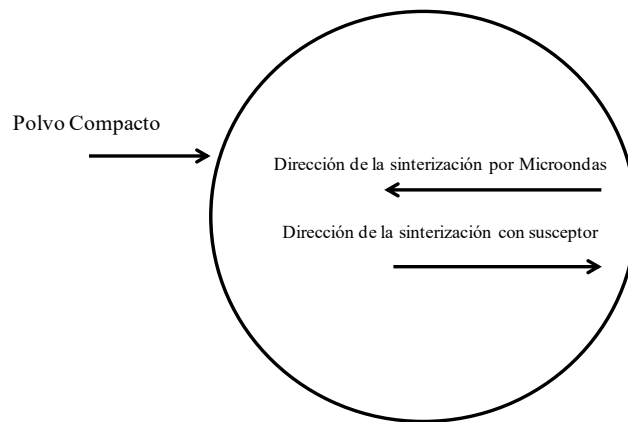
energía de forma directa dentro del material proporcionando calentamiento volumétrico. El depósito de energía en la mayor parte del material, elimina el desperdicio de energía simultánea de las paredes del horno o reactor ofreciendo la posibilidad de tener altas velocidades de calentamiento. Por lo tanto el microondas reduce drásticamente el consumo de energía particularmente cuando se compara con los procesos de temperaturas altas, donde las pérdidas de calor se incrementan drásticamente con el aumento de la temperatura del proceso, y es posible reducir el tiempo necesario para completar el proceso.



**Figura 1.12 Acoplamiento de las longitudes de onda durante el calentamiento.**

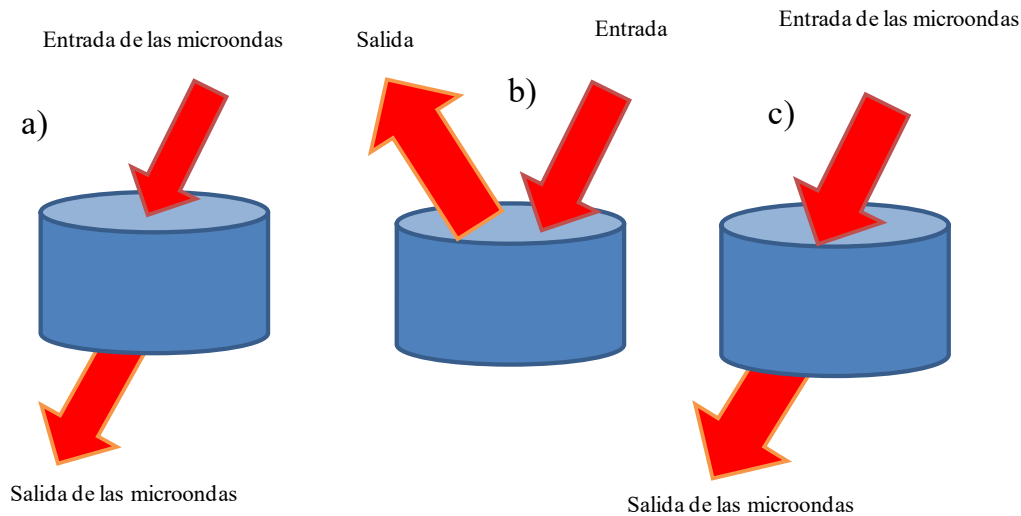
En los hornos convencionales los compactos se sinterizan a través del calentamiento por radiación. Así, temperaturas altas generan un gradiente térmico que debe ser evitado. Para ello y en este tipo de hornos se utilizan velocidades de calentamiento bajas que generan isotermas de temperaturas intermitentes contribuyendo al engrosamiento de los granos dentro del compacto. Así mismo, si se trabaja temperaturas altas en este tipo de hornos, el gradiente térmico, provoca la distorsión y compactación dentro de la muestra, surgiendo así una estructura no homogénea dentro del compacto. Una de las técnicas para lograr una microestructura relativamente homogénea, durante la sinterización a velocidades altas, es a través del calentamiento por microondas. Es decir las microondas interactúan directamente con las partículas de los compactos, en lugar de ser calentados por una fuerza de calentamiento externa, de tal modo que proporciona un calentamiento volumétrico rápido. Esto reduce el tiempo de procesamiento y como resultado un ahorro de energía. Su efecto

se origina a partir de la capacidad natural para absorber de manera eficiente la energía de microondas y transformar la energía electromagnética a calor.



**Figura 1.13 Dirección del calentamiento de la superficie del compacto calentado por un susceptor mediante microondas.**

En términos de interacción con microondas, los materiales pueden ser clasificados en tres principales grupos como se muestra en la Figura 1.14. Es decir: (a) Transparentes, las cuales son de pérdida dieléctrica baja donde las microondas pasan sin pérdidas, (b) Opacos, (conductores) donde las microondas son reflejados y no pueden penetrar al material (esta propiedad se utiliza en la detección del radar), (c) absorbente, que son de pérdida de materiales alta, donde las microondas son absorbidas dependiendo del valor del factor de pérdida dieléctrica. Puede existir una cuarta clasificación o interacción de las microondas que es una mezcla de absorción. Este tipo de interacción se absorberá en compósitos o materiales de fase múltiple, donde una de las fases constituye pérdida de material alta, mientras que la otra es baja pérdida de material. La mezcla de absorción toma ventaja del calentamiento selectivo. El campo de las microondas se puede concentrar en la región del cuello de dos partículas conectadas, así que el transporte de masa iónica en el límite del grano o en la región del cuello es inmensamente mejorado en el campo de las microondas. Este calentamiento está estrechamente relacionado a sus propiedades dieléctricas y defectos de la estructura. La atmósfera de sinterización, la adición de aditivos cambia el comportamiento de difusión de las partes en verde cuando este está bajo el campo de microondas. Es decir las microondas interactúan con las partículas individuales, dentro de los compactos directamente y proporcionan así un rápido calentamiento volumétrico [75].



**Figura 1.14 Diagrama esquemático de la interacción de microondas de acuerdo a los tres tipos de materiales existentes: (a) transparente, (b) opaca (conductor) y (c) absorbedor.**

En la calefacción convencional, la superficie del material se calienta primero seguida por el calor hacia adentro. Esto significa que existe un gradiente de temperatura entre la superficie y el interior. Sin embargo, el calentamiento por microondas genera calor dentro del material primero y luego se calienta todo el volumen [76]. Este mecanismo de calentamiento presenta ventajas como: mayor proceso de difusión, consumo reducido de energía, tasas de calentamiento muy rápido y reducción de los tiempos de procesamiento, disminución de las temperaturas de sinterización, mejora de las propiedades físicas y mecánicas, propiedades únicas, y menos peligros ambientales. Estas son características que no se han observado en los procesos convencionales [77-78].

La energía de microondas se ha utilizado para una variedad de aplicaciones por más de 50 años. Estas aplicaciones incluyen la comunicación, el secado de madera, la vulcanización del caucho, en la terapia médica, en polímeros, etc. El uso de la tecnología de microondas en la ciencia de los materiales y el proceso no es algo nuevo. Las áreas donde esta tecnología se ha aplicado son: control del proceso, secado de loza sanitaria, calcinación, y descomposición de especies gaseosas por el plasma de microondas, la síntesis de polvo, y sinterización [79-80]. También puede aplicarse de manera más eficiente y eficaz tanto a polvo de metales como a la cerámica. La aplicación de microondas por primera vez se utilizó en la extensa industria de la comunicación como: en el radar, televisión [81]. Las frecuencias de calentamiento comúnmente más utilizadas para la

calefacción es de 915MHz y 245GHz. [82] Esta frecuencia permite que el calor entre de manera directa y se propague en la superficie, por lo que los materiales con conductividad y permeabilidad alta presentan una menor penetración en las frecuencias dadas, por lo tanto la temperatura es dependiente del tamaño de grano; los cambios estructurales sufridos por esta variable permanecen de manera superficial ya que la penetración es de orden micrónico.

### **1.4.3 Sinterización por chispa de plasma (SPS).**

El método SPS es una técnica de sinterización que atrae cada vez más la atención entre investigadores para la formación de nuevos materiales con una densidad mayor, debido a que por este método se comprobó que la densificación se ve mejorada notablemente [83-86]. El proceso SPS consiste en la sinterización de polvos bajo la influencia simultánea de una corriente y de presión. Los polvos se colocan en un molde (normalmente grafito) y se calientan, esto se lleva a cabo haciendo pasar una corriente (por lo general es corriente directa) través de la matriz y la muestra; mientras que la presión se aplica sobre el polvo. Las características, por lo tanto, incluyen: a) alta velocidad de calentamiento, b) aplicación de una presión, y c) el efecto de la corriente. Aunque similar en algunos aspectos de prensado en caliente, el SPS se caracteriza típicamente porque en su proceso lleva una velocidad de calentamiento alta y la aplicación de la corriente. La velocidades de calentamiento que se pueden alcanzar son de hasta 1000°C/ min. El efecto de la velocidad de calentamiento en la sinterización se ha investigado considerablemente, sin embargo, sus resultados entre la velocidad de calentamiento, densificación y el crecimiento del grano en el SPS han producido resultados contradictorios y hasta el momento no hay una explicación convincente al respecto.

El éxito del proceso se ha destacado por los logros notables, como por ejemplo, reducción de impurezas en los límites de grano del sinterizado de materiales cerámicos [87-88], produciendo un aumento notable en la superplasticidad de los cerámicos, un incremento de la permitividad en ferroeléctricos, y las propiedades magnéticas, la vinculación y la mejora de la calidad, en las propiedades termoeléctricas, así como la segregación de impurezas reducida a los límites de grano [89-93]. El SPS es un proceso, utilizado para sintetizar y densificar materiales nanoestructurados de forma simultánea, en

micro aleaciones y cerámica para formar los materiales funcionalmente clasificados [94-96].

En la mayoría de los artículos publicados, se llegó a la conclusión de que el proceso SPS es utilizado para producir materiales con propiedades mejoradas a las propiedades mecánicas, para la resistencia a la oxidación y corrosión, mejora de la transmisión óptica, ayuda a la micro estructura, y mejora de las propiedades eléctricas. Un intento de evaluar críticamente estos resultados es difícil, ya que no es posible separar el efecto de la densidad y la temperatura de cualquier efecto intrínseco del proceso.

Las teorías de Coble, Kingery, Kuczynsky [54,55,57] están basadas en el manejo de la velocidad de calentamiento donde se concluye que a velocidades bajas ( menor a 25°C) se obtiene densidades altas, y a velocidades altas la densidad sufre un detrimento. Posteriormente el estudio Palmero [138] detalla la teórica del que el control de la densidad de los materiales de naturaleza oxígeno-metal se ve afectada por el conformado en frío ya sea por medios mecánicos o medios químicos. Sin embargo el medio de calentamiento durante la sinterización rápida, afecta a los mecanismos de difusión dentro del material así como sus propiedades físicas finales, ya que los medios de calentamiento cambian estas teorías.



## ***CAPÍTULO 2***

# ***DESARROLLO EXPERIMENTAL.***

- Diagrama experimental.
- Materiales.
- Formado de los polvos.
- Técnicas de sinterizado.
- Alúminas de transición in situ.

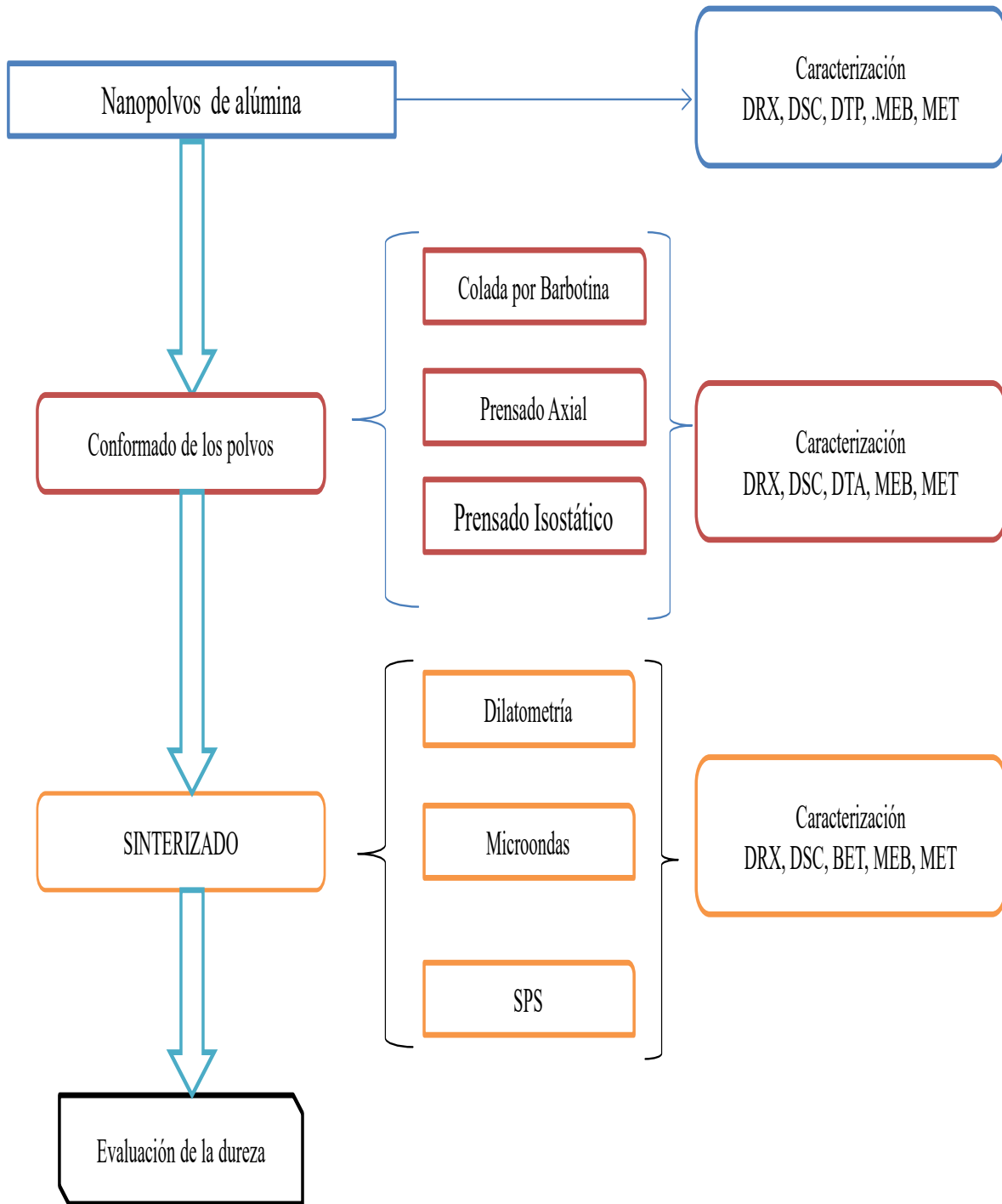


## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

El capítulo de desarrollo experimental pretende enfrentar las principales etapas del procesamiento cerámico, para la obtención de una pieza altamente densa, donde se expone a detalle el control de cada periodo caracterizado por cada cambio de variable, es decir para cada tipo de conformado en verde se analiza estructuralmente por MEB, DSC y DTA. El calentamiento de cada pieza se discute como variable de respuesta y se elabora un análisis sobre cada una de ellas. Así mismo se definen los métodos físicos de cada equipo y su importancia en la aplicación y explicación de la variable de respuesta.

### 2.1 Diagrama experimental.

En el presente capítulo se describe de forma breve el desarrollo experimental que se llevó a cabo para la sinterización de nanopartículas de alúmina por las diferentes rutas propuestas para el desarrollo de este proyecto. En la Figura 2.1 se presenta un diagrama de las etapas seguidas en la presente investigación. Inicialmente se realizó el conformado de compactos en verde, por tres diferentes técnicas, una con base en la química coloidal (CB) y dos en medio físico como es el prensado axial (PA) e isostático (PI). Una vez obtenidas las probetas en verde, fueron sometidas al proceso de sinterización para pasar a su caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX), dilatometría, termogravimetría y se evaluaron sus propiedades físicas. Posteriormente, se realizó un estudio de sinterizado sobre cada compacto en verde, por tres distintas vías: i) Dilatometría (CV), ii) Microondas (MW) y iii) destello de plasma (SPS), esto con la finalidad de observar el comportamiento del efecto de cada uno de las técnicas de calentamiento, sobre los distintos compactos en verde, además de establecer cuál es el medio más adecuado para mantener el tamaño de grano con una densidad alta. En forma paralela se estudia el efecto del medio de calentamiento en las alúminas de transición y establecer el efecto de las fases en el desarrollo del crecimiento de grano así como en la densificación. Una vez determinadas las condiciones óptimas de cada uno de los procesos, se analizaron los compactos bajo las mismas condiciones para establecer una comparativa entre cada uno de los métodos de calentamiento en la sinterización de los compactos de alúmina.

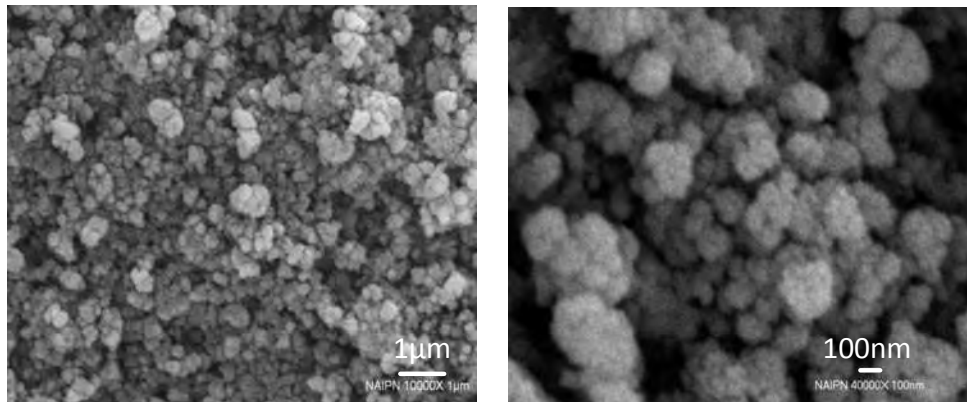


**Figura 2.1** Diagrama general del desarrollo metodológico del procesamiento de polvos para la obtención de compactos.

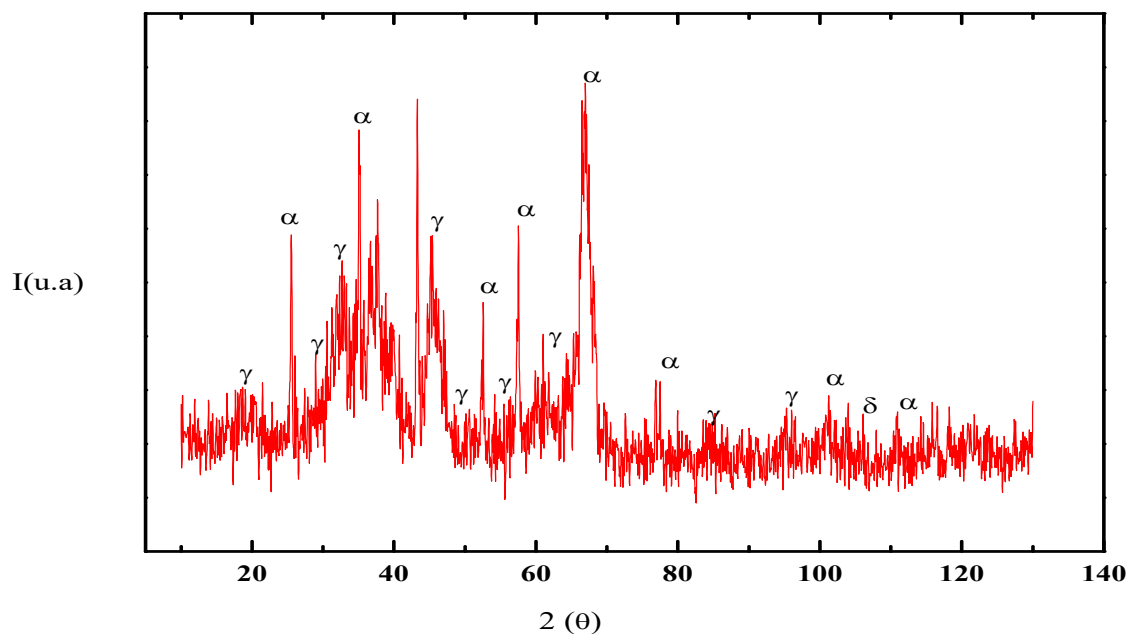


## 2.1. Materiales.

Para el desarrollo del presente proyecto se utilizarán nanopartículas de  $\alpha$ -alúmina de alta pureza, ( $\geq 99.99\%$ ), marca TAIMICRON TM 50 con diámetro promedio de partícula de  $49\mu\text{m}$  con una área superficial específica de  $10\text{ m}^2/\text{g}$  y una densidad de  $3.95\text{ gr}/\text{cm}^3$  (Figura 2.2).



**Figura 2.3** Micrografía de los polvos originales, donde se observa el tamaño nanométrico así como la aglomeración entre los polvos.



**Figura 2.2** Difractograma de los polvos originales en verde.

La composición mineralógica de las materias primas fue determinada mediante un análisis de difracción de rayos X (Figura 2.3), en un difractómetro Siemens 400 usando radiación  $\text{CuK}\alpha$  a 30kV y 25mA con un rango angular  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $130^\circ$ , con una velocidad de barrido de  $0.02^\circ$  por segundo. El análisis químico de las materias fue determinado por fluorescencia de rayos X en un equipo ARL modelo ADVANT'XP.

El DRX de la Figura 2.3 se observa que en ángulos bajos existe fase amorfa, el pico intenso a  $25^\circ\text{C}$  es representativo de la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , el segundo pico a  $35.5^\circ$  corresponde a la fase estable  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , al reconocer dos fases dentro de los polvos, se cuantifica las fases presentes y se determina que existen dos fases presentes 70% de fase  $\alpha$ -alúmina y 30% de  $\gamma$ -alúmina. Lo cual indica que de acuerdo al método de conformado y sinterizado estas transformaciones afectan directamente a la evolución de las alúminas de transición que indirectamente disminuyen las propiedades mecánicas. Los resultados de DRX muestra también de forma ambigua el tamaño del cristal para cada fase (Tabla 2.1), donde se observa que el tamaño es menor a 100nm, lo que forma aglomerados suaves dentro del polvo debido a su tamaño tan pequeño (Figura 2.2).

**Tabla 2.1 Cuantificación del tamaño del cristal así como las fases presentes en los polvos secos originales.**

Pico	H(cm)	$\theta$	%H	X	Índices	Fase	Tamaño
1	2	32.5	39.21	5.9	220	$\gamma$	
2	3.2	37.5	62.74	6.7	311	$\gamma$	
3	2.5	40	49.01	7.2	222	$\gamma$	
4	3.4	45	66.66	8.2	400	$\gamma$	
5	5.1	65	100	11.5	440	$\gamma$	35nm
6	4.9	21.5	74.50	4	110	$\alpha$	30nm

## 2.2 Caracterización de polvos de $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La distribución de tamaño de partícula fue determinada utilizando un equipo marca Horiba modelo CAPA 300, basado en el principio de la fotosedimentación en fase líquida, con una velocidad máxima rotacional de 10,000 RPM y capacidad analítica de 0.1 a 20  $\mu\text{m}$ .

El área superficial específica fue determinada por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Este método de análisis se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Generalmente, se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en

equilibrio al punto de ebullición normal ( $\sim 195.8^{\circ}\text{C}$ ) en un intervalo de presiones inferior a 1 atm. Bajo estas condiciones se pueden absorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie. El equipo utilizado para la medición de área superficial fue el BET QUANTASORB Jr.

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica analítica utilizada para determinar la estabilidad térmica de un material, su fracción de componentes volátiles, el comportamiento de la desorción de las moléculas líquidas o gaseosas en un material sólido, para estimar la energía de activación de la desorción (descomposición), vía reacciones químicas durante el proceso de calentamiento en una atmósfera controlada hasta temperaturas altas típicamente de  $1000^{\circ}\text{C}$ . El análisis se lleva a cabo con un alto grado de precisión. El equipo a utilizar para el análisis es un TGA/DSC SETSYS/SETARAM EVOLUTION.

## **2.3 Conformado de los polvos.**

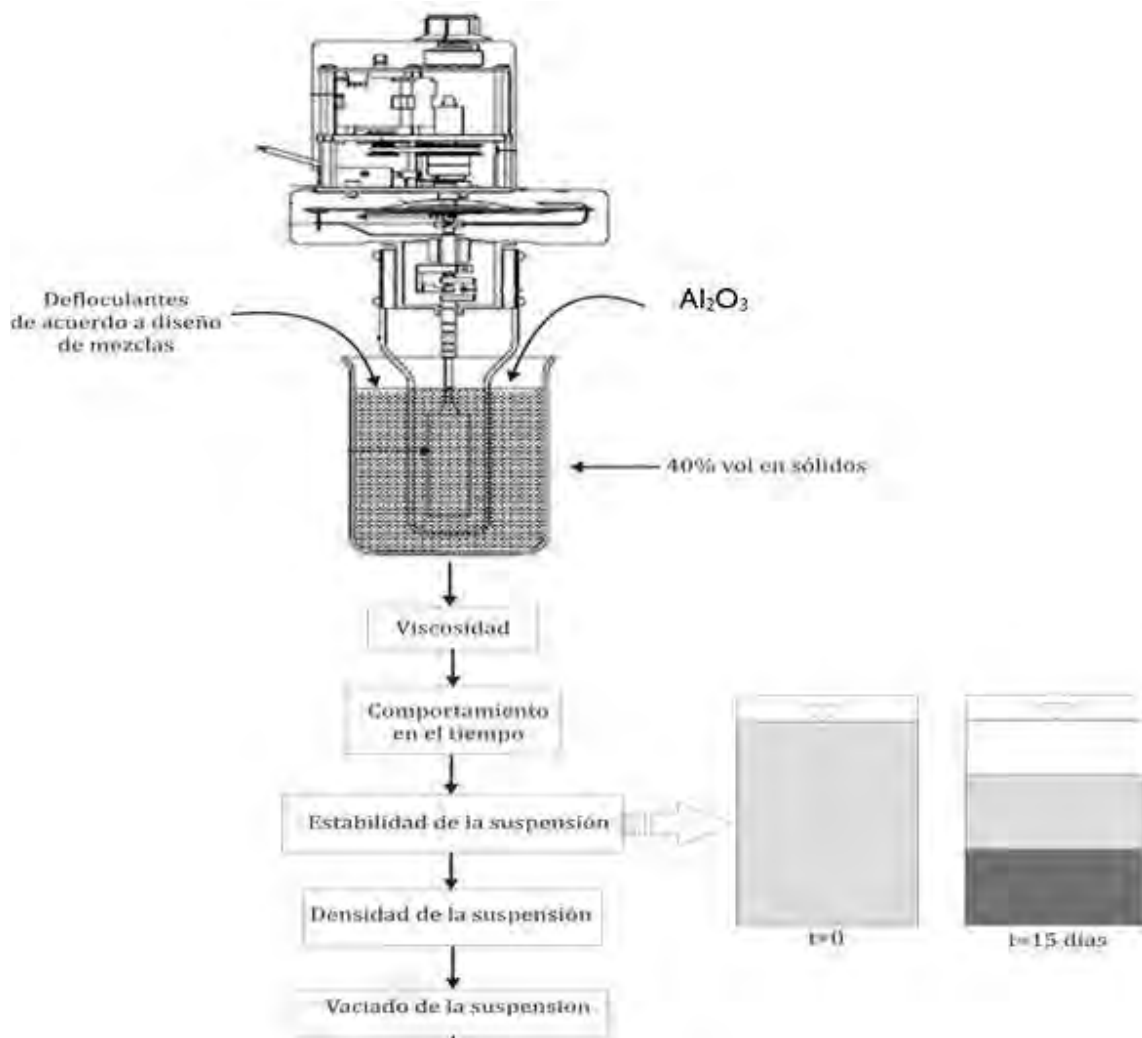
### **2.3.1 Colada por barbotinas.**

Para la colada por barbotina se estudiarán diferentes aditivos para la dispersión de las nanopartículas y se realizaron estudios de reología. Para este estudio la suspensión de los sólidos en el agua es del 40% para el tamaño de grano promedio, y posteriormente se incrementaran el porcentaje de sólidos, haciendo mediciones de viscosidad. La suspensión que presente mayor contenido de sólidos y una menor viscosidad será utilizada para la barbotina. Las suspensiones se preparan con un 70-80% de sólidos utilizando diferentes dispersantes. Posteriormente se prepararon muestras cilíndricas, colando la suspensión en moldes de yeso con dimensiones de 0.8 cm de diámetro, y 0.10 cm de profundidad. Los compactos se secan a temperatura ambiente por 5h y se llevan a un tratamiento de pre-sinterizado en una horno horizontal marca KANTHAL con una atmósfera controlada de aire calentando a  $2.5^{\circ}/\text{min}$  hasta  $600^{\circ}\text{C}$  durante 2h. Finalmente el compacto se sinteriza a temperatura constante de  $1500^{\circ}\text{C}$  variando la velocidad de 25, 20, 10,  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y a velocidad constante de  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  a temperaturas entre  $1500^{\circ}\text{C}$  a  $1200^{\circ}\text{C}$ ; durante el secado, el cuerpo se encoge en una cantidad igual al volumen del líquido que se evapora, y la

interfase líquido-vapor permanece en la superficie exterior del cuerpo. La segunda etapa comienza cuando el cuerpo inicia a endurecer y el líquido se aleja del interior dejando poros llenos de aire cerca de la superficie. A medida que el aire invade los poros, el secado procede sólo por evaporación del líquido, la interfase líquido-vapor produce un gran esfuerzo de tensión superficial que ocasiona la ruptura ó colapsamiento de la red. Provocando una disminución del área superficial específica.

Las mediciones de potencial zeta, fueron realizadas utilizando un equipo Zeta Meter (Zeta Meter Inc.) equipado con un microprocesador unitario. La unidad calcula automáticamente la movilidad electroforética de las partículas y las convierte en el potencial zeta mediante la ecuación de Smoluchowski. Para la preparación de las muestras se agregaron 0.4 g de cada una de las materias en 100 ml de una solución 1% mol de cloruro de sodio agitándose ultrasónicamente durante 5 minutos; posteriormente se tomó una alícuota de cada una de las suspensiones para dejar una concentración de 100 ppm, para después acondicionarlas y ajustar el pH mediante adiciones de ácido clorhídrico y cloruro de sodio y proceder a hacer las mediciones de potencial zeta en función del pH. El voltaje durante la operación del equipo osciló entre 75-150 mV.

Para poder conocer el comportamiento de una barbotina es necesario, saber cómo varia la viscosidad de la barbotina al modificar el gradiente de velocidad, lo que indicará las características pseudoplásticas (la viscosidad disminuye con un gradiente de velocidad creciente) o dilatantes (aumento de la viscosidad con el gradiente de velocidad). La viscosidad fue medida en un equipo Brookfield DVI+ equipado con agujas cilíndricas bajo condiciones isotérmicas a 20°C. La viscosidad aparente se midió a una velocidad de 10 rpm. Para determinar la estabilidad de las barbotinas, las mezclas se dejan reposar durante 15 días con diferentes adiciones de defloculantes, para enseguida medir el sedimento de polvo en milímetros, como se observa en la Figura 2.4. Una vez determinada la viscosidad absoluta de cada mezcla, se procede a hacer conformados para cada mezcla, con la finalidad de determinar las densidades y hacer un análisis del efecto de mezclas de defloculantes en las propiedades del material y así determinar la mejor mezcla de defloculantes.



**Figura 2.4** Esquema para determinar las propiedades reológicas de la suspensión.

### 2.3.2 Formados de compacto por prensado.

Para el prensado de los polvos en seco se usa una prensa axial, Marca POWEBER a 400MPa. Se forman probetas cilíndricas de 8mm de diámetro y las probetas en verde obtenidas serán caracterizadas y evaluadas por las distintas técnicas.

Para fabricar los compactos mediante prensado isostático se utilizaron dos prensas, la anterior mencionada, para fabricar un compacto a una presión baja a 150 MPa, con la finalidad de obtener una resistencia mecánica en verde y someterlo a la presión isostática la cual se realizó en una prensa AVURE de canasta movible, usando aceite frío en su interior a una presión de 250 MPa. Para garantizar la uniformidad de la presión se utilizó un tiempo

de estancia de 5 minutos a la presión final ejercida. La densidad final en verde obtenida para estos compactos fue en el rango de 0.48-0.50, la cual es superior a los anteriores métodos y la reproducibilidad es mejor.

Para observar las fases obtenidas por los distintos métodos, se utilizará el equipo de difracción de rayos X (DRX). Esta técnica está basada en las propiedades de difracción que presentan los materiales cristalinos, cuando se les hace incidir un haz de rayos X y en que cada sustancia analizada produce un patrón de difracción característico. La difracción de rayos X es la técnica más utilizada para identificación de fases presentes en un material cristalino. Las probetas, son analizadas en un equipo SIEMENS modelo D 5000, con tubo de cobre, filtro de níquel, a 30kv, para identificar las fases formadas durante la calcinación, se utilizó el software DIFRACT/AF, las muestras se barrieron en un rango de  $2\theta$  de 10 a  $130^\circ$  a una velocidad de 0.6 grados por minuto. Para la morfología y tamaño de partícula será utiliza el microscopio electrónico de barrido MEB. El estudio de la microestructura de cada uno de las probetas se llevara a cabo en un microscopio electrónico de Barrido marca JEOL modelo 6400. Las probetas son adheridas a un portaobjetos de cobre con pintura de plata, para después colocarlos en el porta muestras del microscopio. Posteriormente, los polvos se metalizaron con oro en una cámara de vacío EDWARDS con voltaje entre electrodos de 1500 volts para hacerlos conductores.

## **2.4 Métodos de sinterización.**

Unas vez analizadas y evaluadas las probetas por ambos métodos de conformación se sinterizaron por las diferentes vías establecidas en el diagrama de flujo.

### **2.4.1 Método convencional.**

Para este método se utilizó un dilatómetro marca SETSYS/SETARAM TMA92 con la ruta isotérmica ( $1500^\circ\text{C}$  a 5, 10, 20 y  $25^\circ\text{C}/\text{min}$ ) y para efectos de densificación y estudios de la evolución de las alúminas de transición, la ruta no-isotérmica ( $25^\circ\text{C}/\text{min}$  a 1200, 1300, 1400 y  $1500^\circ\text{C}$ ), este paso marca los términos del inicio del sinterizado por lo cual los

análisis de dilatometría se realizan con el fin de empezar a obtener los datos de la cinética del sinterizado, variando la velocidad de calentamiento así como la temperatura.



**Figura 2.5 Diagrama esquemático del equipo dilatómetro vertical.**

La sinterización se llevó a cabo en el dilatómetro vertical, que se muestra en la Figura 2.5. El dilatómetro consta de un soporte de alúmina en el que se coloca la muestra y una barra de aluminio inferior cuyo extremo está en contacto con la parte superior de la muestra y el extremo superior se encuentra en la parte fría del dilatómetro, donde su desplazamiento se mide. El calentamiento del horno es proporcionado por una resistencia eléctrica del grafito. La cámara en la que se encuentra la resistencia está bajo una atmósfera de argón para evitar la oxidación. La cámara que contiene la muestra es separada de la cámara de resistencias, que permite la sinterización en un ambiente diferente. Por último, el dilatómetro contiene un sistema de control de gas, a través del cual se puede seleccionar el tipo de gas y ajustar la velocidad del flujo de gas.

En la Tabla 2.2 se muestran las condiciones finales de las probetas que se sometieron al proceso de sinterización en el equipo mostrado en la Figura 2.4, estos valores demuestran que la sinterización afecta a las dimensiones de forma proporcional, la densidad relativa aumenta conforme aumenta la temperatura, ya que cada una de las muestras fueron sometidas a ciclos de calentamiento similares, es decir velocidad de calentamiento  $25^{\circ}\text{C}$  en

todas las muestra, tiempo de permanencia 1 hora. Las temperaturas de las muestras de la 1 a la 4 fueron cambiando de 1200°C A 1500°C, respectivamente.

**Tabla 2.2 Dimensiones finales de las probetas cilíndricas obtenidas por prensado uniaxial.**

Dimensiones Muestras	H <sub>f</sub> (μm)	D <sub>f</sub> (μm)	m <sub>f</sub>	D <sub>f</sub>
1	7730	7190	0.73	0.587
2	7100	6330	0.70	0.890
3	6470	6250	0.70	0.890
4	6500	6150	0.72	0.989
5				

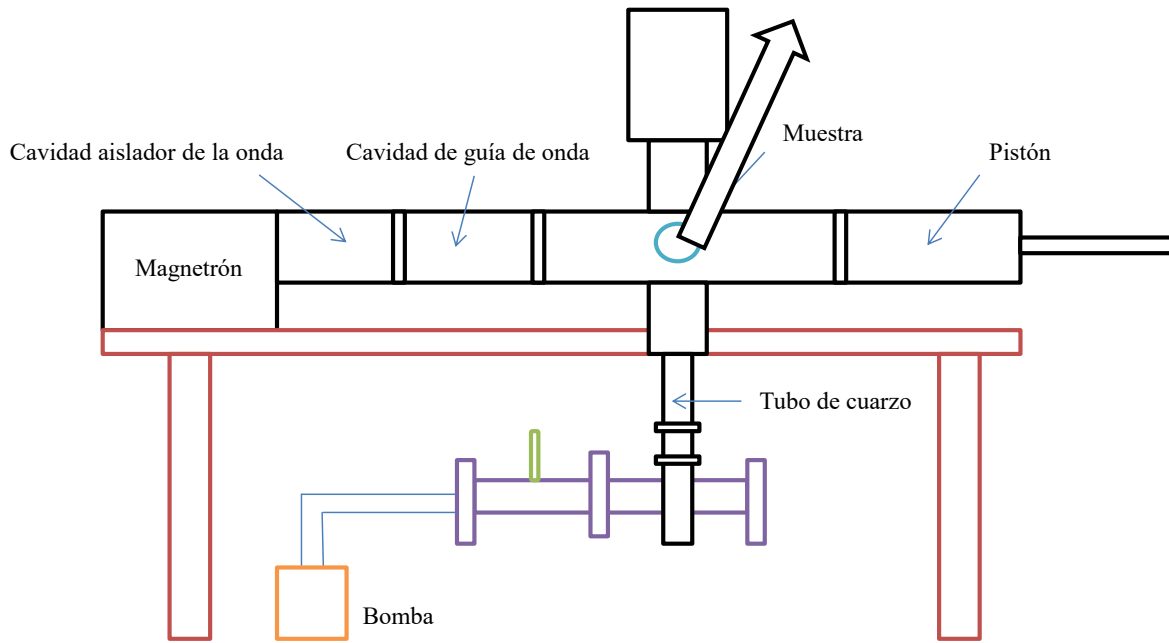
#### 2.4.2 Método de microondas.

Para hacer un estudio comparativo de la densificación así como el tamaño de grano entre la ruta de calentamiento establecida por el método convencional, se hizo el calentamiento por microondas (25°C/min a 1500°C). Sin embargo, como este método es característico por presentar velocidades altas y tiempos de residencias cortos, se utilizó una ruta alternativa de calentamiento isotérmico es decir a 100°C/min de 1200°C a 1500°C y a 200°C/min. En el proceso por microondas la producción de ondas electromagnéticas a la frecuencia de 2.45GHz, es suministrado por un generador de alta tensión asociado a un magnetrón. El generador de microondas GMP 20KSM de marca SAIREM proporciona una señal de salida de 0-2Kw por paso a 10W. La alimentación 220/240 50/60Hz está separada de la cabeza del microondas y consiste: a) De una alimentación de conmutación de la alta tensión. b) De un conjunto de mando y control para el ajuste de la alta tensión en función de la alta presión de salida del suministro del filamento, del control de los parámetros de seguridad. c) Un conjunto de mando y control para el ajuste de la alta tensión en función de la potencia de salida de la alimentación del filamento. El equipo de microondas consta de: a) alimentación, b) magnetrón, c) cavidad de guía de las ondas, d) de la cavidad para la muestra, d) pistón, mostrados en el diagrama de la Figura 2.6.

La cabeza del microondas consiste:

- a) De un magnetrón y la transición del magnetrón/guía de ondas (WR340).
- b) El filamento.
- c) El sistema de refrigeración.
- d) El aislante



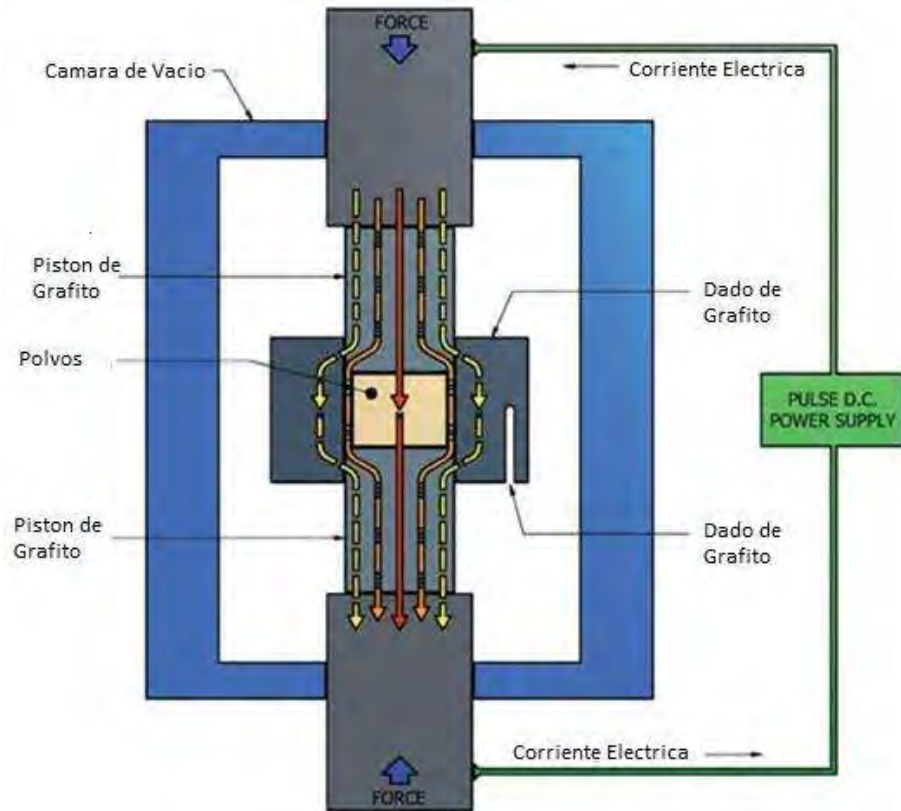


**Figura 2.6** Diagrama esquemático del equipo de Microondas.

La transformación de una onda electromagnética, a partir de una corriente eléctrica generada a través del magnetrón, está en función de un filamento radiante llamado antena, que se encuentra conectada a una clavija de salida, que es el paso entre el magnetrón y la guía de onda, las dimensiones de la clavija están especificadas por el constructor: La orientación de la antena en la clavija determina el tipo de onda transmitida a la guía de onda. Por último, la onda electromagnética se ajusta a la potencia del generador y se dispone a la salida de la guía de onda para la transición.

### **2.4.3 Método de calentamiento por Spark Plasma Sintering (SPS).**

Los beneficios de esta alternativa se han mencionado en el capítulo anterior, en esta técnica pasan de manera simultánea una corriente eléctrica que provee de calor, al mismo tiempo que compacta a la muestra ejerciendo presión entre unos dados de grafito dentro de una cámara de vacío. La ruta de calentamiento de esta técnica es calentar a 100°C/min con temperaturas desde 1200 hasta 1500°C y con un tiempo de residencia de 5 minutos. Para la velocidad más alta (200°C/min) solo se calentará a 1200°C y 1500°C sobre cada tipo de conformado y una presión de 50KN El diagrama del SPS se presenta en la Figura 2.7.



**Figura 2.7** Diagrama de funcionamiento del sinterizado por plasma (SPS).



## ***CAPÍTULO 3***

# ***ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.***

- Dilatometría isotérmica.
- Dilatometría no-isotérmica.
- Alúminas de transición in situ.
- Sinterizado por microondas.
- Sinterizado por SPS.
- Alúminas transparentes por SPS.



### 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

En este capítulo se integran todos los resultados del desarrollo experimental, el cual se secciona en tres partes principalmente: el sinterizado convencional (CV) desarrollado a través del estudio de las dilatometrías para el proceso isotérmico y no-isotérmico. Posteriormente se presenta el sinterizado por microondas (MW); para finalmente terminar con el sinterizado por chispa de plasma (SPS) para cada uno de los conformados en frío (PA, PI, CB).

#### 3.1. Resultados de dilatometría isotérmica.

En la Figura 3.1, se puede observar que la temperatura a la cual inicia la sinterización de los polvos es a  $1125^{\circ}\text{C}$ , representada por un cambio abrupto en la deformación, así mismo se observa un cambio de fase aproximadamente a  $1250^{\circ}\text{C}$  lo cual implica una pequeña contracción debido al cambio de volumen, generado por el cambio de fase (de  $\gamma$  a  $\alpha$ ). La deformación debida a la sinterización continúa hasta llegar a la temperatura de  $1500^{\circ}\text{C}$ . A partir de cinco minutos de residencia a la temperatura de sinterizado, la deformación se vuelve casi nula durante el resto del periodo del sinterizado, lo que indica que la mayor densificación de la muestra se lleva a cabo durante el periodo de calentamiento entre la temperatura inicial del sinterizado ( $1125^{\circ}\text{C}$ ) y la temperatura de sinterización ( $1500^{\circ}\text{C}$ ).

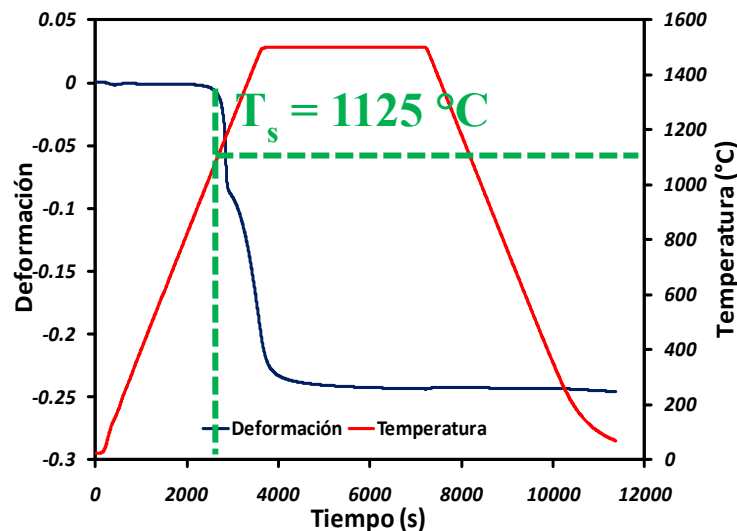


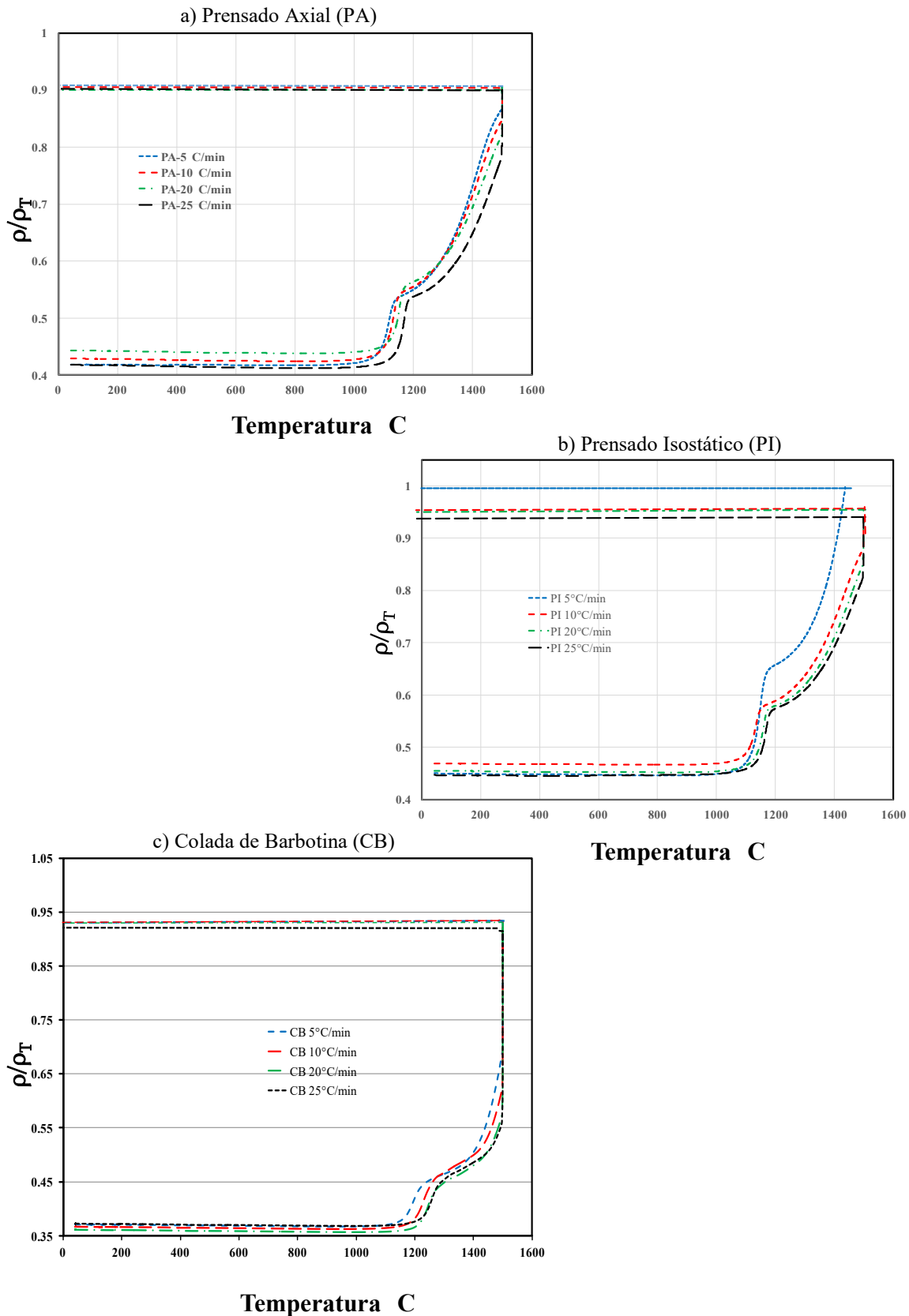
Figura 3.1 Curva de deformación y temperatura en función del tiempo de sinterizado de nanopulvos de alúmina a  $1500^{\circ}\text{C}$ .

Considerando los resultados de la Figura 3.1, se estiman las condiciones de temperatura a trabajar con los tres diferentes conformados en verde, denominados como: a) Colada de Barbotinas (CB), b) Prensado Axial (PA), c) y el prensado Isostático (PI). El rango de trabajo es  $1500^{\circ}\text{C}$  con una velocidad de calentamiento que será variada de acuerdo al análisis estructural de 25, 20, 10 y  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y con un tiempo de residencia de una hora. Posteriormente, se realizaron ensayos de dilatometría variando la temperatura de sinterización de  $1200^{\circ}\text{C}$  a  $1500^{\circ}\text{C}$  con el mismo tiempo de residencia, con la velocidad máxima de calentamiento  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . En las gráficas de la Figura 3.2, se muestra la contracción debido a la deformación, producto del cambio de fase alrededor de  $1250^{\circ}\text{C}$ . Este comportamiento se observa en los resultados para los diferentes conformados en frío. La curva continúa a la velocidad de calentamiento  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  a  $1500^{\circ}\text{C}$ . Los resultados de analizan en términos de la deformación, densificación y cambio de fase, en función del tiempo y temperatura de sinterización, para el caso del material conformado en verde por los tres métodos empleados PA, PI y CB. La densidad en los primeros  $1000^{\circ}\text{C}$  es uniforme, es decir, no se registra en este rango ningún cambio aparente para los tres conformados. Si continuamos observando las gráficas después de la contracción la densidad tiene un crecimiento exponencial hasta llegar a la temperatura de sinterización, donde se observa que la densidad relativa tiene un efecto directo con el conformado en frío. Es decir de acuerdo al conformado, la densidad aumenta o disminuye, por ejemplo para los conformados por PA se reporta la densidad más baja cuando calentamos a  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta  $1500^{\circ}\text{C}$  0.9517, para PI se observa una densidad mayor 0.9683 y para CB se encuentra una densidad de 0.9712. Esto indica que la muestra de PA sinterizó en un 95% dando lugar a un 5% de porosidad. Mientras que para el caso de PI mantiene una porosidad del 4% y para CB del 3%. Por otro lado los resultados de esta Figura 3.2, que están en función de la velocidad de calentamiento de sinterización, se observa que conforme disminuye la velocidad, la densidad relativa disminuye. Esto se debe a que tiene mayor tiempo en exposición la muestra en el calor por convección y por lo tanto siendo la velocidad más baja  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  permite que los fenómenos de difusión se den más lentamente que a una velocidad de  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Cabe mencionar que a pesar de que el comportamiento es similar durante la densificación los conformados por CB densifican más que los conformados por PA y PI esto se debe a que la densidad relativa inicial es de alrededor de 0.35 y alcanza una

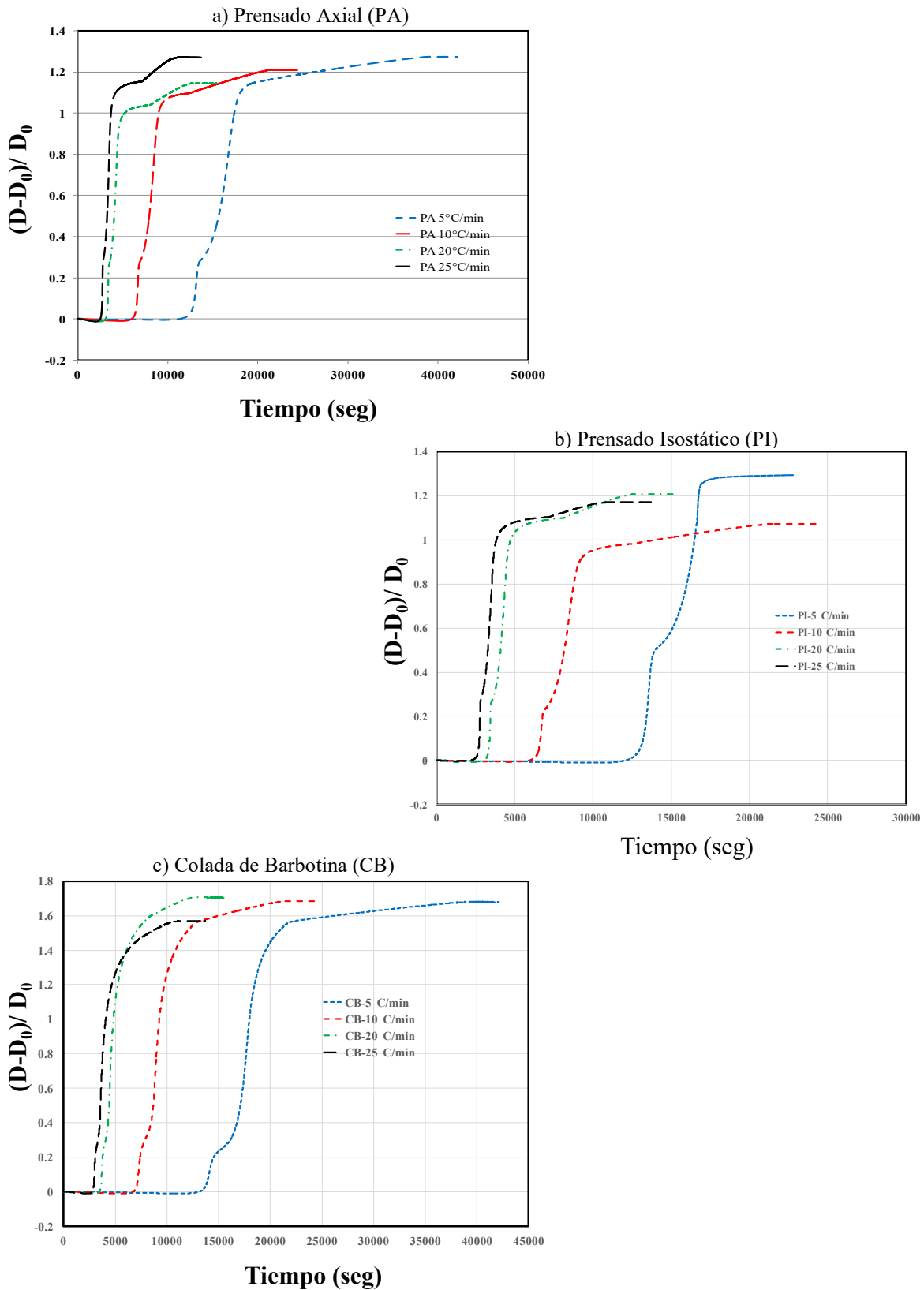
densidad de  $\pm 0.95$  densificando hasta un 60%, siendo un 10% mayor que para los conformados por prensado. Estos resultados exigen un mayor análisis sobre la velocidad de densificación así como su comportamiento en la densificación, para los cuales es necesario analizar los resultados en gráficas, que permitan un mejor entendimiento del fenómeno del crecimiento de grano con respecto a la densidad.

En la Figura 3.3, se presenta el efecto de la densificación con respecto al tiempo. En primera instancia los conformados por prensa (prensado axial PA, prensado isostático PI) muestran un comportamiento distinto a la velocidad más alta ( $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), comparado con las velocidades inferiores de 20, 10,  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Es decir, en los primeros 30 minutos todas las curvas presentan un comportamiento lineal, sin embargo, de acuerdo a la velocidad de calentamiento este parámetro cambia. Lo que significa que para la velocidad de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (curva azul) se observa que la exposición de la muestra al calor, provoca que el cambio de fase se retarde; es decir este se lleva a cabo en lapso de 3 horas, caso diferente para la velocidad de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (curva roja) este cambio se da en un tiempo de 2 horas y conforme aumenta la velocidad ( $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) esta transformación se presenta en un menor tiempo (1 hora), particularmente para la gráfica calentada a  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (curva verde) observando el cambio de fase, después del tiempo de residencia, durante el enfriamiento la curva presenta una flexión indicando el cambio del coeficiente de expansión debido al cambio de fase.

Los compactos conformados por CB, registran un comportamiento similar, donde a la temperatura de sinterización cada velocidad registra un retraso en el cambio de fase. Cabe mencionar que la diferencia del empaquetamiento se presenta nuevamente a la velocidad más alta, al comparar las curvas de la velocidad de calentamiento  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (curvas negras) después del tiempo de residencia durante el enfriamiento, los conformados por prensado (PA/PI) presentan una máxima en la continuidad de la curva, dando una caída en la pendiente, provocando que el conformado tenga un impacto sobre la densificación.



**Figura 3.2** Evolución de la densificación durante el sinterizado de nano polvos de alúmina en función de la temperatura para los compactos conformados por prensa a) PA b) PI c) CB.



**Figura 3.3** Curvas de la densificación con respecto al tiempo de calentamiento para las diferentes velocidades en cada tipo de conformado en verde.



La Figura 3.4 describe el desarrollo de la velocidad de densificación, en función del cambio de la densificación del compuesto. En las gráficas de la Figura 3.4 se pueden observar dos máximos en el comportamiento durante la densificación; el primero (Pico 1) relaciona la velocidad de calentamiento que se presume corresponde al cambio de fase, por el rápido encogimiento debido al cambio de volumen. El segundo pico se presenta inmediatamente después de llegar al cambio de fase donde la velocidad de densificación disminuye detectado por el pico 2, representando la baja densificación de la  $\alpha$ -alúmina al terminar el ciclo de calentamiento. Por lo que se puede decir que durante el cambio de fase el ángulo diedro se cierra, en los límites de grano, después de ese punto continúa densificando en menor medida (10%) gracias a otros medios como es la difusión por volumen. Para el caso de PA y PI. la velocidad de densificación aumenta a un máximo de 20%, después de eso la velocidad empieza a disminuir de forma exponencial abrupta hasta que llega el cambio de fase, en un punto del 30% de densidad, y, se vuelve a aumentar la velocidad de densificación, Figuras 3.4a y 3.4b.

Si se comparan todas las curvas, éstas llegan a un máximo y después bajan. Es decir la curva negra correspondiente a 25°C/min aumenta hasta un 80-95% de densificación, y después empieza disminuir de manera exponencial abrupta, esto implica que la densificación después de este punto es prácticamente nula. En la Figura 3.4c se observa el comportamiento para los conformados por CB, donde se nota los dos máximos, donde en el primero aumenta la velocidad de densificación por el cambio de fase, y el segundo siendo la continuación de la densificación en menor medida. Sin embargo al observar con detalle el efecto de la temperatura durante la sinterización para estos conformados después de llegar a su máxima velocidad de densificación, todas las curvas bajan para formar una prominencia nuevamente indicando un cambio de fase adicional que detiene la densificación hasta el punto donde comienza nuevamente a subir, denotando que la transición de alúminas es diferente para cada compacto.

De acuerdo a los resultados obtenidos, por las curvas de dilatometría, se notó una contracción debido al cambio de volumen a la temperatura entre 1100-1200°C, la cual se atribuyó a un cambio de fase (Figura 3.1). Este cambio de fase, indica necesariamente realizar un estudio nuevo en los parámetros de la ruta de sinterización, así como reconocer

la cantidad de fase  $\gamma$  presente en los polvos para estipular correctamente estos parámetros y comprender mejor este proceso.

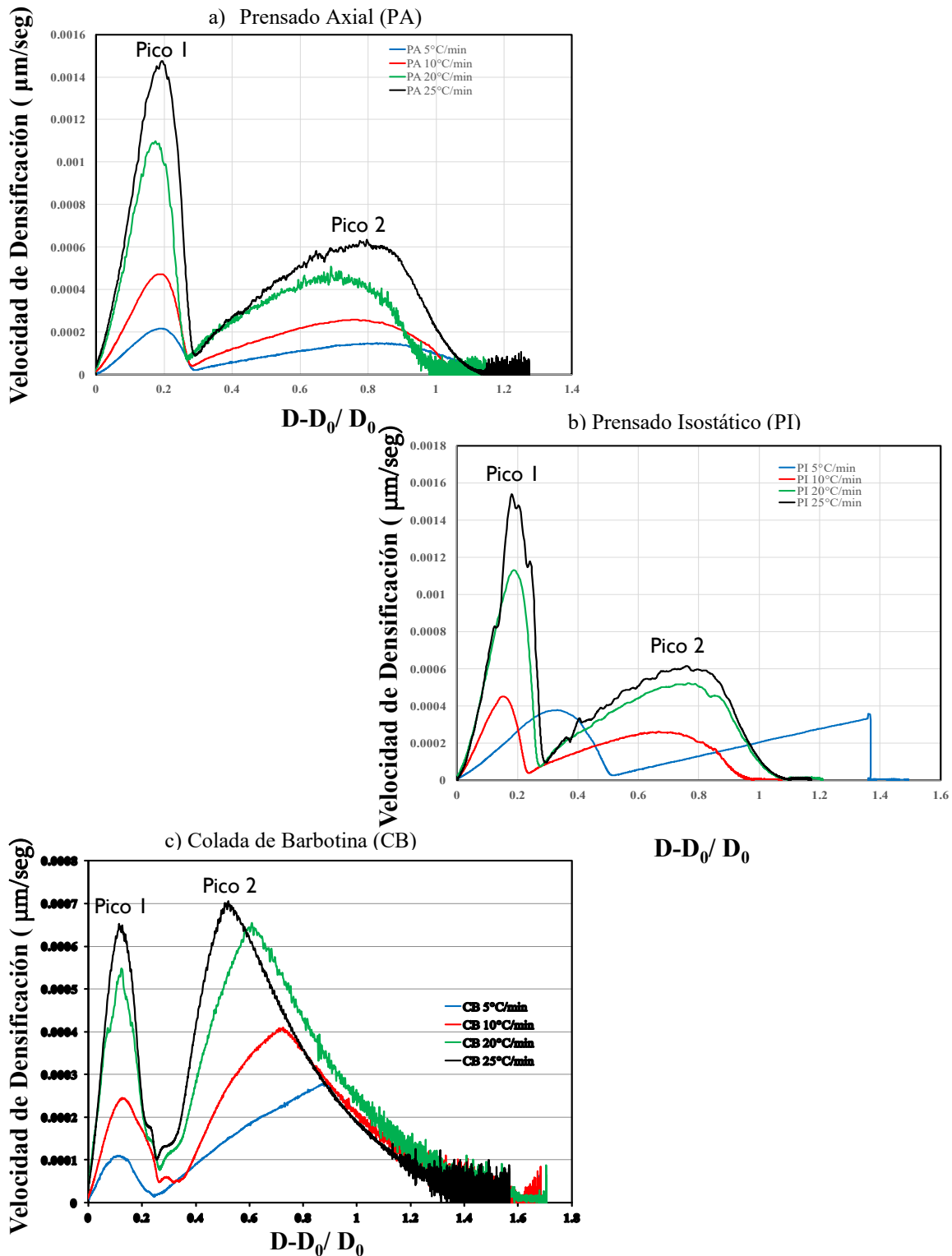
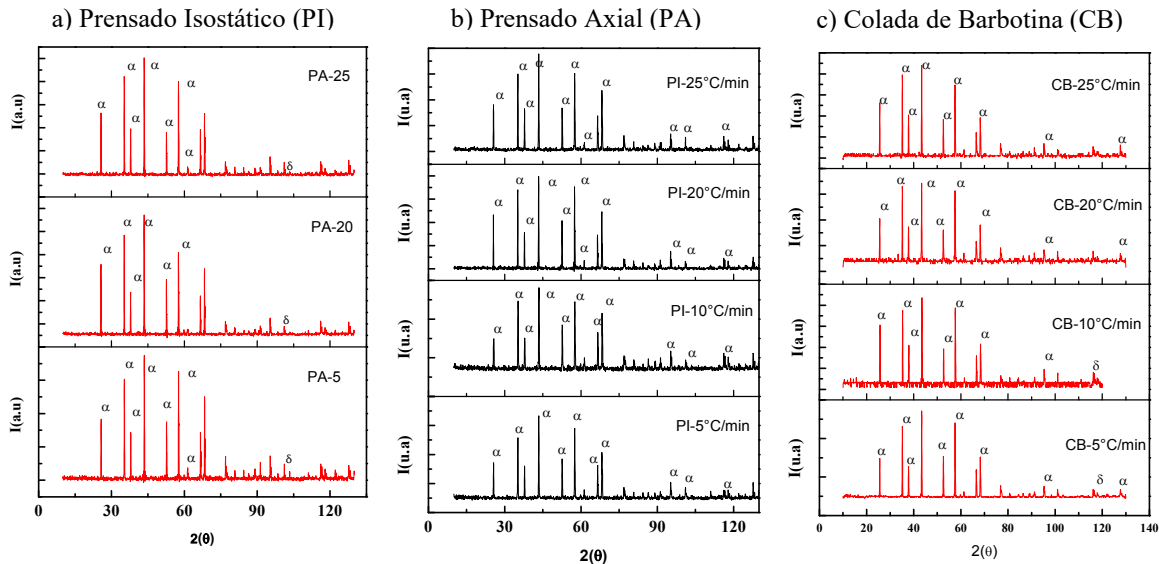


Figura 3.4 Curva del efecto de la densidad contra la velocidad de densificación de las probetas sometidas a las diferentes temperaturas de calentamiento.

Al tener dos fases presentes en los polvos originales cambia el mecanismo y la velocidad de densificado por lo que es importante conocer su efecto, en el sinterizado de los polvos. Es necesario realizar un análisis cuantitativo y cualitativo de las fases presentes, ya que originalmente se contemplaba una sola fase. La dilatometría isotérmica nos muestra que a la velocidad de calentamiento menor ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), se obtuvo la mayor densidad relativa, esta es otra consideración de la cual partimos para ver el efecto ya mencionado de los diferentes conformados.

### 3.1.2 Resultado de Difracción de Rayos X (DRX).

Con el propósito de determinar el efecto de la velocidad de calentamiento sobre la evolución, cambio de fase, y tamaño de la cristalita se utilizó la técnica de DRX. Se calculó el porcentaje de fases presentes, además de la  $\alpha$ -alúmina sobre cada compacto, sinterizado por medio convencional para los diferentes conformados en verde. Las muestras corrieron a las mismas condiciones y se analizaron para cada velocidad, los resultados se presentan en la Figura 3.5.



**Figura 3.5 DRX de las muestras sinterizadas a diferentes velocidades de calentamiento, para los conformados en verde por a) PA, b) PI y c) CB. (Ver ampliación Anexo A)**

Como se puede observar en la Figura 3a, los compactos conformados por PA a las diferentes velocidades de calentamiento muestran los picos principales de la  $\alpha$ -alúmina ( $35.5^{\circ}$  y  $45^{\circ}$ ), sin embargo, al comparar cada velocidad podemos notar que cambia la

intensidad de los picos principales. Esto nos indica que el cambio en el tamaño de la cristalita se ve afectado por la velocidad de calentamiento, es decir a menor velocidad mayor crecimiento de cristal. Si comparamos la velocidad de 5°C/min para conformados PA y PI Figuras 3a y 3b, respectivamente, se denota claramente, que el pico a 45° en PA es de mayor intensidad que el conformado por PI, es decir para PI el crecimiento es menor. Sin embargo, a ángulos altos > 90° existe la presencia de la fase  $\delta$  para PA y mientras que para PI no se encuentra ese pico. En los compactos de CB (Figura 3.5c) en ángulos bajos (10-25°) se detecta una zona amorfa, presente también en los compactos PA, asociado a la formación de la pseudoboehmita. La transformación total de las fases  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se detecta en el pico a 61° y en el rango de 84°- 90°, donde en colada por barbotina se llevan a cabo la transformación casi por completo la fase estable  $\alpha$ -alúmina, sin embargo, estos picos están ausentes en los conformados por prensado, denotando una transformación incompleta.

La posición del aluminio en la estructura final sobre la fase estable, solo cambia de posición dentro de la estructura, sin embargo, el oxígeno permanece en su posición por lo que las distancias interplanares de los picos principales solo sufren un pequeño desfase. Esto puede estar asociado a que la estructura no se deforma en su interior significativamente de un empaquetamiento a otro, pero cabe mencionar, que la evolución de las alúminas de transición es mayor en CB que para los conformados por prensado. La Tabla 3.1. presenta los resultados de las distancias interplanares de los picos mostradas en la Figura 3.1 para las muestras conformadas en verde por CB y por prensado PA. Las intensidades de los picos confirman el tamaño nanométrico de las partículas para las diferentes muestras. La intensidad del pico mayor alto a un ángulo de 43° corresponde al plano [1,1,3], el cual disminuye su intensidad para las muestras PA. Para las muestras de CB se encuentran cristales del tamaño entre 60-80nm calculadas por FWHM. Caso contrario para PA (70-95nm) para el pico que se encuentra a 61.38° se asemeja a la transformación de la fase  $\delta$  teniendo una estructura trigonal, para el ángulo de 80.57° la fase cambia a  $\theta$  con una estructura monoclinica. En el caso del pico a 68.28° presente en las dos muestras, corresponde al pico fuerte es el característico de la alfa alúmina con estructura romboédrica.

**Tabla 3.1 Distancias interplanares de los diferentes compactos analizados (CPDS 1028).**

Pico	2 $\theta$	d (CB)	d (PA)	[h,K,l] CB	[h,k,l] PA
1	22.7	25.58	25.36	1,0,-2	1,0,-2
2	32.3	34.75	32.27	1,0,4	NE*
3	35.5	37.91	37.87	1,1,0	1,1,0
4	43.5	43.06	43.30	1,1,3	1,1,3
5	52.7	52.51	52.20	2,0,-4	NE*
6	56.8	57.66	57.62	1,1,6	1,1,6
7	60	61.38	NE	1,0,-8	NE*
8	63.4	66.83	66.51	2,1,4	2,1,4
9	65.6	68.28	68.51	3,0,0	3,0,0
10	78	76.85	77.39	1,0,10	1,1,9
11	96.4	80.57	NE	2,2,0	NE*

\*NE=No Existe

### 3.1.3 Resultados de DSC.

Los análisis de DSC se realizaron debido a que la velocidad de calentamiento, utilizada inicialmente (25m/s), no favorecía a la difusión de los cristales  $\alpha$ , por lo que es necesario interactuar con velocidades más bajas. Los resultados correspondientes al flujo de calor en función de la temperatura obtenidos en el estudio de DSC para los polvos conformados en verde por los distintos métodos, se presentan en la Figura 3.6 para las distintas velocidades de calentamiento estudiadas. Las curvas de flujo de calor que se presentan para los diferentes conformados (PA, PI, CB) presentan un pico endotérmico entre los 1100°C y 1200°C. Esto es originado por el cambio de fase de  $\gamma$  a  $\alpha$ -alúmina. Si nos detenemos a observar el pico endotérmico se ve desplazado de acuerdo a la velocidad de calentamiento, es decir, para las velocidades más rápidas (20°C/min y 30°C/min) y para los conformados por prensa se dan a la misma temperatura, mientras que para el conformado por CB a estas velocidades, el pico pierde definición. Esto responde a que los cristales de la alúmina  $\gamma$  a bajas velocidades (10°C/min) favorece a la formación de las colonias, es decir, a la aglomeración de los cristales de la misma especie, donde la fusión entre los mismos da lugar al reacomodo de los átomos de oxígeno para generar la fase  $\alpha$ .

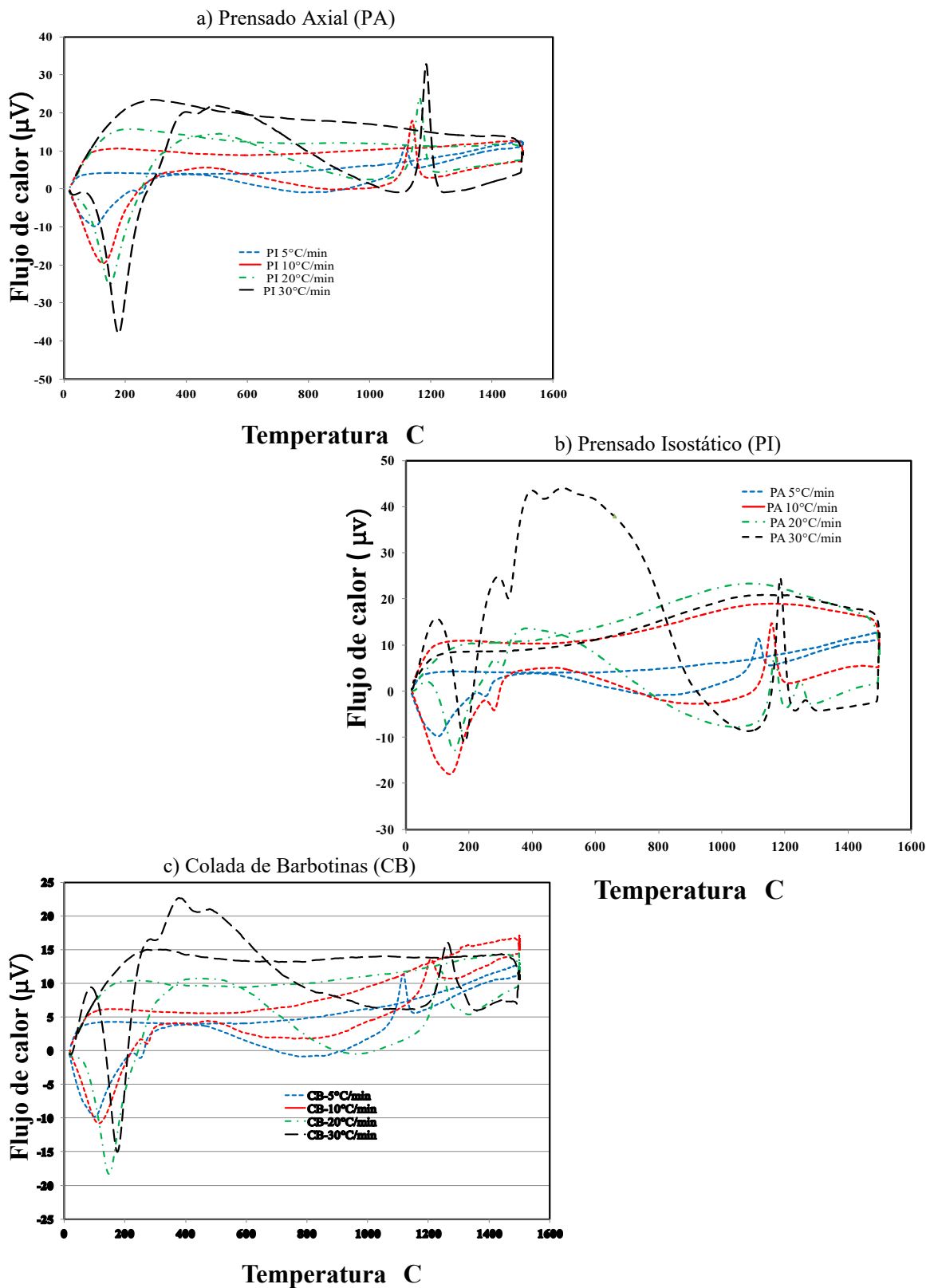
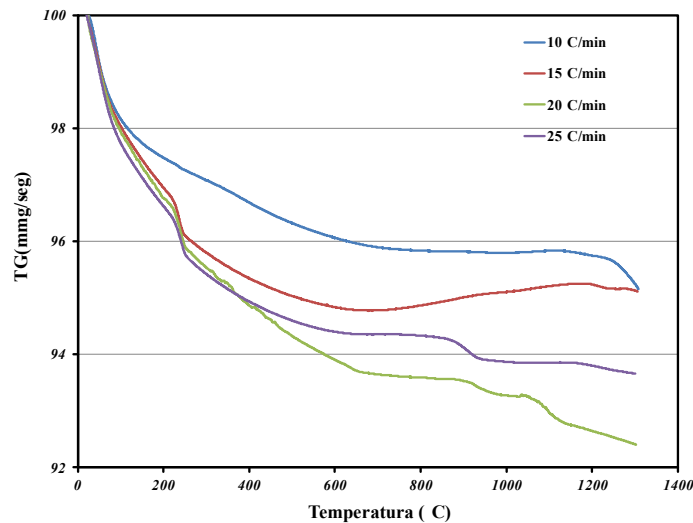
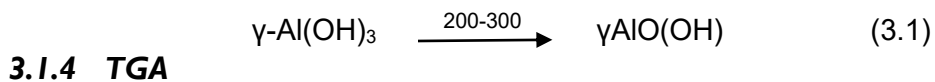


Figura 3.6 Análisis Térmico Diferencial (TGA) para los polvos de alúmina preformados por a) PI, b) PA y c) CB para las distintas velocidades de calentamiento.

Un punto importante se observa en la velocidad de 10°C/min, ya que, el inicio del calentamiento muestra un comportamiento distinto, debido a que no se presenta contracción que muestran las demás curvas, y esto se explica porque no se genera una pérdida del Al(OH). Sin embargo, la transformación de fase se lleva a cabo independiente de la velocidad. La contracción presente entre las temperaturas de 200°C-300°C en las curvas de pérdida de peso en función de la temperatura de los polvos originales calentados a las distintas velocidades de calentamiento y mostradas en la Figura 3.7 indica la pérdida de peso debido a la deshidratación del hidróxido en la fase  $\gamma$  (boehmita). Esta pérdida de peso está asociada únicamente a la remoción de agua durante la formación de la fase oxidada y puede emplearse para calcular el tipo de hidróxido de aluminio inicial. El primero de estos picos endotérmicos se asocia a la reacción de la ecuación 3.1.



**Figura 3.7 Análisis de pérdida de peso TGA para los polvos originales a diferentes velocidades de calentamiento.**

Se puede determinar que existen fases de alúmina y se encontró una transformación durante el sinterizado, sin embargo, no hay una transformación a la fase alfa, por el contrario parece haber una fase vítrea que podría influir en el proceso de sinterizado, es decir, en la densificación de los compactos y por ende en la evolución del tamaño de grano, que es lo que nos interesa en este trabajo. Para los compactos CB, la deshidratación del trióxido de

aluminio, se observa claramente en el estudio por TGA y DSC ya que la transición de estas fases se denota por el gran pico exotérmico que se presenta en el rango de 400 – 600°C, correspondientes a la descomposición por deshidratación del mismo ( $\text{Al}(\text{OH})_3 - \text{AlOOH} - \gamma\text{Al}_2\text{O}_3 - \delta\text{Al}_2\text{O}_3 - \theta\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Para los conformados PA la transformación de  $\gamma$ - $\alpha$  sucede a temperaturas más bajas que en las muestras CB. Sin embargo, para las muestras PA después de los 1200°C existe un tercer pico exotérmico que se asemeja a la redistribución de la fase secundaria  $\theta'$ , es decir, los cristales de  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  que no transformaron por completo a la fase estable, siguen acomodándose para terminar de germinar en la matriz de la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , aún después del enfriamiento. La fase metaestable inicial para los diferentes compactos (PA y CB) es la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  donde los sitios intersticiales son ocupados, de acuerdo a una disposición ordenada o parcialmente ordenada de los cationes de  $\text{Al}^{3+}$ . La estructura inicial se considera una espinela inversa, conforme se va calentando, esta estructura sufre los cambios de una romboédrica hasta una hexagonal. Para la fase alfa la estructura colapsa dando lugar a las diferentes porosidades características de la estructura vermicular, la Tabla 3.2 resume las transformaciones presentadas en las distintos campos en los cambios de temperatura.

**Tabla 3.2 Transformaciones de fase para las alúminas de transición de acuerdo a la temperatura de calentamiento y su análisis por DRX.**

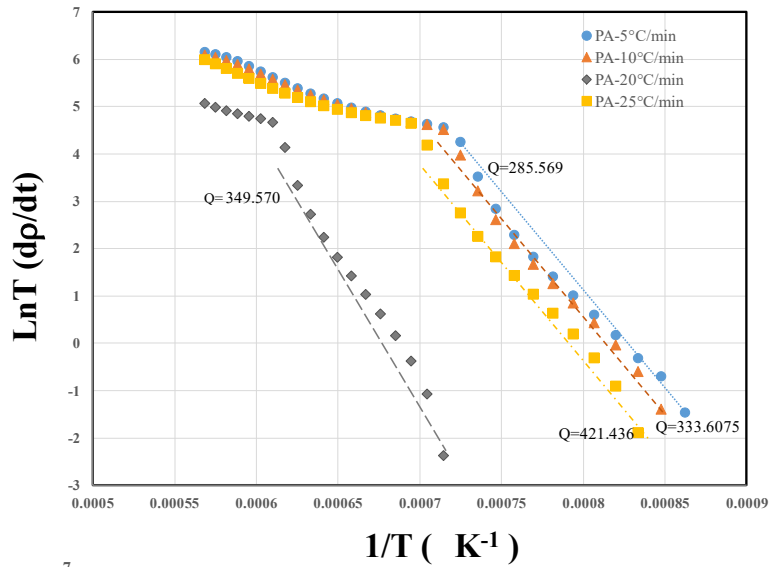
Muestra	Temperatura						
	200	400	600	800	1000	1200	1300
CB	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3 + \gamma$	$\gamma + \delta$	$\delta + \theta$	$\delta + \theta + \alpha$	$\theta + \alpha$	$\alpha$
PA	$\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{OH})_3 + \gamma$	$\gamma + \theta$	$\theta + \alpha$	$\theta + \alpha$	$\alpha$	$\alpha$
PI	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3 + \gamma$	$\gamma + \theta$	$\theta + \alpha$	$\theta + \alpha$	$\alpha$	$\alpha$

### 3.1.5 Cálculo de la energía de activación.

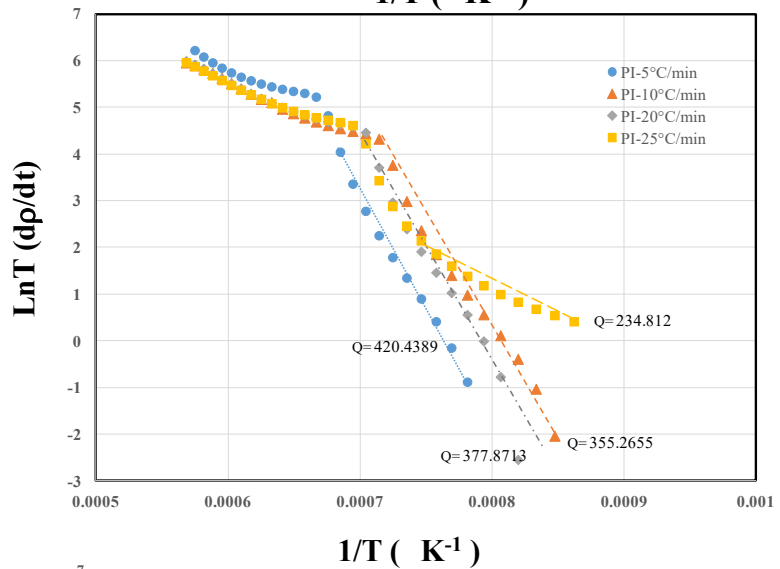
Para comprender la evaluación de la energía de activación es necesario hacer mención a los resultados de dilatometría, mostrados en la Figura 3.1, usando las curvas de deformación con respecto al tiempo y temperatura. Podemos observar, en la Figura 3.1, que cuando inicia el calentamiento, la muestra no presenta cambios importantes en la deformación, la línea de la deformación se mueve casi horizontalmente y alrededor de 1100°C, se observa una contracción rápida de las muestras, la cual indica que inicia el sinterizado alrededor de 1200°C se observa una leve contracción que nos indica el cambio de fase. La velocidad de contracción aumenta gradualmente conforme aumentan la temperatura como se puede ver en las isoterms.



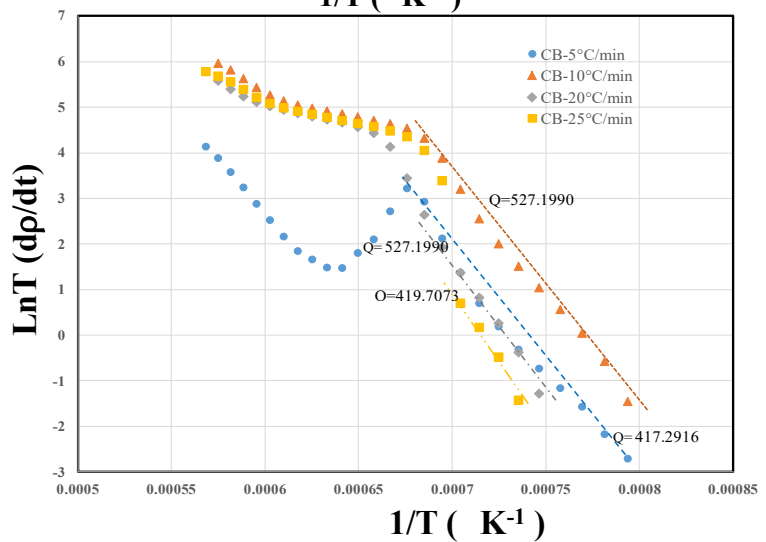
a) Prensado Axial (PA)



b) Prensado Isostático (PI)

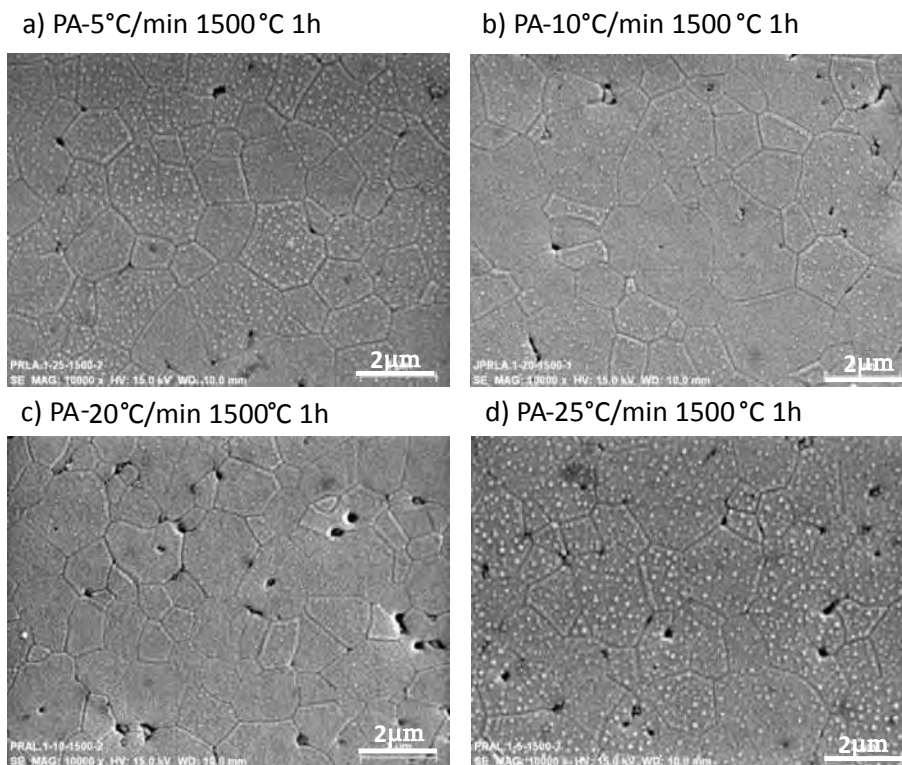


c) Colada de Barbotinas (CB)



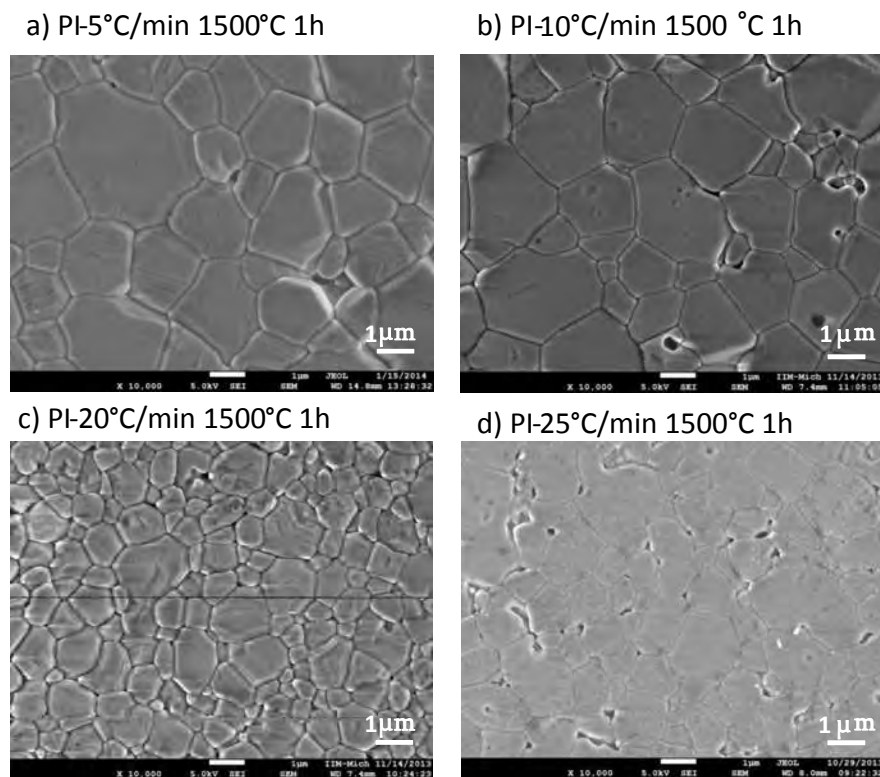
**Figura 3.8** Gráfica de la ecuación de Arrhenius para la energía de activación de las muestra sinterizada a las distintas velocidades de calentamiento a partir de conformado en verde para a) PA, b) PI y c) CB.

En la Figura 3.8, se presenta la gráfica del inverso de la temperatura contra el logaritmo del desplazamiento (grafico típico de la ecuación de Arrhenius), en donde se observan dos regímenes de comportamiento siendo el primero correspondiente a la fase  $\gamma$ -alúmina. Para PA, PI, CB a 25°C/min la energía de activación es similar en todos los casos variando entre 419-421 kJ/mol (símbolos cuadrados) valor que se asemeja al reportado de 440 kJ/mol [52] y que corresponde a la difusión por límites de grano, para la velocidad de 20°C/min para los compactos por PA y PI, los valores varían de 349-377 kJ/mol, presentando una mayor diferencia con CB que es de 527 kJ/mol. Para las velocidades más bajas 10 y 5°C/min los compactos conformados por prensado sus valores son equiparables entre ellos, mientras que para CB se mantiene alrededor de 520 kJ/mol, lo que corrobora que la influencia del tipo de conformado en verde afecta la difusión. Para CB entre menor sea la velocidad, el régimen de comportamiento está gobernado por la difusión del ion aluminio sobre la red, y por esto el conformado por CB presenta en sus distintas velocidades las diferentes alúminas de transición. Sin embargo, para la  $\alpha$ -alúmina se tiene un valor de 1378 kJ/mol (curva azul), valor que se asemeja al reportado para la fase estable que es de 1300 kJ/mol [97] que corresponde a la difusión por volumen. Corroborando los resultados anteriores.



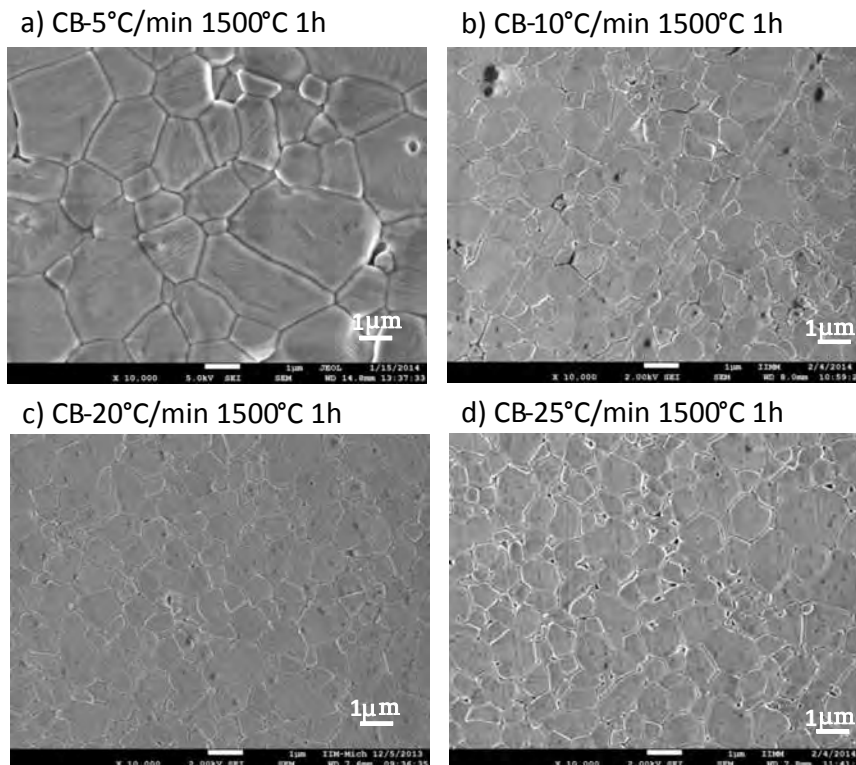
**Figura 3.9** Micrografías de MEB de a) PA-5°C/min, b) 10°C/min, d) 20°C/min y c) 25°C/min, para los compactos conformados por PA y sinterizadas a 1500°C por 1h.

El efecto de la velocidad de calentamiento afecta a la densidad, siendo así, que la densidad mayor es reportada para la velocidad más baja. Además, el crecimiento de grano no presenta un crecimiento marcado para estas velocidades. Es decir a  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  se tiene una densidad relativa de 0.9517 y se observa (Figura 3.9) una porosidad intragranular, lo que resulta en un compacto que aún sobre una temperatura de sinterización de  $1500^{\circ}\text{C}$ , no densifica en su totalidad. El tamaño de grano oscila en un rango entre  $1.38\text{-}1.60\ \mu\text{m}$  para las diferentes velocidades de calentamiento, resultado de los fenómenos activos de difusión que se dan sobre cada una de ellas, es decir para la velocidad más alta  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  el fenómeno de difusión que gobierna es el de difusión viscosa, acorde a la fase amorfa presente en los patrones de DRX para estos materiales. Cabe mencionar que el porcentaje de porosidad aumenta con la velocidad, donde a  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  el mecanismo de difusión que gobierna es por difusión por límite de grano.



**Figura 3.10** Micrografías por MEB para los conformados en verde producidos por PI sinterizadas a  $1500^{\circ}\text{C}$  por 1h a las velocidades de calentamiento de a)  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , b)  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , c)  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y d)  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Las Figuras 3.9, 3.10 y 3.11 muestran las microestructuras y tamaños de grano promedio observado en las muestras sinterizadas a  $1500^{\circ}\text{C}$  por 1 hora a las distintas velocidades de calentamiento para los casos de conformados en verde por PA, PI, y CB, respectivamente. El tamaño de grano se ve afectado por el conformado por prensado de forma axial ya que en este prensado la distribución de la presión al no ser uniforme, en el calentamiento por medio convencional afecta a la difusión que se lleva a cabo, que es por límite de grano. El cual permite el crecimiento de la estructura vermicular en las fronteras de grano, y al concluir el crecimiento del cuello a velocidades bajas ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) permite que el cuello cierre logrando la coalescencia y por ende el crecimiento y a velocidades altas ( $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) la difusión es rápida provocando así que el cuello no logra su cierre, es decir el ángulo diedro sigue con una apertura menor, reteniendo así la porosidad interaglomerada.

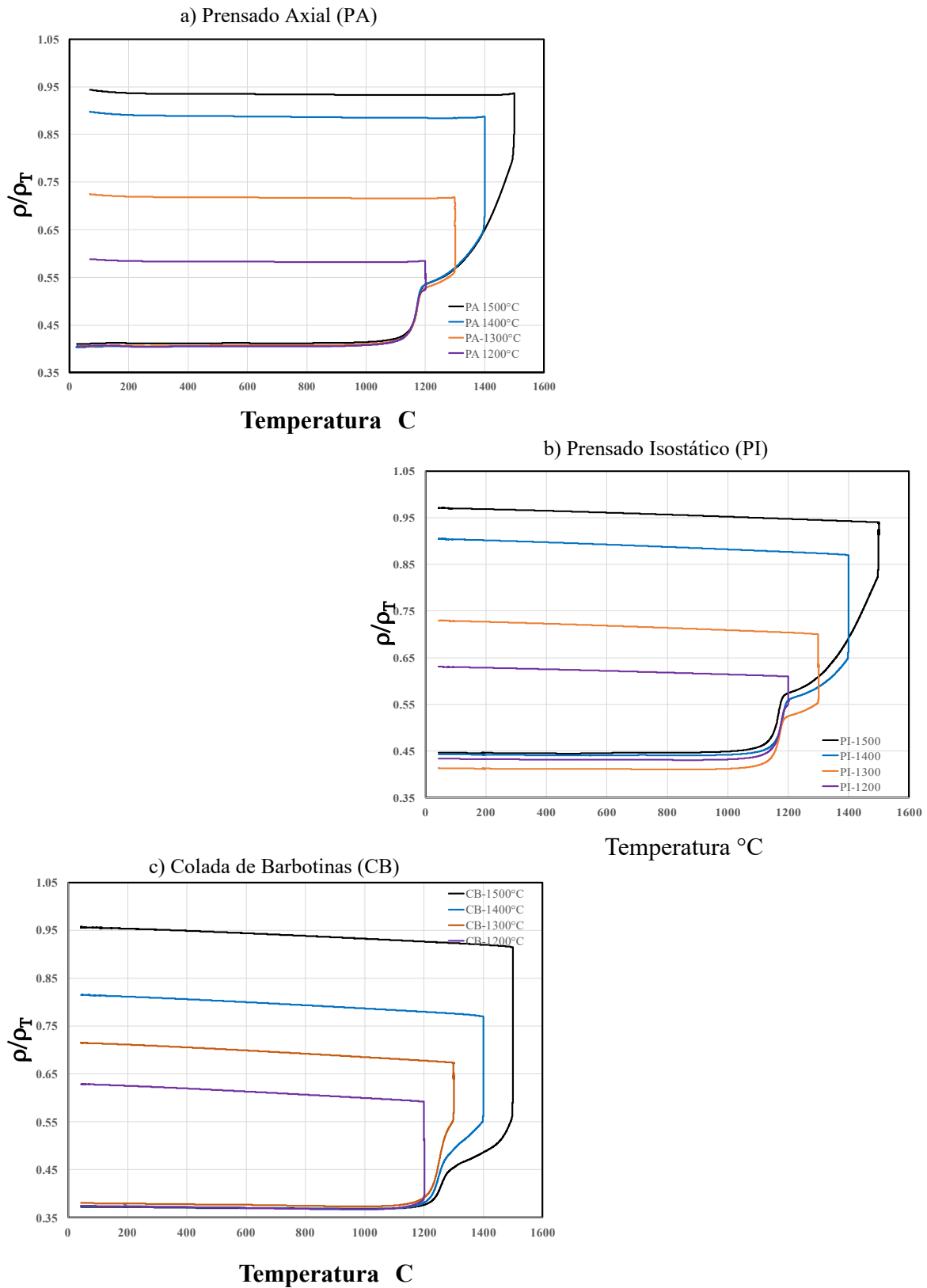


**Figura 3.11** Micrografías de MEB de los compactos conformados por CB sinterizadas a  $1500^{\circ}\text{C}$  por 1 h a las velocidades de calentamiento de a)  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , b)  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , c)  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y d)  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

### 3.2 *Análisis por dilatometría no-isotérmica.*

Un análisis de los diferentes procesos que ocurren durante el proceso de sinterización, tales como transformación de fase, difusión, condensación y la competición entre cristalización y densificación, han sido estudiados mediante experimentos de dilatometría no-isotérmica utilizando ecuaciones de velocidad de calentamiento constante a diferentes temperaturas. Los cambios en las pendientes han permitido la identificación de tales procesos y el cálculo de la energía de activación para la formación de las diferentes fases termodinámicas que presenta la alúmina. Se utilizó una velocidad de calentamiento de (25°C/min) en el rango crítico de formación de la  $\alpha$ -alúmina (1150-1200°C) en las zonas de densificación por flujo viscoso dando lugar a la pseudoboehmita sinterizadas con densidad cercana a la teórica y con fina microestructura. La Figura 3.12, muestra los resultados de la densidad relativa en función de la temperatura para las muestras compactadas en verde por los distintos métodos PA, PI, y CB. La curva negra representa la temperatura de sinterización a 1500°C, siguiendo el mismo comportamiento de sinterización para los diferentes conformados en verde, es decir a mayor temperatura mayor densidad relativa. De forma simultánea también se observa la contracción debido al cambio de volumen por el cambio de fase, sin embargo, cabe mencionar que los comportamientos de PA y PI se asemejan en todas las temperaturas, caso contrario con CB a 1200°C la contracción no se presenta debido a su empaquetamiento uniforme y por placas.

Las curvas de dilatometría de la densificación con respecto al tiempo, demuestran que para PA en la primera hora de calentamiento aparece un máximo, lo que corrobora que en este tiempo hay una difusión del ion aluminio a temperaturas bajas, correspondiente a la fase amorfa reportada en los patrones de DRX para este conformado. Por otro lado, se observa que a 1200°C la densificación es casi nula para el caso de compactos PA, lo que indica que a esta temperatura la mayor densificación corresponde al cambio de fase, mostrado en la dilatometría isotérmica en la Figura 3.4. Después del cambio de fase, existe un incremento en la densificación hasta un 40% en un tiempo de exposición de 2 horas sobre la temperatura de sinterización para finalmente observar un pequeño máximo que indica el enfriamiento. Para 1300°C la densificación aumenta de forma exponencial con respecto a la temperatura de 1400°C y 1500°C, como se puede observar en la Figura 3.13.



Para los compactos por PI se observa que durante la primera hora de calentamiento se sigue un comportamiento lineal a diferencia de los compactos por PA, se presenta la contracción debido al cambio de fase después de 1.5 horas de exposición al calor. En la mayoría de las temperaturas el comportamiento es similar, es decir, la densificación inicia después del cambio de fase y aumenta con respecto a la temperatura. Los compactos por CB difieren de los compactos por prensado ya que este tipo de curva nos indica que durante el enfriamiento continúa densificando manifestándose esto por el incremento de la pendiente de la curva en todas las temperaturas. Los compactos por prensado a las temperaturas de 1400°C y 1500°C presenta una densificación similar, solo se da un aumento del 0.04-0.05% para estas temperaturas. Sin embargo, para los compactos por CB este incremento si es significativo, es decir existe un aumento del 2% con respecto a la densificación entre la temperatura de 1400°C y 1500°C. En los compactos CB, el desplazamiento del ion aluminio es continuo comparado con los compactos producidos por prensado, comprobando así que para este compactos existe una mayor presencia de las alúminas de transición que para los compactos por prensado a temperaturas de 1400°C y 1500°C.

La Figura 3.14 describe el desarrollo de la densificación de las muestras PA, PT y CB, en la cual se observa la presencia de dos máximos, donde el primer pico pertenece a la velocidad de calentamiento que se presume es el cambio de fase, y el segundo pico pertenece a la densificación después de ese cambio. Para los conformados por PA el primer pico es similar en todas las temperaturas alcanzando una densificación del 20% a una velocidad uniforme, lo que indica que para este compacto PA a las diferentes temperaturas y a la velocidad de 25°C/min es el más favorable para la sinterización de la fase pseudoboehmita, con alta densidad y difusión de flujo viscoso requerido para la formación de la boehmita por un proceso de nucleación y crecimiento. Para los conformados por PI a la temperatura de 1200°C no existen estos picos máximos, de ahí que, la densificación es baja, por tanto para este tipo de conformado se debe superar los 1200°C para mejorar la densificación. A 1300°C una vez transcurrido el cambio de fase la muestra densifica un 40% sobre su exposición al calor, para la temperatura de 1400°C y 1500°C la densificación aumenta de 50% hasta un 80% por lo que la densidad relativa para PI es superior que para los conformados por PA.

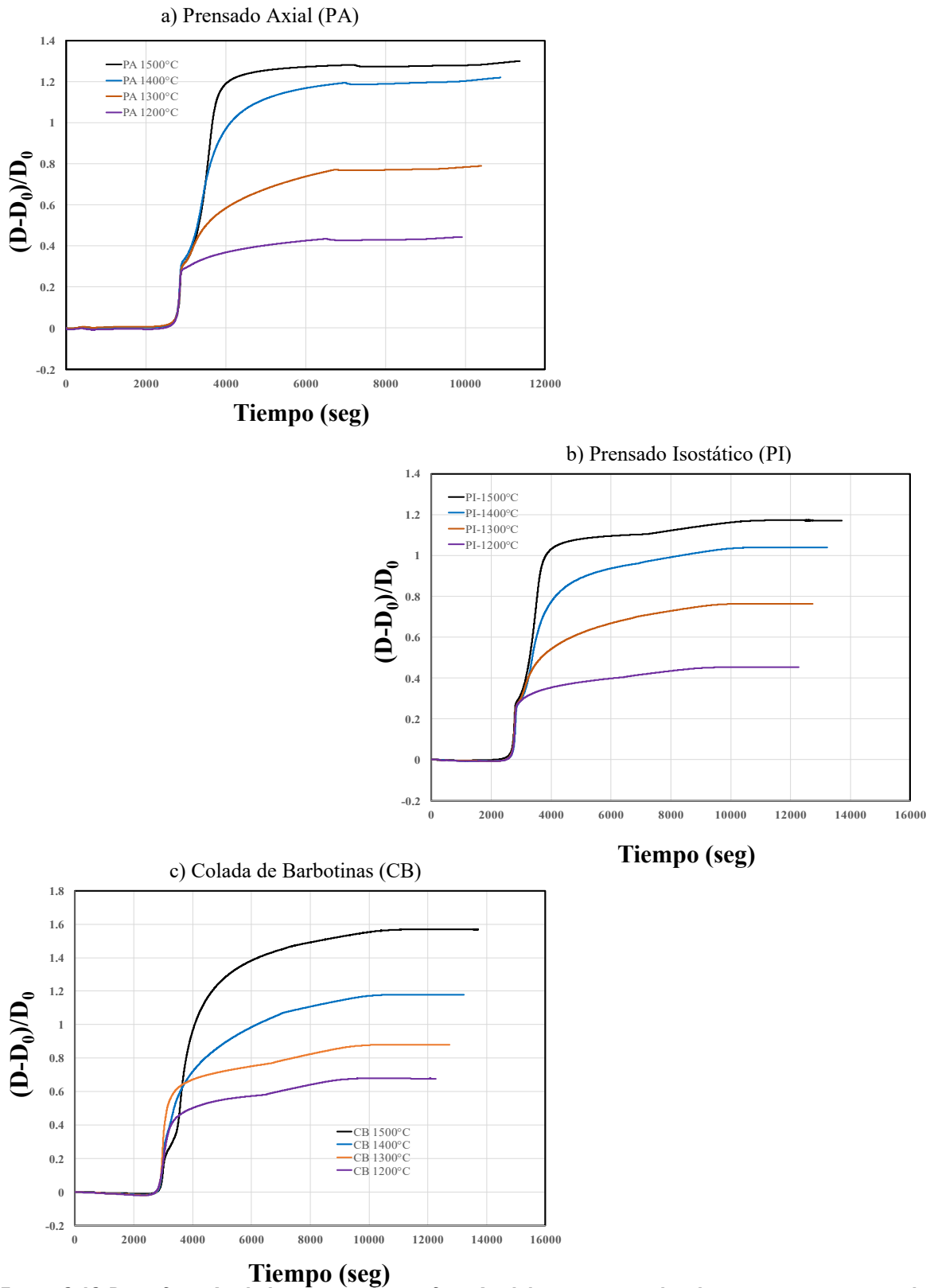


Figura 3.13 Densificación de los materiales en función del tiempo para las distintas temperaturas de sinterización y compactados en verde por a) PA, b) PI y c) CB.



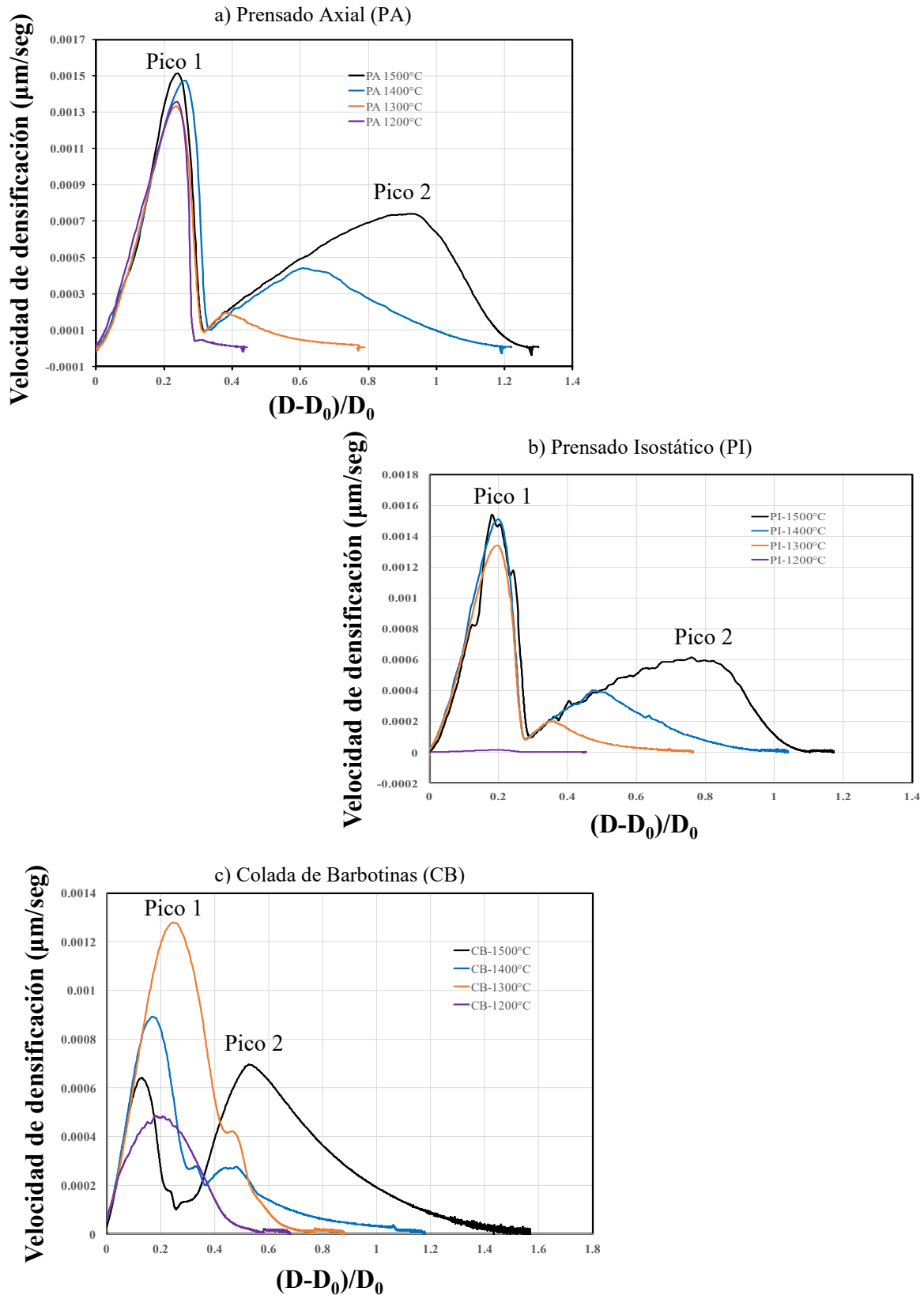
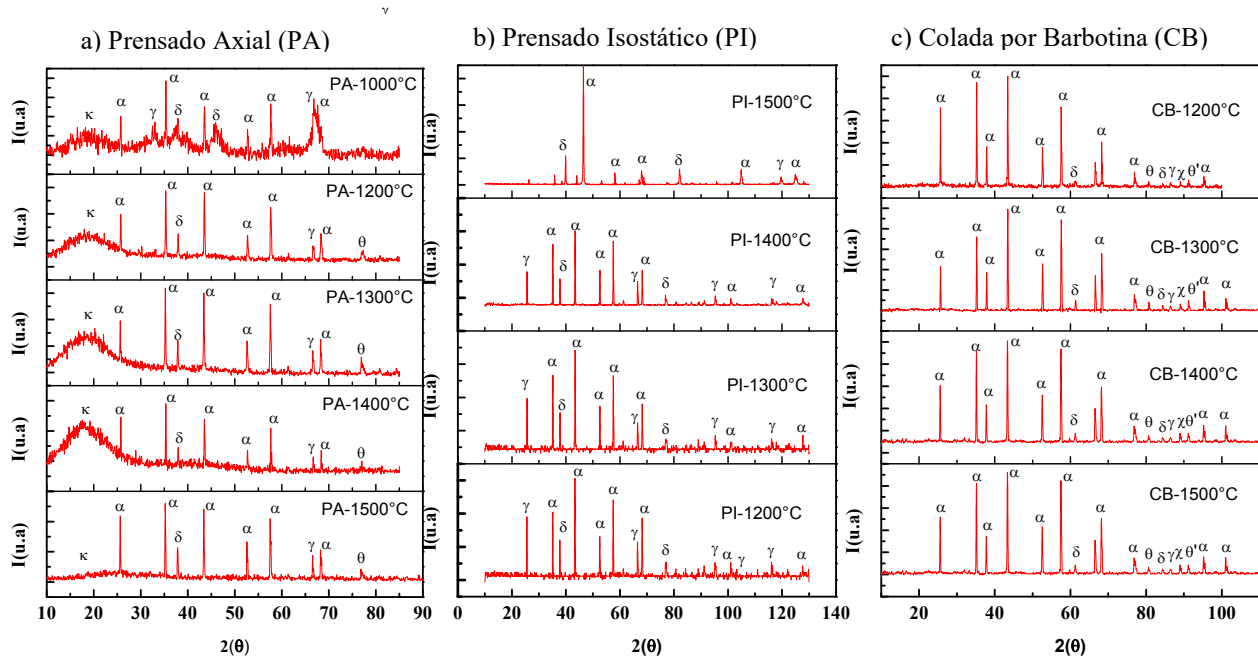


Figura 3.14 Gráfica de la densificación con respecto a la velocidad de densificación para dilatométricas no-isotérmicas.

Para los CB a la temperatura de 1200°C existe una densificación mayor lo que corrobora una vez más, que este conformado por CB ayuda al desplazamiento del ion aluminio ya que al incrementar la temperatura la velocidad de densificación es superior, caso contrario de lo que sucede con los conformados por prensado donde la movilidad del ion aluminio es limitada, y se observa también que su mayor densificación la adquiere durante el cambio de fase. El comportamiento en general para todas las curvas mostradas en la Figura 3.14, es el siguiente: la velocidad de densificación se incrementa hasta que llega a la temperatura de sinterizado llegando a un máximo y posteriormente se reduce, sin embargo, al observar con detalle el efecto de la temperatura durante la sinterización para estos conformados, al llegar a su máxima velocidad todas las curvas bajan para formar una prominencia, indicando un cambio de fase adicional (transformación de la fase  $\gamma$ - $\delta$ - $\alpha$ ) que detiene la densificación hasta el punto donde comienza nuevamente a subir, denotando que la transición de alúminas es diferente para cada compacto.

La Figura 3.15, presenta los patrones de difracción de rayos X para las muestras sinterizadas a las distintas temperaturas, para los compactos formados en verde por PA, PI y CB. Es claro para los diferentes patrones de difracción, la evolución de las fases de los polvos de alúmina  $\gamma$ - $\alpha$  a diferentes temperaturas. Los polvos originales presentan la fase  $\gamma$  (gibbsita) y la fase  $\alpha$ . Sin embargo a los 1000°C para las muestras por PA, con un tiempo de permanencia de 30 minutos la fase  $\gamma$  comienza a transformar a monohidróxido de aluminio (boehmita), este reacomodo de los iones oxígeno es parcial debido a la fusión del ion en las posiciones tetraédricas pico representativo a 25°. Conforme la temperatura se incrementa los picos representativos de la alúmina  $\alpha$  a 35° (corindón) se observan más definidos para los tres casos PA, PI, y CB. Hablando específicamente para los compactos de PA a la temperatura de 1200°C el pico a el pico a 57.5° aunque pertenezca a la fase  $\alpha$  aún no está definido, esto indica, que este proceso no ha terminado de transformar asociado al tipo de empaquetamiento, y se indica porque el ancho del pico de 20°, revelando que se tiene presente la forma amorfa de la boehmita conocida como la fase gelatinosa para los tres conformados. A partir de los 1300°C el pico que se encuentra a 35° aumenta su intensidad asociado al reacomodo de los cationes  $Al^+$  en las posiciones octaédricas.



**Figura 3.15 DRX de las probetas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinadas a diferentes temperaturas para las preformas en verde producidas por a) PA, b) PI y c) CB. (Ver ampliación Anexo B)**

La fase de cambios de la gibbsita sucede a temperaturas de 1000°C, 1200°C y 1300°C caracterizados por la disminución del pico 32° de acuerdo a los difractogramas presentados en la Figura 3.15. Para 1400°C la fase  $\text{Al}(\text{OH})_3$  se observa en el ángulo  $2\theta$  de 25°, así para 1500 el pico máximo, se ve disminuido sin embargo esta fase continua presente aún en la temperatura de sinterización. Para los conformados por PI la fase amorfa solo se presenta en las temperaturas de 1200°C y 1300°C con los picos representativos en forma clara de la fase estable a 35.5 y 43.5°. El efecto de la temperatura sobre este pico se observa con un aumento de la intensidad, lo que indica que los cristales de la  $\alpha$ -alúmina logran un acomodo preferencial sobre los cristales  $\gamma$ . Para los conformados por CB la fase amorfa solo se presenta a 1200°C sin embargo para 1300°C la fase se comienza a transformar a la fase  $\alpha$  hasta un 80%. Este resultado también explica el fuerte efecto endotérmico a 300°C en el análisis de DSC de la Figura 3.6b.

Cuando la muestra se calienta a 1500°C, la fase gibbsita se transforma en una sola fase  $\alpha$  en la fase cristalina boehmita  $\theta$  (estable) (Figura 3.15), compuesta principalmente de boehmita de compuesto cristalino, como se puede ver en el pico a 20°, así como en los picos agudos del difractograma (Figura 3.15b) a 67.5° y 70°. Con el incremento de temperatura estos picos tienen mayor definición, separándose en dos picos bien definidos

para la fase  $\alpha$ -alúmina. Por otro lado el efecto del empaquetamiento inicial sobre la etapa de densificación es mayor para las muestras CB que para las de PA a la temperatura de 1500°C, ya que las colonias de  $\theta$  son formadas por la coalescencia de la nucleación durante la transformación de la fase  $\theta \rightarrow \alpha$ , dando lugar al crecimiento de grano por difusión de límite de grano, este re arreglo depende inicialmente del empaquetamiento de las partículas.

Para las muestras por CB el arreglo interparticular es homogéneo dando lugar a la formación simultanea de las colonias de  $\alpha$ , por otro lado, en los compactos por PA las partículas inicialmente están muy cerca formando aglomerados el cual dificulta el re arreglo de las partículas, dando como resultado una superficie más homogénea para CB que la observada para PA, Figuras 3.11 y Figura 3.9 en donde se observa que a altas temperaturas 1500°C no ha terminado de densificar, y la superficie continúa con algunas zonas con estructura vermicular. En las muestras por CB la superficie es más homogénea por la fusión de las colonias de  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

De la ecuación de Klug [98]

$$(I_a)_0 = K_a / (\delta_a \mu_a) \dots \dots \dots (3.2)$$

Para un estado puro de los polvos A nos permite determinar la expresión

$$I_a = K_a / (\delta_a \mu_a) \dots \dots \dots (3.3)$$

$$(I_a)_0 = K_a / (\delta_a \mu_a) \dots \dots \dots (3.4)$$

$$W_a = I_a / (I_a)_0 \dots \dots \dots (3.5)$$

Donde:

- I<sub>a</sub> Es la intensidad del pico teórico
- (I<sub>a</sub>)<sub>0</sub> intensidad del pico experimental
- $\delta_a$  Densidad teórica del material
- W<sub>a</sub> Porcentaje de la fase presente

Para la fase  $\gamma$  a 1500°C.

**Tabla 3.3** Calculo de los índices de Miller para la  $\alpha$ -alúmina a 1500°C.

Pico	H(cm)	$\theta$	%H	X	Índices	Fase	Tamaño
1	7.0	21.5	82.43	4	110	$\alpha$	30nm
2	8.2	35	100	5.4	013	$\alpha$	50nm
3	6.5	43.5	85.13	6.5	100	$\alpha$	
4	4.8	65	55.45	8.5	400	$\alpha$	
5	2.6	68	31.08	10	100	$\alpha$	

Por lo tanto para la fase presente la ecuación (3.4) queda:

$$W_a = \frac{4.9}{7.0} = 0.7 \quad (3.6)$$

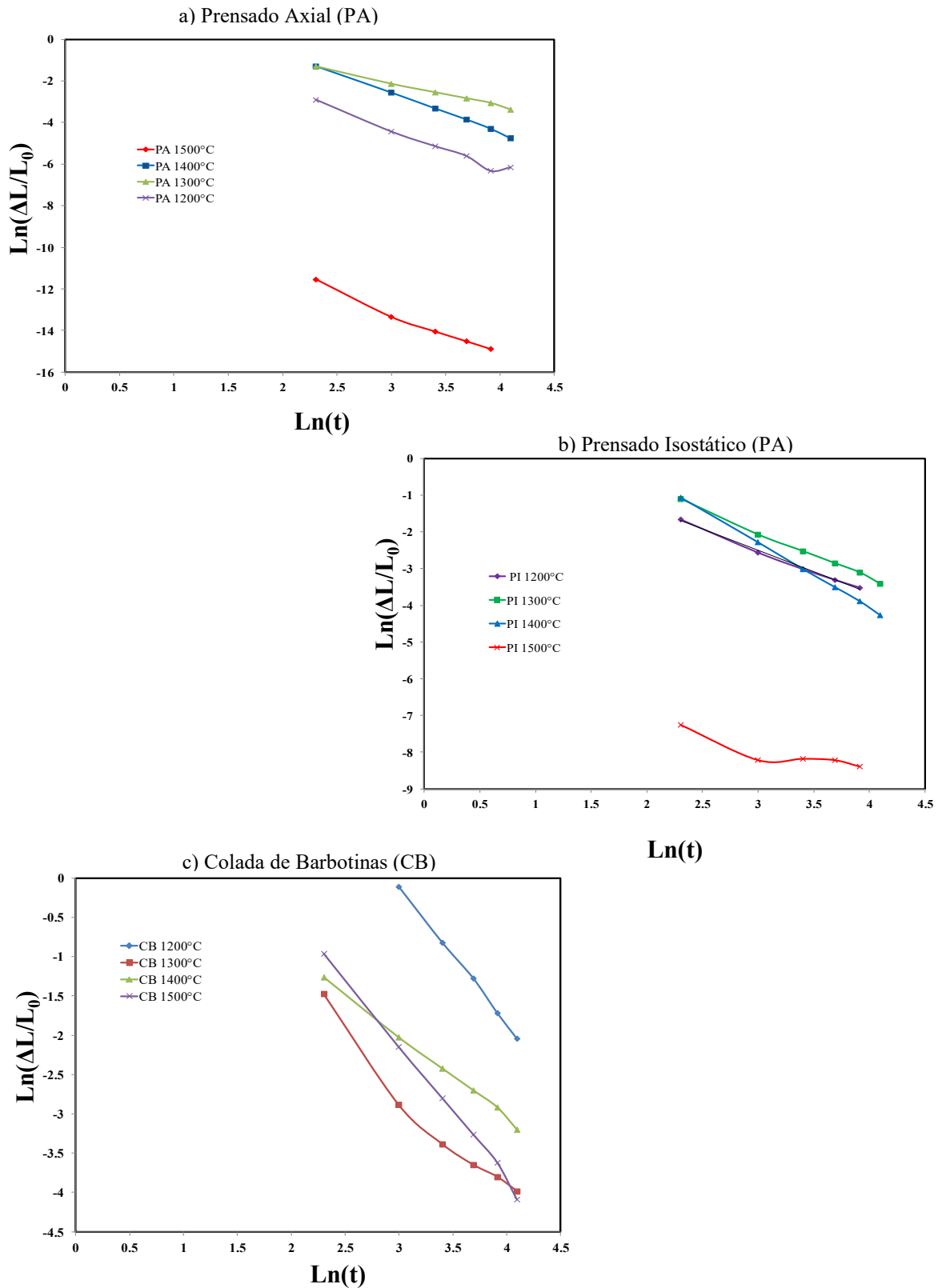
70% de la fase  $\gamma$ -alúmina en los polvos.

### 3.2.3 Cálculo de la energía de activación para el sinterizado de no-isotérmico.

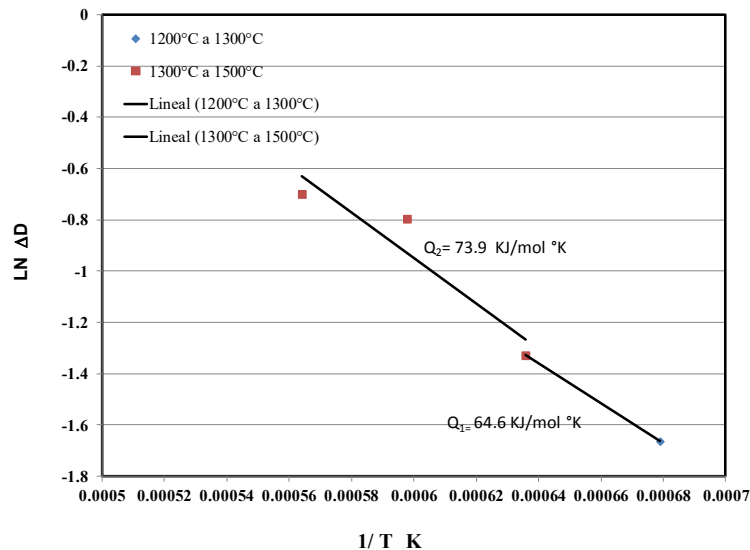
Con el propósito de conocer el mecanismo dominante en el sinterizado por dilatometría, se realiza el cálculo del exponente de la relación entre la contracción y el tiempo por medio de la ecuación 3.7

$$\frac{\Delta L}{L_0} = K t^n \quad (3.7)$$

Las gráficas de la Figura 3.16 muestran los valores del  $Ln\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)$  en función del  $LN(t)$  para las distintas temperaturas y compactos confirmados en verde por PA, PI, y CB, tenemos que la pendiente de la recta que ajusta dicha curva corresponde al valor de  $n$ . Este valor nos indica el mecanismo activo del proceso. Como se puede observar durante el sinterizado a 1200°C a 1300°C el exponente varía de 0.54 a 0.45, lo cual lleva a una expresión del tipo:  $\frac{\Delta L}{L_0} = Y \cdot t^{1/2}$  El exponente temporal 1/2 es característico de la densificación gobernada por el mecanismo de precipitación de la fase propuesto por Kingery[52]. Si analizamos los datos a 1500°C su exponente es de 3.43 lo cual indica que a esta temperatura el mecanismo que gobierna es el de difusión por volumen [99]. En la Figura 3.16, se observa como cada conformado lleva un comportamiento distinto durante el calentamiento esto se debe principalmente a los cambios de fase dentro de cada sistema, es decir para los prensados por PA el mecanismo que gobierna es por difusión por límite de grano para PI a temperatura de 1200°C, el mecanismo es por crecimiento de grano y a partir de 1300°C cambia a difusión por límite de grano, para CB el mecanismo que gobierna es por difusión viscosa lo cual se explica por DRX por la presencia de la pseudoboehmita, sin embargo, a los 1500°C el mecanismo solo es por crecimiento de grano. La gráfica de Arrhenius nos permite conocer la energía de activación, este valor indica el mecanismo durante el proceso de la sinterización; así mismo, permite ver si existe migración en los límites de grano, y a su vez, indica si hay crecimiento del mismo.

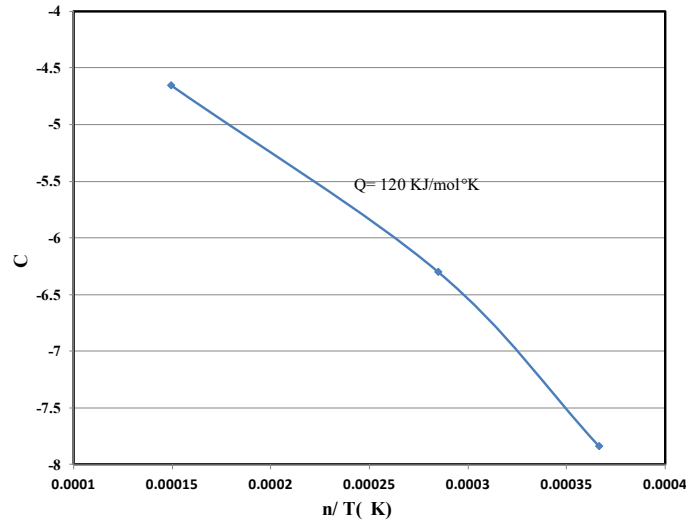


En la Figura 3.17, se muestra el diagrama logarítmico de  $\Delta D$  en función del inverso de la temperatura ( $1/T$ ). La energía de activación  $Q_2$  en este caso es de 73.9 KJ/mol, este valor es menor a lo reportado en la literatura, 440KJ/mol para el mecanismo por GBD para la  $\alpha$ -alúmina [100]. Aunado a esto se encontró que los puntos de los datos no siguen una sola línea recta de ajuste. Otro método para calcular la energía de activación es a través de la ecuación (1.14), graficando  $C$  en función de  $n / T$  donde la pendiente resulta igual a  $-\frac{Q}{R}$ . La  $Q$  se encontró con un valor de  $119 \pm 3$  kJmol<sup>-1</sup> (Figura 3.18). Este valor nos indica la energía de activación de la sinterización, que es mucho más pequeña que las energías reportadas en la literatura para las difusiones de superficie 536KJ/mol ó para la difusión por 636 kJ/mol de la  $\alpha$  alúmina [100]. La energía de activación del límite de deformación de la difusión de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reporta en el rango de 440-480 kJ mol<sup>-1</sup> para un rango de temperaturas de 1400°C a 1600°C [99]. Por lo que esto causó dificultades en la identificación del mecanismo de densificación. Para lo que se tiene que realizar experimentos intermedios para esclarecer el mecanismo de activación.

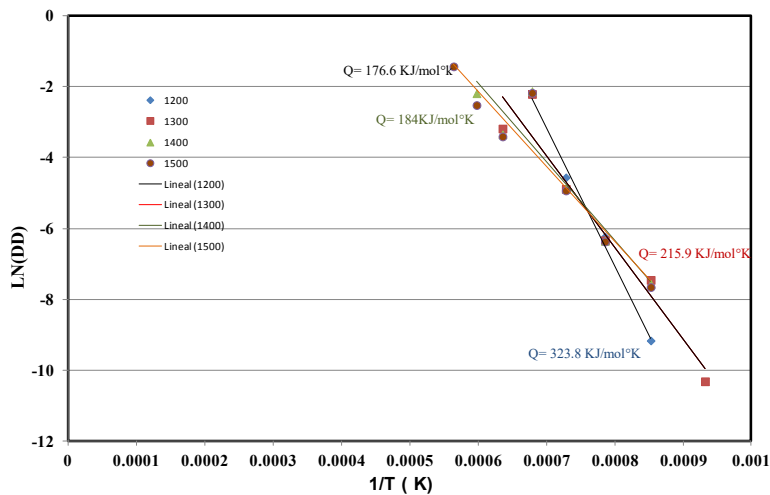


**Figura 3.17** Gráfica de Arrhenius de  $\ln(\Delta D)$  en función del inverso de la temperatura para determinar la energía de activación de los conformados por PA.

De acuerdo a Coble y Kingery [52,55] el comportamiento durante el sinterizado, de la alúmina establece que la densificación es controlada por la difusión de la red de cationes  $Al^{3+}$  con una energía de activación de  $Q = 480 \text{ kJ/mol}$  [101]. Sin embargo, energías de activación en el rango de  $220\text{-}280 \text{ kJ/mol}$  [102] son aceptadas para velocidades altas y dentro de estos valores atribuir la sinterización a la difusión de los límites de grano.



**Figura 3.19** Gráfica de Arrhenius para  $C$  contra  $n/T$  la cual determina la energía de activación de la sinterización [99].

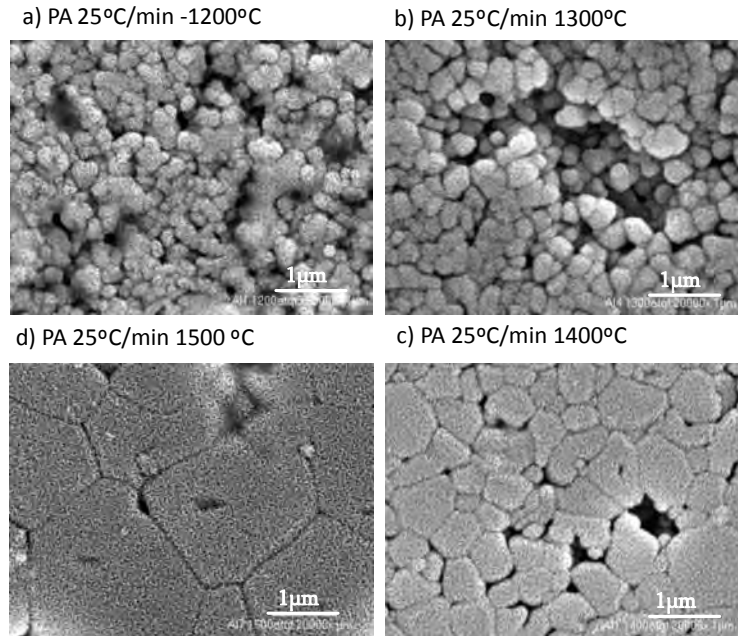


**Figura 3.18** Gráfica de Arrhenius para  $LN(\Delta D)$  contra  $(1/T)$  para los compactos obtenidos a diferentes temperaturas de sinterización de  $1200^{\circ}\text{C}$  a  $1500^{\circ}\text{C}$  para PA.

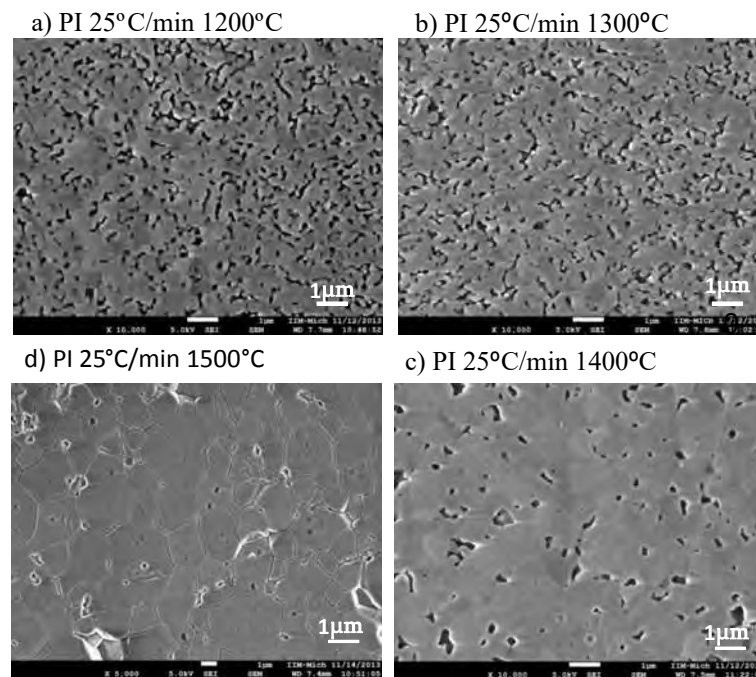
En la Figura 3.19, se muestra que a la temperatura de  $1300^{\circ}\text{C}$  con una velocidad de calentamiento de  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  la energía de activación es  $216 \text{ kJ/mol}^{\circ}\text{K}$ . Para este valor se puede decir, que el mecanismo es por difusión de límites de grano. Sin embargo, cabe mencionar que el mecanismo para  $1200^{\circ}\text{C}$  con un valor de  $324 \text{ kJ/mol}$  también es atribuido



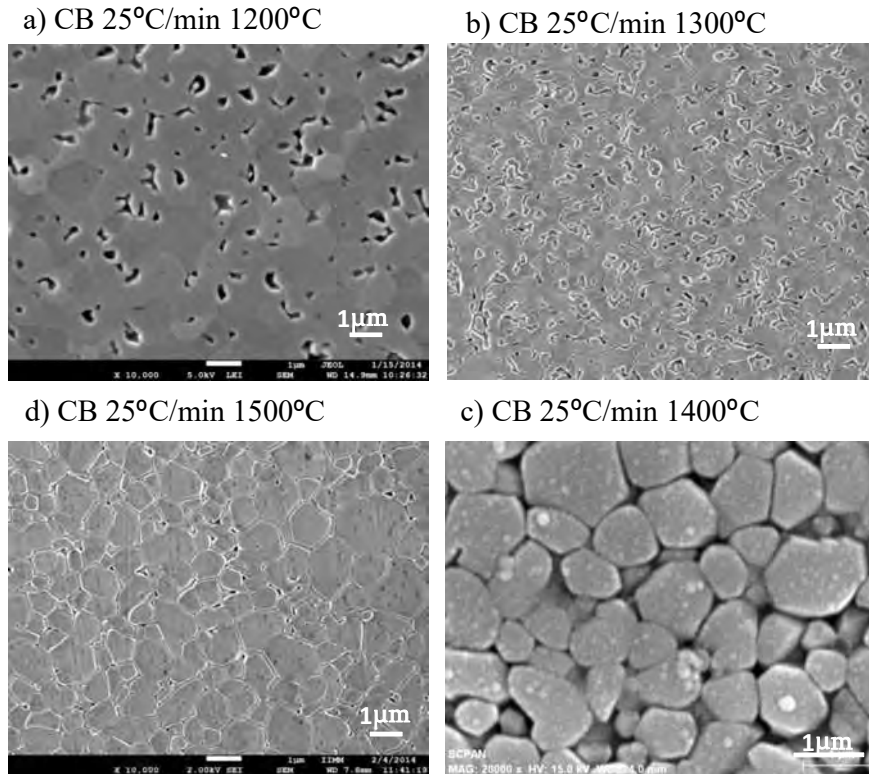
al mecanismo PLC (Power Law Creep) ya que su valor reportado en la literatura es de 330KJ/mol. Lo cual indica que a temperaturas elevadas existen varios mecanismos activos al mismo tiempo, sin que uno predomine completamente.



**Figura 3.20** Micrografías por MEB para los conformados por PA sinterizados a una velocidad de 25°C/min a) 1200°C, b) 1300°C, c) 1400°C y d) 1500°C.



**Figura 3.21** Micrografías por MEB para los conformados en verde por PI sinterizadas a una velocidad de 25°C a diferentes temperaturas a) 1200°C, b) 1300°C, c) 1400°C y d) 1500°C.



**Figura 3.22** Micrografías por MEB para los conformados en verde por CB sinterizadas a una velocidad de 25°C a diferentes temperaturas a) 1200°C, b) 1300°C, c) 1400°C y d) 1500°C.

En las Figuras 3.20, 3.21, y 3.22 se muestran las micrografías de los diferentes conformados PA, PI, y CB a las diferentes temperaturas de sinterización donde se puede apreciar como a la temperatura de 1200°C para todos los conformados se nota claramente la coalescencia de los granos y una porosidad mayor, para 1300°C la porosidad es más cerrada en PI y CB, en los 1400°C el crecimiento de grano es inminente existiendo una porosidad menor y finalmente a 1500°C los cuellos se cierran para todos los conformados en esta temperatura para PA el crecimiento de grano es mayor en comparación con los conformados por PI y CB

### **3.3 Resultado del análisis de las alúminas de transición in situ.**

La evolución de las fases secundarias de la  $\gamma$ -alúmina fueron evaluadas mediante ensayos de difracción de rayos X in situ, mediante los cuales se realizaron difractogramas de RX (a temperaturas de 800°C a 1100°C, 1200°C y 1300°C, determinando de manera cualitativa la presencia de las diferentes fases como la  $\gamma$ -boehmita, bayerita,  $\theta$ -alúmina hasta su fase estable corindón. En la Figura 3.23a, se muestran los difractogramas obtenidos a 800°C

para los compactos conformados en verde por PA, PI y CB (CPDS 569, 6841). En donde detectamos que en los ángulos de 65-70° se presenta la formación de la fase  $\delta$  (AlOOH) para los compactos conformados por PI y CB. Esto se atribuye principalmente a que los conformados por CB al encontrarse en suspensión se favorece al rearrreglo de las partículas ya que este disminuye el inter-espaciado de las mismas, generando el crecimiento de la fase  $\delta$  (115°) e incrementa el desarrollo de los cristales de la fase  $\theta$  (120°) asociado a la corta distancia entre partículas, incrementa la interacción entre ellas para nuclear homogéneamente (CPDS 1167, 7891, 7892, 7893).

Para los de PI, a diferencia de los de CB, la fase  $\alpha$  se observa en los picos de 80° y 123°, lo que indica que la presión promueve sitios de nucleación intrínseca donde los cristales de la fase  $\gamma$  crecen rápidamente para producir colonias de  $\alpha$  las cuales comienzan a alejarse formando en otra zona en menor medida la fase  $\theta$ . Esto se explica ya que a mayor empaquetamiento, mayor área de contacto y por lo tanto, mayor difusión superficial [100,101]. Estudiando a los compactos de PA, la formación de la fase  $\delta$  no se detecta por lo que solo la fase  $\gamma$  nuclea para formar la fase  $\theta$  y la  $\alpha$ . Conforme aumenta la temperatura a 1000°C, Figura 3.23b, las estructuras evolucionan de acuerdo al movimiento de átomos, es decir para los conformados por CB la fase  $\gamma$  se hace presente lo que indica que la estructura por el aumento de temperatura cambia de una estructura cúbica a una estructura monoclinica. Por otro lado para PI crece la fase  $\delta$  aumentando los cristales de la fase  $\gamma$ , lo que lleva a la formación de la fase  $\alpha$ , mientras que la fase  $\theta$  excede el tamaño de cristal y transforma a la fase estable  $\alpha$  (pico 120°). Caso contrario para los conformados por PA la temperatura en este conformado solo afecta la intensidad de los picos, lo que indica que los cristales crecen dentro de la matriz sin cambiar de fase.

A 1100°C Figura 3.23c los compactos por CB comienza a nuclear la fase  $\alpha$  manteniendo la fase  $\delta$ - $\gamma$ . Para PI se presenta la fase  $\alpha$  quedando un remanente de cristales de la fase  $\gamma$ , así mismo la fase  $\delta$  no ha terminado de transformar. Para PA existen grandes cambios en el pico de 65° se conforma la fase  $\delta$  y en el pico de 80° se nota la aparición de la fase  $\alpha$ , lo que indica que el acercamiento de los cristales favorece a la difusión de esta fase provocando el incremento de la intensidad en los picos de 115 y 125°. Durante la transformación de fase a la temperatura de 1200°C (Figura 3.23d) todos los conformados cambian su estructura, así para CB se observa la fase  $\gamma$  en el ángulo de 65°, debido a la

formación de la fase  $\delta$ . Para PI la fase principal es estable, sin embargo, existe la presencia de la fase  $\gamma$  en el pico de  $83^\circ$  y para PA los picos se mantienen en la formación de la fase estable.

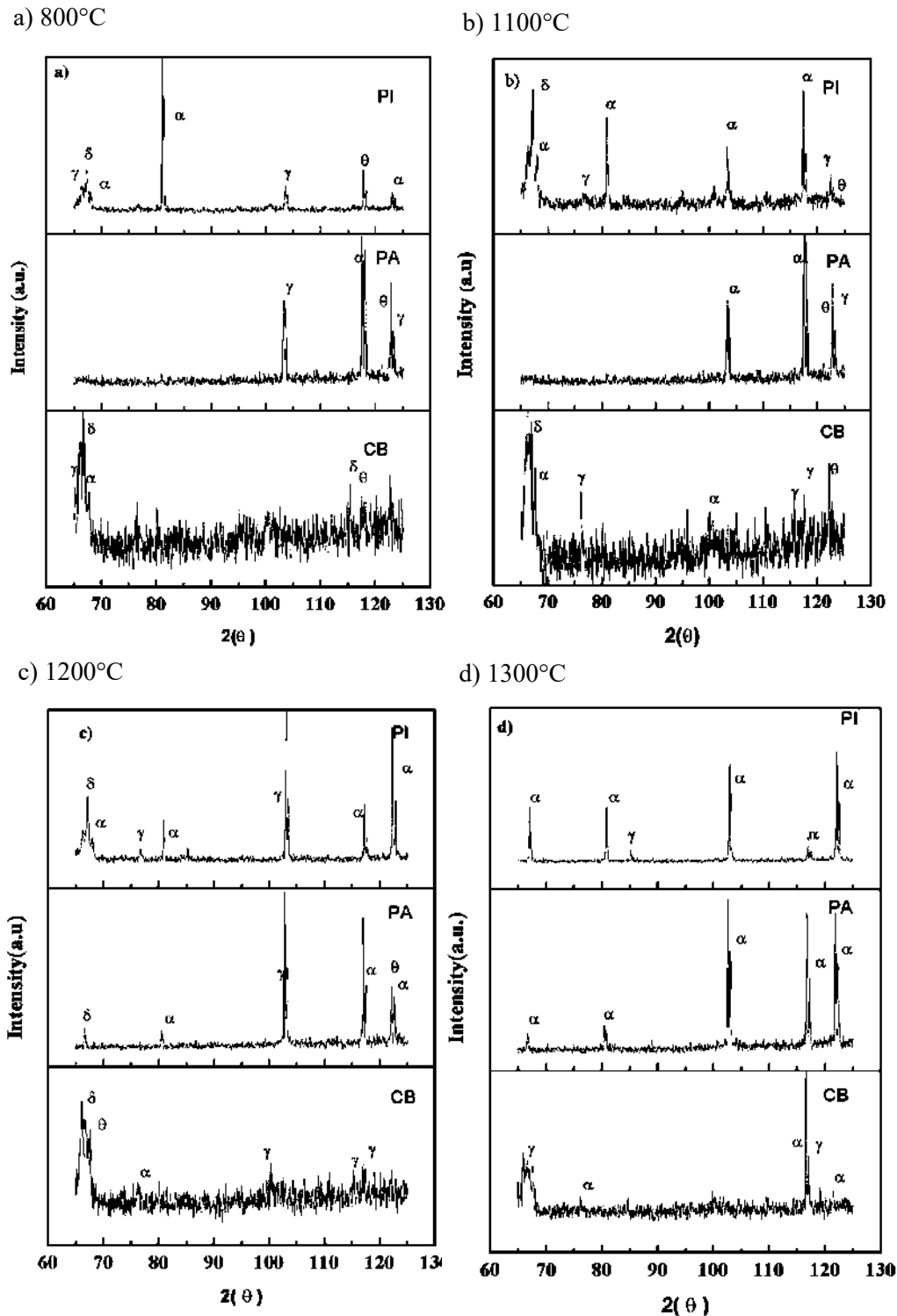


Figura 3.23 Patrones de difracción, partiendo de los diferentes conformados en verde de los compactos de forma in situ a)  $800^\circ\text{C}$  b)  $1000^\circ\text{C}$ , c)  $1100^\circ\text{C}$ , y d)  $1200^\circ\text{C}$ .

Debido a la sustitución del ion aluminio por el ion oxígeno en la red inicial cúbica se causa un desorden estructural alto, para estas posiciones a partir de los 1000°C, lo que conlleva al ensanchamiento de los picos y a la reducción de la intensidad, en contraste con los picos fuertes que correlacionan los dominios del ion oxígeno que se mantienen ordenados en la sub-red.

El calentamiento a 1300°C (Figura 3.24) las fases no han terminado su formación en el interior de la matriz, es decir, para CB se mantiene la fase  $\gamma$  a 65° y la fase  $\delta$  a 35°, así como la fase  $\alpha$ , mientras que para PI se mantiene la fase  $\gamma$  a 43° y la fase  $\delta$  a 35°, así como para PA la fase  $\gamma$ . Para obtener una muestra con un alto grado de metaestabilidad se debe suprimir la cristalización, a través de la temperatura de densificación que es por debajo de esta misma.

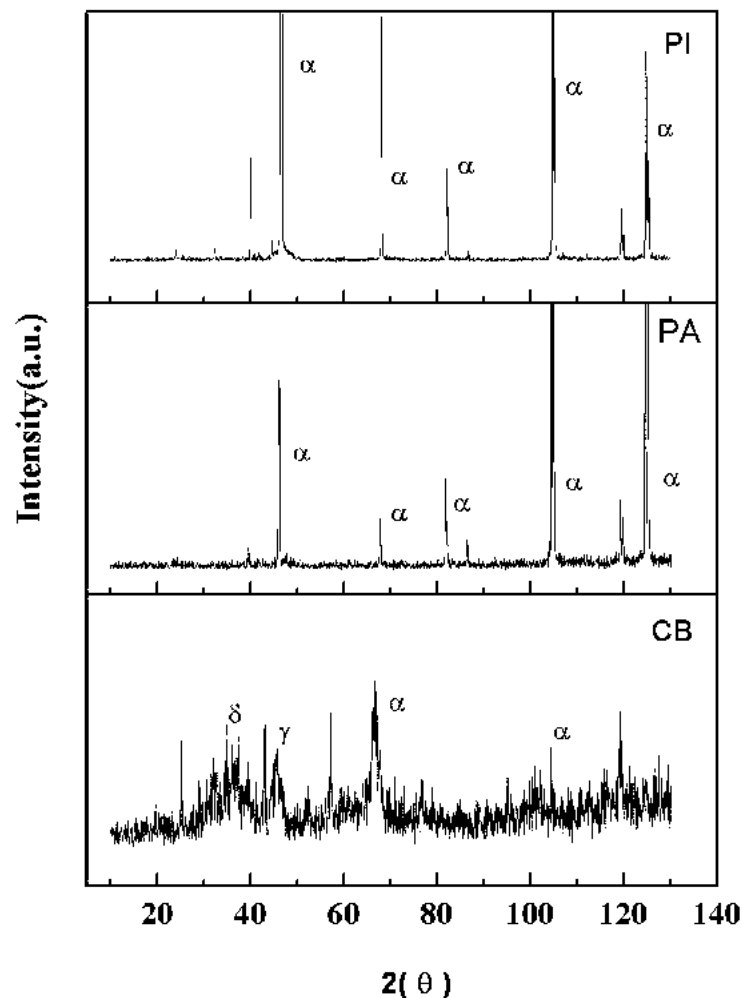


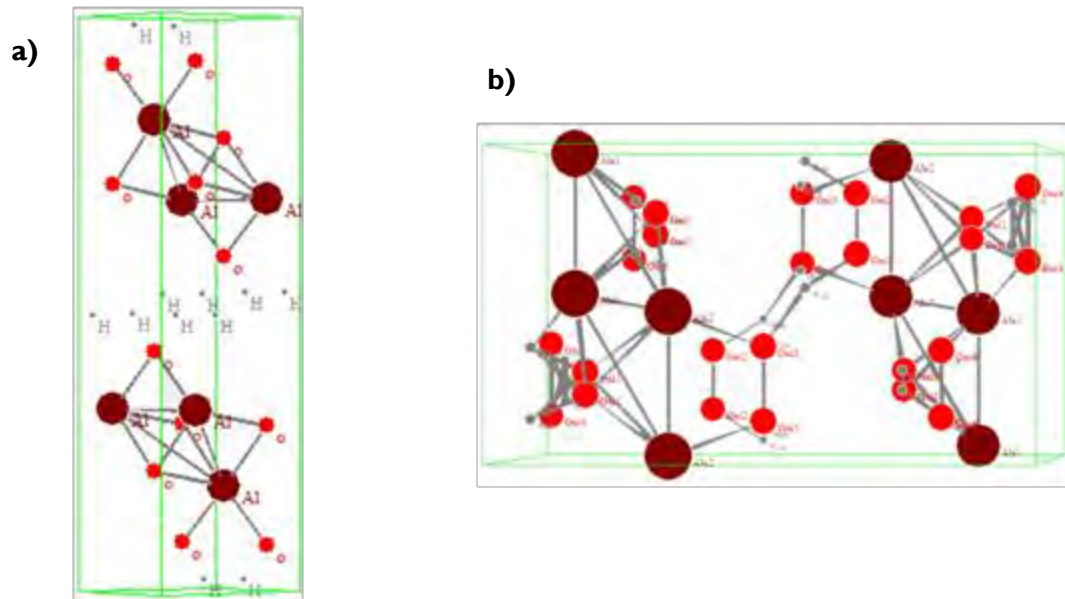
Figura 3.24 DRX de los diferentes conformados en verde de los compactos de forma in situ a 1300°C.

Es decir, para estos polvos la temperatura de densificación es en promedio de 1125°C, lo cual es lo suficientemente baja para evitar la cristalización pero lo suficientemente alta para permitir los cambios de fase. A pesar de que la temperatura de sinterización se mantiene por debajo de la transformación de la fase  $\gamma$  que se identifica en todos los casos a 1300°C la transformación continúa.

Estos cambios estructurales de las alúminas de transición se asocian al movimiento del ion oxígeno, aluminio e hidrógeno. Por lo que en la Figura 3.25 se representa el movimiento de estos iones para las fases primarias. Es decir, la fase predominante a 800°C en los compactos de CB y PI es la fase  $\delta$  en donde los oxígenos están posicionados tanto en la superficie ( $O_{II}$ ) como en el interior de la estructura ( $O_I$ ), mientras que el aluminio se encuentra localizado en el centro del octaedro, rodeado de 4 oxígenos ( $O_I$ ), lo cual es consistente con lo reportado por Boumaza y colaboradores [103], en la Figura. 3.25a, se ilustra el cambio de estas posiciones tomado por XRD de acuerdo a su calentamiento de manera ideal.

Para el conformado por PA las partículas forman fuertes atracciones impidiendo la movilidad del oxígeno ( $O_{II}$ ) por lo cual, este se mantiene sobre la superficie ocupando 2/3 del intersticio octaédrico teniendo como consecuencia el no apareamiento del ion hidrógeno con el ion oxígeno. Al aumentar la temperatura se incrementa la energía cinética de cada ion por lo cual, el ion oxígeno se desplaza ocupando la posición del aluminio parcialmente apareándose con el hidrógeno para formar el enlace del OH que se desprende, colocando al  $O_I$  en la posición tetraédrica (Figura. 3.25b), esto genera una deformación de la red que lleva a la formación de la fase  $\delta$ -romboédrica. Esto es detectado para los compactos conformados por CB y PI (Figura 3.23b). El ion  $Al^{3+}$  ocupa dos capas en posiciones tetraédricas y octaédricas tomando el orden de la  $\delta$  romboédrica que aparece en el pico de 70°, mientras que para el PA los grupos  $OH^-$  se eliminan acomodando la estructura  $(Al_2O)_1.333$ , esto ha sido mencionado por Tsuchida [104], se observa a partir de las representaciones gráficas de los iones, que con el aumento en la temperatura de 1000°C a 1100°C, el hidroxilo que forma aniones se coloca en las esquinas de los octaedros y los iones del aluminio comienzan a ocupar el 50% de los intersticios octaédricos de cada capa sucesiva, lo que genera la evolución a la fase  $\theta$  ortorrómbica. Este comportamiento se encontró para las muestras, PI y PA (Figura 3.23c), indicado por los picos presentes en el

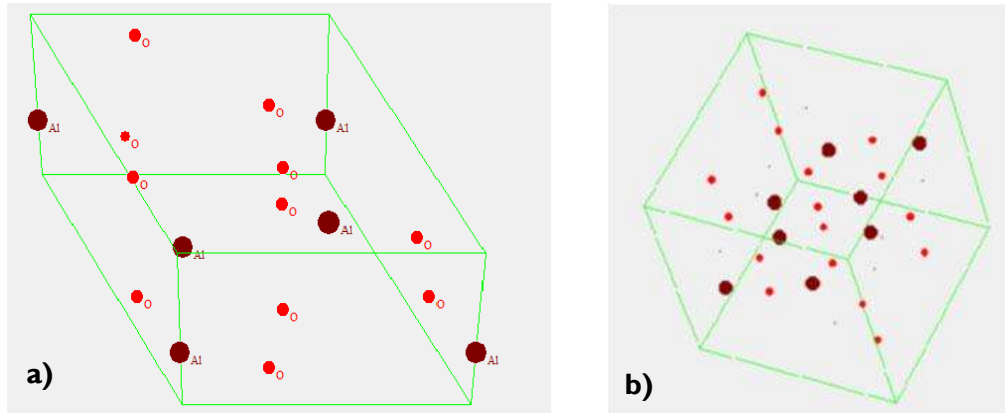
rango de 105-120°. Mientras que la muestra de CB no presentó este acomodo y sigue presente la fase  $\gamma$ .



**Figura 3.25** Representación esquemática de la posición del oxígeno y aluminio en la fase a) Boehmita y b) Gibbsita para las alúminas de transición.

Para los compactos de PA, PI y CB, todavía no se observa el inicio de la nucleación de la fase  $\alpha$  y se mantiene la fase  $\delta$ . Para la temperatura de 1200°C, las fases se nuclean homogéneamente ya que este aumento de temperatura transforma este pico bidimensional a una sola fase, dando pie a la formación de la fase estable, solamente en los compactos de PA y PI, mientras que para los de CB se siguen manteniendo divididos en las fases secundarias de  $\delta$ - $\alpha$ -alúmina. Esto se asocia a que los iones de aluminio están coordinados octaédricamente dando lugar a las bandas de octaedros  $AlO_6$  asegurando la formación de la fase estable para PI hasta los 1300°C (Figura 3.26a), la dirección de estos octaedros define el parámetro “C” de la celda unitaria. Las capas de oxígeno hidroxilo forman un empaquetamiento hexagonal de átomos de aluminio y llenan dos tercios de las filas de  $Al(OH)_6$  en grupos de octaedros y en cada capa se separan por duplicado las filas formando huecos octaédricos. Por otro lado para CB a 1300°C. Los iones OH están posicionados en los vértices de los bordes que unen el  $Al(O-OH)_6$  en grupos juntándolo y formando cadenas dobles de oxígeno. Estos átomos están situados en los vértices que unen las cadenas por duplicado en cada capa sucesiva entre sí (Figura. 3.26b). Donde se observa la formación de

la diáspora y corindón simultáneamente en los ángulos de 90-120°C. Por lo que se explica que el oxígeno forma sub-retículas, que producen difracción de rayos X similares a los patrones de la gibbsita y permite una transformación topotáctica con poca reordenación atómica [105].



**Figura 3.26** Representación esquemática de la posición del oxígeno y aluminio en la fase a) Boehmita y b) Gibbsita para las alúminas de transición [103].

En la Tabla 3.4, se observan las fases presentes a las diferentes temperaturas para cada conformado, aquí podemos observar que a la temperatura de 800°C, para los conformados que poseen una distribución de partículas en el empaquetamiento homogéneo como es CB y PI, favorecen a la transformación topotáctica en las cuatro fases principales secundarias hasta la temperatura de 1000°C, donde los cambios para PA son más notorios ya que el empaquetamiento es heterogéneo y las fases que se presentan no crece de acuerdo a la línea de transformación de la fase  $\delta$  ya que no se presenta. Para los 1100°C los conformados por CB mantienen las cuatro fases, mientras que para PI los cambios son significativos, es decir, la influencia del aumento de la temperatura obliga a los cristales de  $\theta$  a crecer, excediendo su tamaño crítico formando la fase  $\alpha$ , por lo que en los ángulos altos esta fase no se registra. Para los compactos de PA la estructura se expande presentando la fase  $\delta$  y la fase  $\theta$ . Durante la temperatura de transición a 1200°C CB reduce sus fases presentando el acomodo parcial para la fase  $\alpha$  mientras que para PI se prueba la fase secundaria  $\gamma$ , en cambio para PA existe solo la fase  $\alpha$ .



**Tabla 3.4 Representación cualitativa de la evolución de las fases de acuerdo a la temperatura de calentamiento para cada compacto conformados en verde.**

Fases	PA				PI				CB			
	$\gamma$	$\delta$	$\theta$	$\alpha$	$\gamma$	$\delta$	$\theta$	$\alpha$	$\gamma$	$\delta$	$\theta$	$\alpha$
500°C	x	x			x		x			x	x	
700°C	x	x			x		x			x	x	
800°C	x			x x	x	x	x	x		x	x	x x
900°C		x		x x	x		x	x		x	x	x x
1000°C	x	x		x x	x	x	x	x		x	x	x x
1100°C				x	x	x		x		x	x	x x
1200°C					x			x		x		x x
1300°C					x			x		x	x	x
Después					x			x		x	x	x

Después del tratamiento térmico a 1300°C, se analizaron las muestras mediante TEM y los resultados se muestran en la Figura. 3.27. Para la muestra de CB se encontró la fase  $\gamma$ - $\delta$  que generalmente forman la fase  $\alpha$ , debido a su energía libre crítica de nucleación la cual es menor con respecto a la fase  $\alpha$ . Es decir, la fase  $\gamma$  tiene ordenados al ion oxígeno en la segunda capa y puede ser identificado por [2,3,5] el cual corresponde al pico de 45.6 (Figura 3.24). Se puede observar en la FFT que la descomposición de la estructura no se ve afectada en gran medida a un a la temperatura de 1300°C (Fig. 3.27b). Para PI se encontró la fase  $\delta$  [1,0,4] correspondiente a el pico de 45.5° así como la fase  $\alpha$  [1,0,2] correspondiente a el pico de 68.8°, lo que indica que la deformación de la red se debe a la descomposición del ion oxígeno debido a la carga libre, la cual crea vacancias dando lugar a la distorsión de la red (Figura 3.27b), en la FFT donde las líneas no son continuas debido a este trastorno.

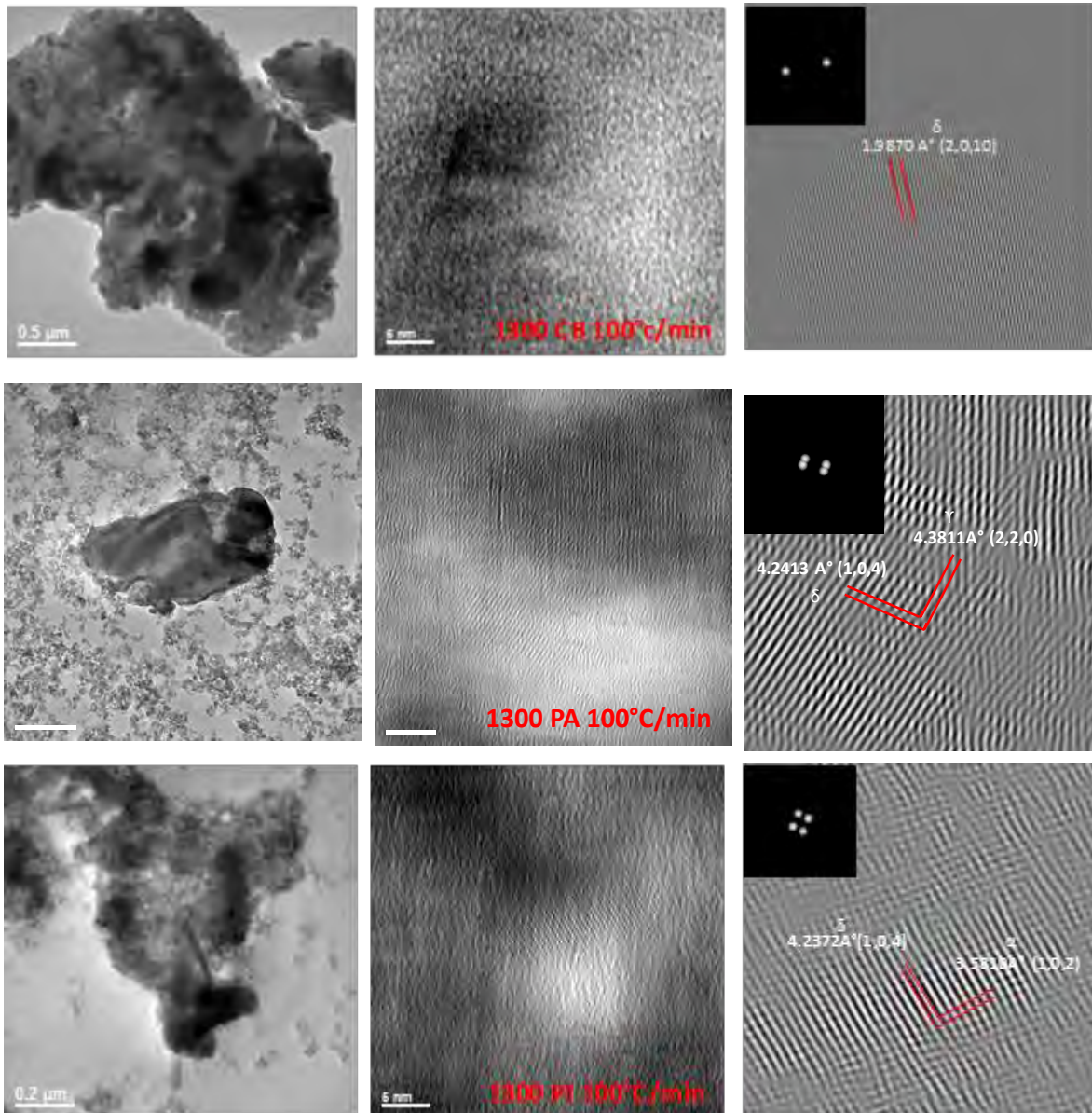
Para PA se encontró en su mayoría la fase  $\alpha$ , sin embargo, por la HRTEM se demuestra que existen trazas de las fases  $\delta$ - $\gamma$  las cuales se nuclean intrínsecamente dentro los cristales de  $\alpha$ .

La fase estable  $\alpha$  tiene una densidad mayor que la fase espinela de defectos y por lo tanto, es energéticamente más favorable a presiones altas. Esto se explica dado que la barrera de nucleación se reduce para la transformación de fase, así, la temperatura de transformación de fase se redujo alrededor de 850°C (Figura 3.27c). Sin embargo, los fenómenos de reorganización y fusión que tienen lugar simultáneamente con la transformación de los cristales de fase  $\gamma$  a los cristales de la fase  $\alpha$ , se inicia con un número de sitios de nucleación los cuales cambian de acuerdo al mecanismo de calentamiento, como fue observado por Herbst. Es decir, en la periferia de los granos  $\alpha$ , ya se han formado espontáneamente por las altas temperaturas cristales de la misma fase.

Para los conformados por PI los cristales de la fase  $\gamma$ , debido a su tamaño nanométrico y a la distancia pequeña que guardan del grano  $\alpha$ , son sensibles a la acción de fuerzas de Van der Waals, lo que les permite moverse y girar sobre si mismos con el fin de avanzar sobre la superficie del grano de la fase  $\alpha$  con una relación de orientación de tipo  $\{111\}_{\gamma} // \{0001\}_{\alpha}$ . Los cuatro planos equivalen a la estructura cúbica de la fase  $\gamma$  por lo que, los cristales rotan o cambian para satisfacer la relación de orientación  $\{111\}_{\gamma} // \{0001\}_{\alpha}$ , en la Figura 3.27b.y Figura 3.27c se observa imágenes de alta resolución donde se puede demostrar que la deformación de la estructura se lleva a cabo en zonas preferenciales, para el caso de PI y PA la deformación no es igual ya que su parámetro de red solo cambia de un acomodo cúbico a uno romboédrico dando paso en su preferencia a la fase  $\delta$ -alúmina. Para los compactos por CB es claro que no sufre transformación debido a las imágenes de HRTEM y FFT donde se denota el crecimiento de la fase  $\delta$ . En las imágenes de campo claro (Figura 3.28a) se observa como los cristales crecen de acuerdo al tipo de conformado acomodando así a los cristales  $\gamma$ -alúmina, como es el caso de la Figura 3.27b y 3.27c de las imágenes de HRTEM.

El análisis de TEM confirma de manera paralela que los cristales de la fase  $\delta$  se encuentran distribuidos de forma heterogénea en los compactos por prensado PA y de forma homogénea para CB, a lo largo de los granos de los cristales  $\alpha$ -alúmina.

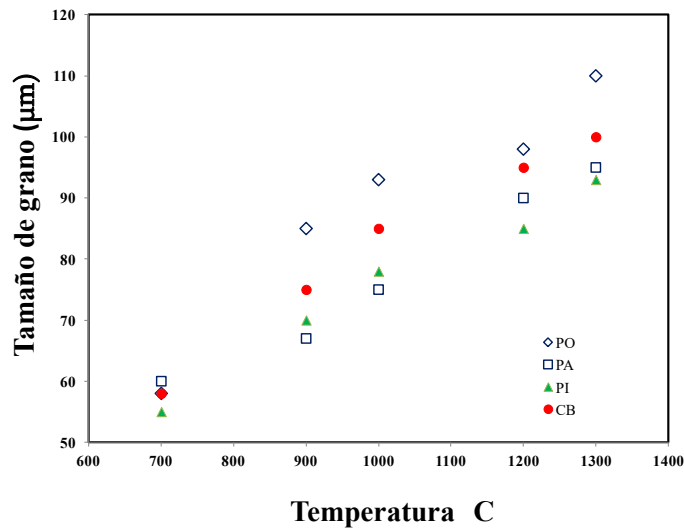
Sin embargo, para los compactos de PI la mayor parte de los cristales de  $\gamma$  fueron confinados en las regiones cristalinas de la  $\alpha$ -alúmina que se atribuye a la fase espinela.



**Figura 3.27** Micrografía de TEM a) Imagen de campo claro del material densificado a 1300°C b) imagen de HRTEM de la región cristalina de la parte media de ( $\alpha$ ), c) Transformada rápida de Fourier (FFT) de la región cristalina de ( $\delta$ ), para cada uno de los diferentes preformados.

Por otro lado se observa que el tamaño de la cristalita, también es afectado por el tipo de conformado en verde, es decir, para los polvos de CB el tamaño del cristal alcanza el equilibrio a un tamaño de 100nm, la característica de este compacto es que a partir de los 800°C y hasta los 1100°C las fases secundarias se mantienen constantes a lo que se atribuye el crecimiento del cristal (85nm), ya que constantemente aumenta los sitios de nucleación.

Apartir de los 1200°C (95nm) la única fase que disminuye en intensidad es la fase  $\delta$ . Por lo que, a los 1200°C alcanza su máximo tamaño de cristal. Mientras que para PA la disminución de presencia de fases se vuelve drástica a partir de los 1200°C quedando libre sitios de nucleación heterogénea para la transformación instantánea de la fases secundarias a partir de los 1000°C alcanzando un tamaño de cristallita de 75nm, donde la fase que se promueve es la fase  $\alpha$  a partir de las cuatro fases secundarias. Para los compactos por PI el tamaño de cristal a 1000°C es de 78nm y para 1100°C las fases se mantienen en  $\alpha$ , mientras que para 1200°C el cristal permanece en un tamaño de 85nm, por lo que la fase  $\gamma$  sin tranformar genera una barrera al desarrollo de nuevos sitios de nucleación para la formación de fase  $\theta$ . En la Figura 3.28 se presentan los valores del tamaño de la cristallita en función de la temperatura de sinterización para los compactos conformados en verde por los distintos métodos.



**Figura 3.28** Gráfica del crecimiento de la cristallita en función de la temperatura por hora de calentamiento para las distintas muestras conformadas en verde.

### 3.4 Resultados de la sinterización por microondas.

En los últimos años se han venido desarrollando, dentro del procesamiento de polvos, técnicas alternativas de calentamiento durante la etapa de sinterizado, entre ellas se encuentra el calentamiento por microondas. Cuando se habla de temperatura y velocidad de calentamiento elevadas, dentro del procesamiento, siempre se refieren a esta alternativa para la etapa final que es la de consolidación, lo cual es atractivo y significativo para crear nuevas investigaciones. Este medio de calentamiento, presenta un fenómeno único que hace

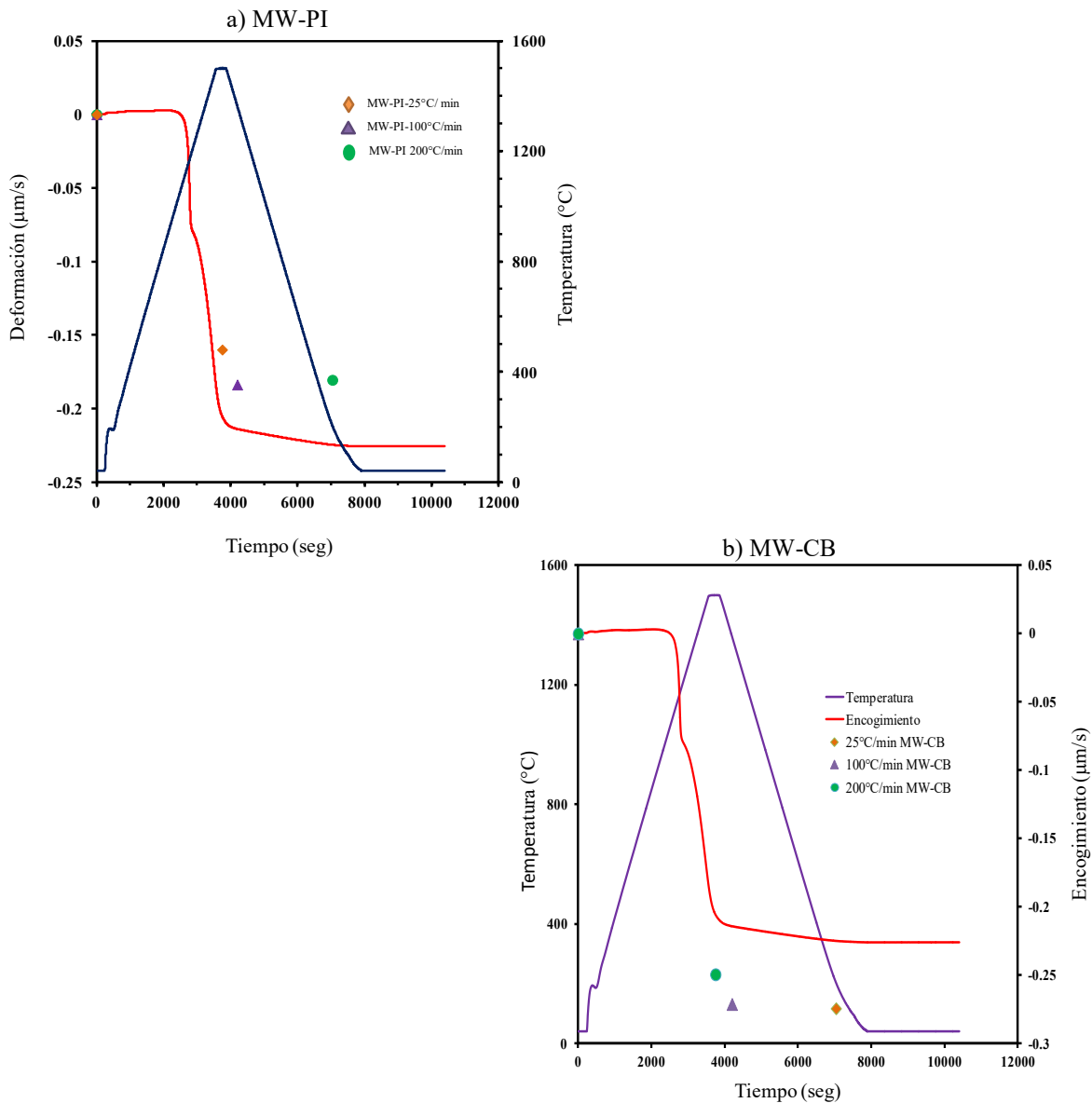
la diferencia con el calentamiento tradicional, no térmico ya que la combinación de la penetración de la energía de microondas con el calentamiento que se genera por las mismas puede reducir considerablemente los gradientes térmicos que permiten obtener una muestra calentada uniformemente. Así, el entendimiento del actuar de las variables dentro del proceso y su efecto en la evolución microestructural, es la clave para iniciar un proceso de sinterización adecuada. Cabe mencionar, que el sinterizado por microondas puede acelerar el proceso de densificación y terminar en una microestructura relativamente uniforme comparado con la obtenida por el calentamiento convencional.

En el presente trabajo, en la ruta de calentamiento por microondas se mantiene la velocidad constante a  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ó  $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$  a temperaturas de  $1200^{\circ}\text{C}$  a  $1500^{\circ}\text{C}$  con un tiempo de estancia de 5 minutos para los conformados en verde producidos por PI y CB, ya que los conformados por PA no son adecuados para este medio de sinterización debido a la disminución de la presión, no uniforme en el compacto. Por efecto de comparación con la técnica SPS y convencional se realizó un corrida única para los dos tipos de conformado a una velocidad baja de  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  a  $1500^{\circ}\text{C}$  por un tiempo de residencia de 5 minutos. Cabe mencionar que para este calentamiento los datos del encogimiento se tomarán únicamente de los datos geométricos físicos.

En la Figura 3.29, se muestra la gráfica representativa del encogimiento, tiempo y temperatura para las muestras sinterizadas por microondas donde se observa que el comportamiento del calentamiento no es uniforme ya que notamos (curva azul) un desfase en la línea de inicio, esto se debe a que los materiales cerámicos como la alúmina no acoplan sus longitudes de onda con la de microondas hasta después de los  $500^{\circ}\text{C}$ , donde la línea sigue su tendencia en aumento hasta llegar a la temperatura de sinterización.

En la Figura 3.29, se puede observar a la velocidad de  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  como es de esperarse, el encogimiento es menor ya que esta se expone a un mayor tiempo a la radiación mientras se estabiliza la temperatura, lo que da tiempo a que la distribución de calor sea uniforme en el interior del compacto. Sin embargo, para los conformados por CB el encogimiento es significativo, es decir a la velocidad de  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  encoge un 33% más que la muestra conformada por PI. A las velocidades altas de  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y  $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , el encogimiento para PI es similar, sin embargo, el efecto mayor se observa en la densidad. A diferencia de

los de CB, para las velocidades de 25 y 100°C/min el encogimiento es similar y para 200°C/min existe una diferencia marcada en un 40%.



**Figura 3.29** Gráfica representativa del calentamiento por microondas para los compactos de alúmina conformados por PI y CB a las distintas velocidades de calentamiento.

Una vez más, se comprueba que el empaquetamiento durante el conformado en verde lleva una consecuencia primordial y con el método de calentamiento se incrementa. Si observamos la gráfica de la Figura 3.29b para CB el encogimiento es mayor del 45% con respecto a los calentados por métodos tradicionales. El efecto del microondas sobre los conformados es notable para el empaquetamiento en CB. El calentamiento uniforme es más sencillo de controlar en estos compactos por CB que para los conformados por PI, aun así

el detrimento de la densidad sobre CB es mayor para estos compactos como se puede observar en la Figura 3.30.

La densidad para preformados por PI sinterizados por microondas a la velocidad de 25°C/min presenta una densidad relativa de 0.93, mientras que para 100°C/min es del 0.96, sin embargo, es menor para velocidades de 200°C/min con un valor de 0.75. Estos resultados establecen una de las ventajas principales para el calentamiento a velocidades altas, la densidad es mayor que por medios convencionales. Hablando de los conformados por CB a baja velocidad de 25°C/min reporta una densidad relativa mayor en un 0.2% que para PI, 0.97 a las velocidades altas 100°C/min una densidad relativa de 0.85 es decir, 0.4% menor que para los compactos por PI. Estos resultados establecen que los conformados por CB necesitan de un tiempo mayor de exposición a la radiación para obtener una densidad relativa alta, esto es asociado a su empaquetamiento, al ser uniforme disminuye la radiación local y disminuye el coeficiente térmico del material que provoca que se caliente de manera estable.

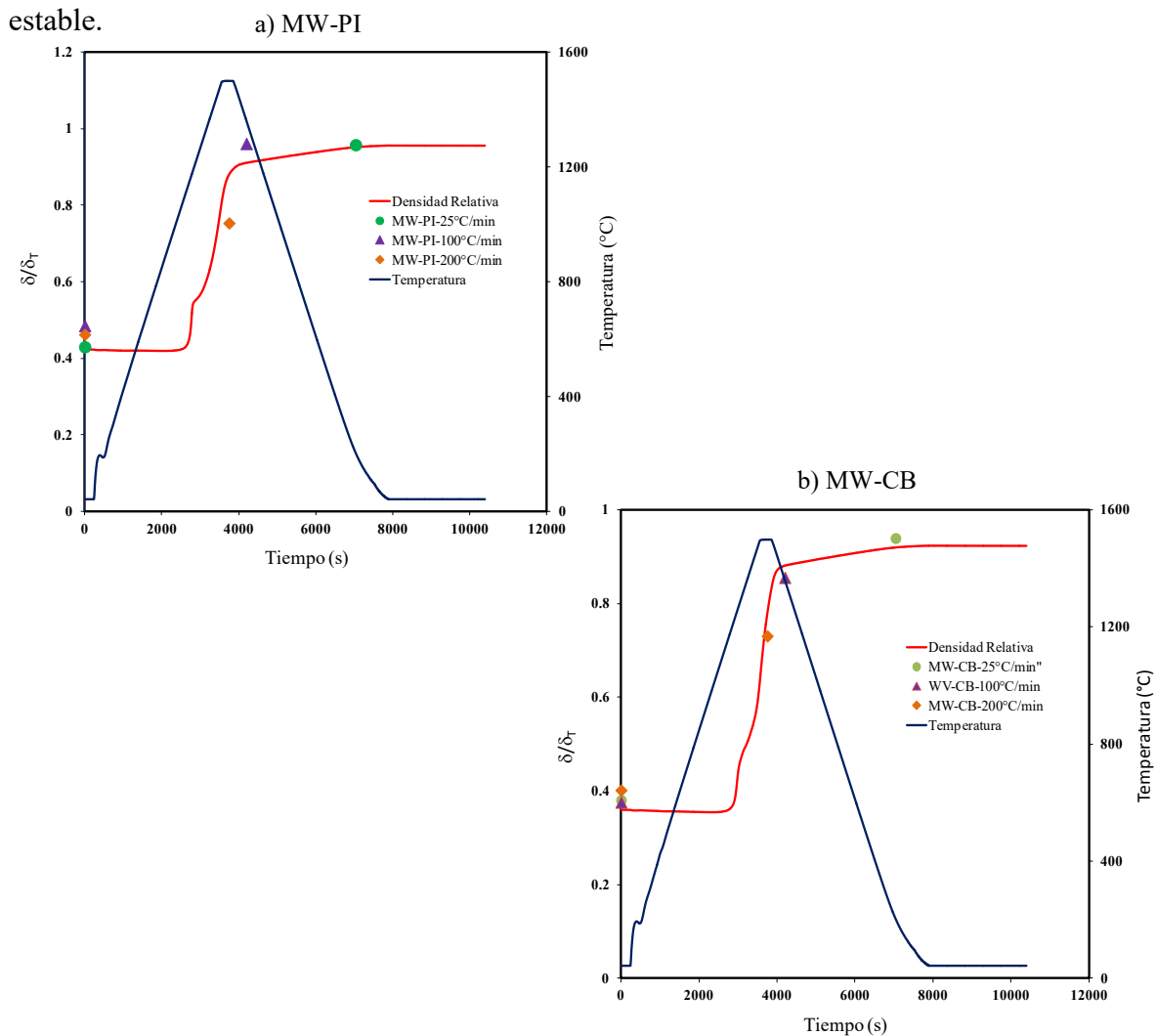


Figura 3.30 Gráfica de la densidad relativa con respecto al tiempo y temperatura para los conformados por PI y CB.

M.C. Azucena Arellano Lara

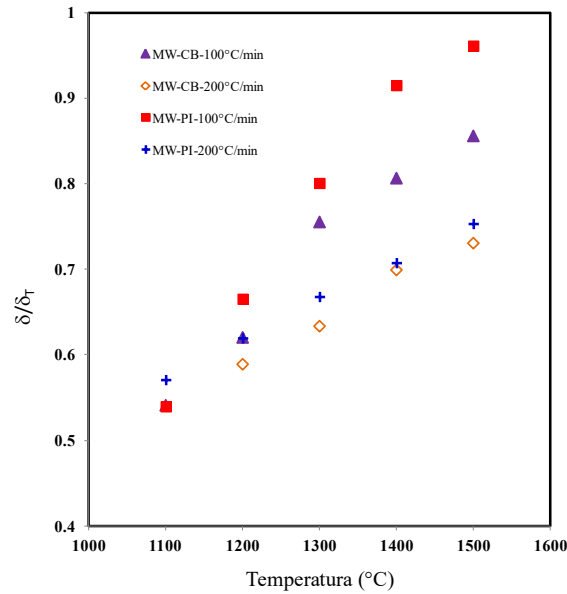
Si la potencia se incrementa hasta superar la potencia crítica, el calor por radiación se incrementara dando lugar a la fuga térmica que tienen los compactos por PI, al tener una distribución menor de partículas durante el prensado acelera el calentamiento por radiación.

En la gráfica de la Figura 3.31, se presenta el análisis sobre el efecto de la velocidad con la densidad relativa para ambos conformados, en función de la temperatura de sinterización. Es de esperarse que el comportamiento sea similar por cualquier método de calentamiento, es decir, a mayor temperatura mayor densidad relativa. En la Figura 3.31, se observa que a las temperaturas de 1100°C y 1200°C ambos compactos (CB y PI) guardan casi la misma densidad, para las dos velocidades de calentamiento (100°C/min y 200°C/min) y conforme aumenta la temperatura, la densidad a la velocidad de 100°C/min se aleja logrando una diferencia del 15% con respecto a la velocidad de 200°C/min a 1500°C. Sin embargo, los conformados por PI (0.96) en comparación con los de CB (0.85) solo se tienen una diferencia del 9% en densidad relativa.

Al término de la temperatura de sinterización los conformados por PI presentan una muestra 10% más densa que en la muestra por CB. Por otro lado, la densificación es mayor para los compactos por CB, ya que inicialmente se parte de una densidad en verde del 0.40 y para los de PI de 0.58, siendo así un densificación para CB 8% mayor. En el caso de 200°C/min, la diferencia entre CB y PI en cuanto a la densidad relativa se puede estimar como equiparable, porque se mantienen en un rango de 0.60-0.70. Caso contrario para la velocidad de 100°C/min, donde la diferencia para la densidad relativa de un conformado a otro es significativo (0.97) para PI y (0.85) para CB.

La sinterización es un proceso en el cual el transporte de masa juega un rol muy importante. Desde el punto de vista termodinámico, la fuerza impulsora para la sinterización es la reducción de la energía interfacial total, que depende sólo de los estados inicial y final de los parámetros termodinámicos que describen el proceso en general, pero no depende de la ruta para llegar a esos valores específicos. Por otro lado, para lograr una sinterización se debe tener un mínimo de energía que permite vencer la energía potencial que impide que los átomos dentro del sólido estén en difusión. Esta energía mínima se denomina energía de activación.

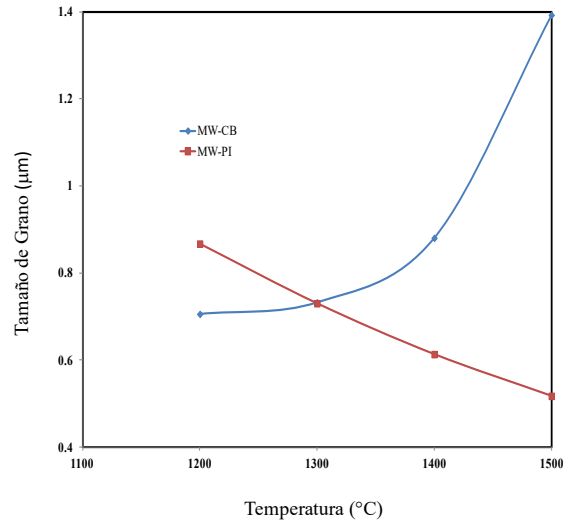




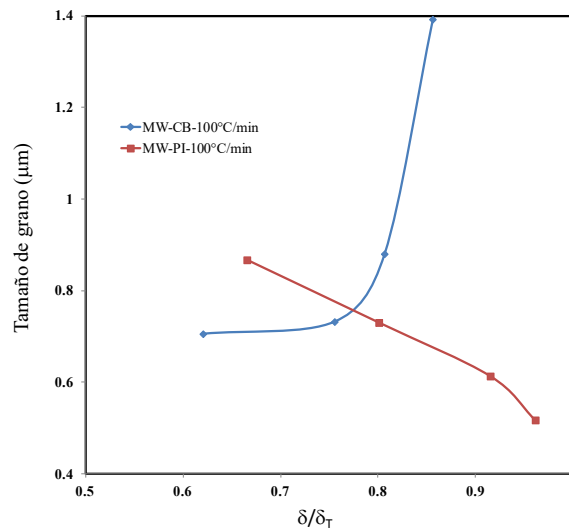
**Figura 3.31** Gráfica comparativa del efecto de la velocidad para los conformados por PI y CB sobre las velocidades de 100 y 200°C/min.

La etapa intermedia de la sinterización se considera como una región donde la densidad ocurre con un crecimiento mínimo del grano en la Figura 3.32, se observa como el crecimiento de grano para los compactos por CB siguen un crecimiento exponencial con la temperatura, sin embargo, para los conformados por PI este crecimiento es inverso, es decir, a mayor temperatura menor crecimiento de grano. Al observar el comportamiento de tamaño de grano con la densidad relativa mostrado en la Figura 3.33, vemos que la densidad para CB aumenta conforme aumenta el tamaño de grano y para los de PI es inverso, siguiendo el comportamiento observado en la gráfica anterior en la Figura 3.32.

Debido a que el tamaño de grano depende fuertemente de la densidad las muestras sinterizadas, PI en comparación con las de CB, el crecimiento de grano no responde a lo establecido por medios convencionales y termina con un tamaño de grano pequeño ( $0.50\mu\text{m}$ ) a temperaturas altas con una densidad alta (0.9615), por lo que el medio de calentamiento por radiación tiene una influencia sobre el desarrollo de este crecimiento. Es decir, el crecimiento de grano por microondas además de la temperatura, está basado en el tiempo de exposición a la radiación y la razón por la que los resultados muestran un crecimiento de grano menor se asocia a la disminución del acoplamiento con los campos del microondas con los de difusión del transporte de masa del empaquetamiento por PI.



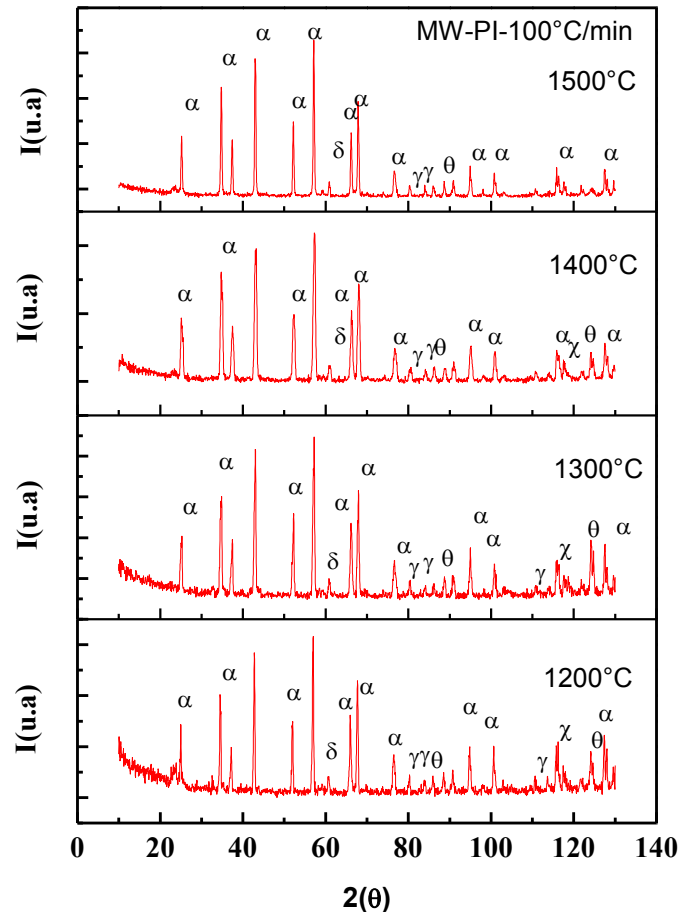
**Figura 3.32** Gráfica del crecimiento de grano con la temperatura para los conformados por PI y CB.



**Figura 3.33** Gráfica del crecimiento de grano con respecto a la densidad relativa para los conformados PI y CB.

### 3.4.1 Efecto de la velocidad de calentamiento en MW.

La sinterización por microondas en general se caracteriza por la inhibición del crecimiento de grano y por el control de la microestructura a través de la velocidad de calentamiento y los tiempos de residencia cortos. Sin embargo la evolución de las fases (en este caso alúminas de transición) representa todavía un reto. Por lo que en este apartado se hace un estudio de la transformación de fases de acuerdo a la velocidad y temperatura de calentamiento.



**Figura 3.34 DRX de los conformados por PI a las diferentes temperaturas, sinterizadas por microondas a una velocidad de 100°C/min.**

En la Figura 3.34, se presentan los resultados de DRX para los preformados por PI y sinterizados a diferentes temperaturas para una velocidad de calentamiento constante de 100°C/min. Así mismo, en la Tabla 3.5 se enlistan las propiedades físicas de los compactos sintetizados por las velocidades de calentamiento de 100°C/min y 200°C/min, la evolución de la transformación de  $\gamma$  a  $\alpha$ -alúmina y se puede decir que a mayor temperatura mayor transformación de fase, ya que por este medio de calentamiento la transformación se lleva a cabo casi en su totalidad, es decir, en un 97%. Comparado con la velocidad de 200°C/min donde la fase se transforma en un 90%. El calentamiento por microondas crea sitios de nucleación que facilita la transformación de la fase  $\gamma$ -alúmina a la fase  $\alpha$ -alúmina. Por lo que a estas velocidades la fase empieza a transformar a partir de 1000°C y para 1100°C se tiene un porcentaje de fase del 90% (100°C/min). La cuantificación de fases durante el sinterizado por microondas revela que por PI a 1000°C la transformación de fases inicia

con buen acomodo de cristales en su núcleo y con el incremento de la temperatura transforma en un 94% como se muestran los picos de  $80^\circ$  a  $100^\circ$ , con un tiempo de residencia de 5 minutos. Sin embargo, la transformación de fase comienza a  $800^\circ\text{C}$ , esta temperatura es baja en comparación con la temperatura reportada con el calentamiento convencional [106].

En la muestra sinterizada a  $1500^\circ\text{C}$ , la transformación es completa dada la intensidad del pico a  $40^\circ$  y  $45^\circ$  característico del corindón (Figura 3.34). Esto comprueba que la estructura inicial de la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se deforma en su interior de un empaquetamiento romboédrico a uno hexagonal. La transformación total de la fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se detecta en el pico a  $68^\circ$  y en el rango de  $90^\circ\text{-}100^\circ$ , donde en el espectro de rayos X de las muestras tratadas a  $1500^\circ\text{C}$  se observa la transformación completa de la fase, asociado a la disminución de la intensidad de los picos en este rango, los mismos que están presentes en el espectro de las muestras tratadas a  $1000^\circ\text{C}$ . La posición del aluminio en la estructura final sobre la fase estable, solo cambia de posición dentro de la estructura, sin embargo, el oxígeno permanece en su posición por lo que las distancias interplanares de los picos principales solo tienen un desfase de centésimas.

Un resumen de las características físicas del sinterizado por microondas se presenta en la Tabla 3.5. En primera instancia se puede observar una la disminución del área superficial entre las temperaturas de  $1100$  a  $1200^\circ\text{C}$ . Esta disminución es del 90%, asociado al cambio de fase entre la  $\gamma$  y la  $\alpha$ -alúmina. Estos resultados son coherentes con los observados en XRD ya que a medida que aumenta la temperatura, la intensidad y nitidez de los picos principales de la fase  $\alpha$ -alúmina. ( $45^\circ$ ,  $73^\circ$ ,  $84^\circ$ ) se incrementan, ver Figura 3.34. Como se esperaba, el área superficial disminuye conforme aumenta la temperatura, para las distintas velocidades en los compactos MV-PI. Claramente los resultados muestran una correlación directa entre el área superficial específica y el aumento de la densidad, sin embargo, la disminución del área específica de 56 a 7.85 aumenta los sitios de nucleación para transformar la fase.

Estos datos indican que las transformaciones secundarias a la fase  $\alpha$  ( $\delta\text{-}\theta$ ) fue satisfactoria en el rango de temperatura a  $1100^\circ\text{C}$ . El aumento en el tamaño de la cristalita en el sinterizado por microondas, está asociado con la secuencia de fases en las transformaciones polimórficas de la fase  $\gamma\text{-}\alpha$ , lo que se correlaciona con el análisis por

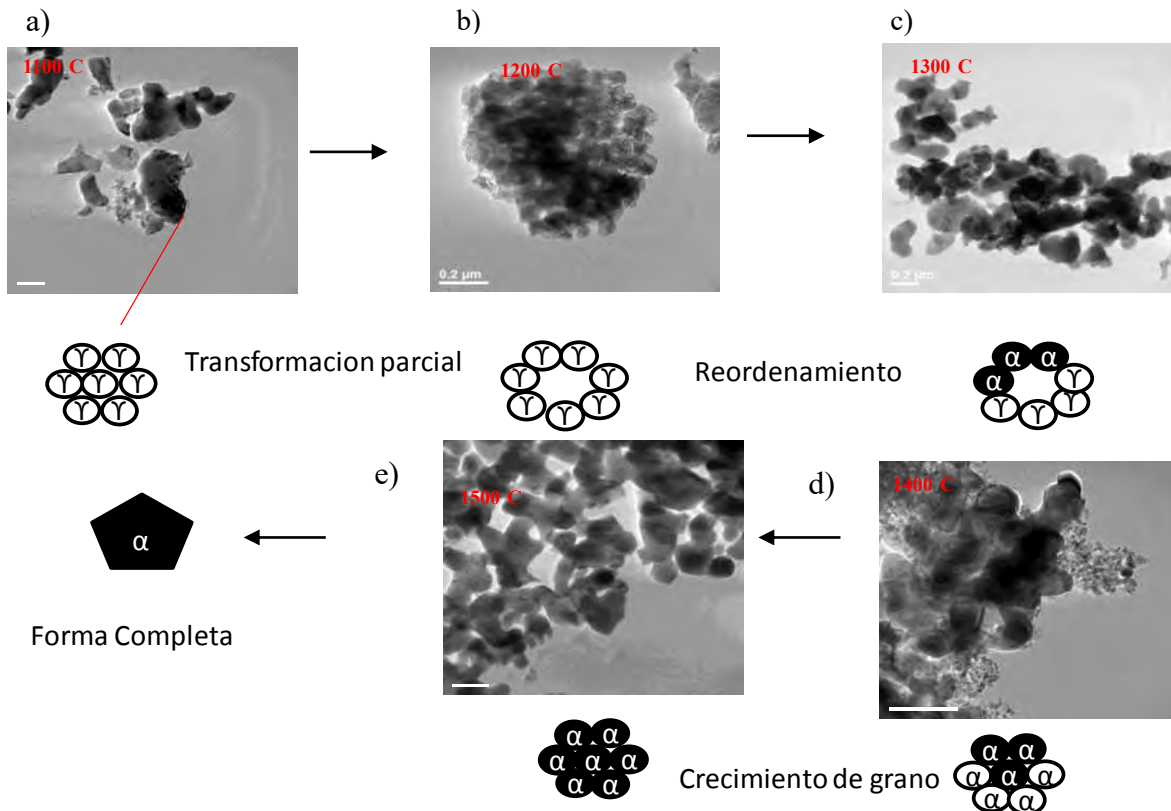
microscopía electrónica de transmisión en imágenes de campo claro, mostradas en la Figura 3.35, se puede observar que al aumentar el tamaño de los cristales a 1200°C se observa como la fase  $\gamma$  crece en el interior del cristal rodeada de cristales de la fase  $\alpha$  lo que impide el crecimiento del tamaño de la colonia de  $\alpha$  (Figura 3.35b). Sin embargo, la distribución de los cristales  $\alpha$  dentro de la colonia comienzan a difundirse de forma homogénea a 1300°C disminuyendo el tamaño de los cristales y conforme aumenta la temperatura termina de difundir la colonia  $\alpha$ , sobre los cristales  $\gamma$  (Figura 3.35c). A 1400°C las colonias de  $\alpha$  están presentes, las observaciones aseveran que no es necesario que los cristales de la fase  $\gamma$  estén en contacto con la fase  $\alpha$  porque la transformación de fase se lleva a cabo dentro de la matriz de los cristales  $\gamma$ , contrariamente a lo que se había propuesto anteriormente (Figura 3.35d), el reordenamiento de los cristales de alúmina  $\gamma$  conducen a la formación de cristales de alúmina  $\alpha$  sobre la superficie del grano. El tamaño de este grano, después de la sinterización es un poco diferente a la de los cristales  $\gamma$ , por el efecto de la coalescencia. Esta discrepancia se atribuye al número de sitios de nucleación heterogénea, los cuales están presentes de acuerdo a la presión de la distribución sobre el compacto.

**Tabla 3.5 Propiedades Físicas de los compactos por PI Sinterizados por microondas.**

T (°C)	Área Superficial		% de la fase $\alpha$		Tamaño del grano ( $\mu\text{m}$ )		Densidad Relativa	
	Específica ( $\text{m}^2/\text{gr}$ )		después de la sinterización					
PI	100°C/m	200°C/m	100°C/m	200°C/m	100°C/m	200°C/m	100°C/m	200°C/m
1100°C	56	60.1	90	80	1.1047	2.26	0.5397	0.57
1200°C	7.85	8.6	93	84	0.867	2.12	0.6655	0.61
1300°C	4.6	6.3	94	85	0.73	1.53	0.8008	0.66
1400°C	2.8	5.2	96	87	0.613	1.25	0.9151	0.70
1500°C	1.4	1.7	97	90	0.517	1.12	0.9613	0.75

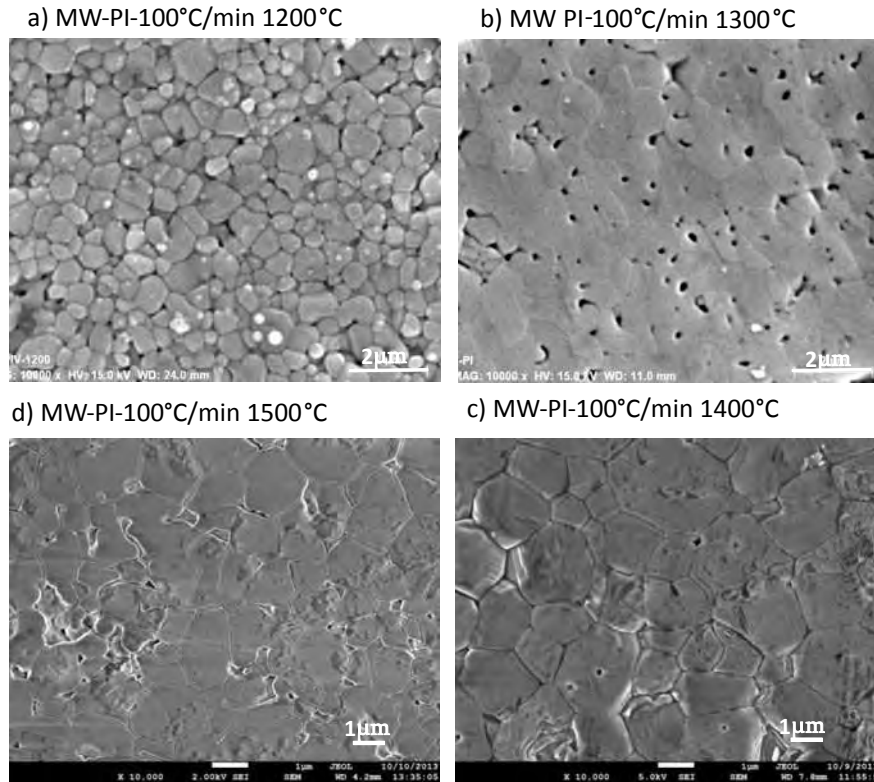
El incremento del tamaño de grano se observa en la micrografías de MEB donde se comprueba la disminución del tamaño de grano con la evolución de los cristales en TEM, para la muestra calentadas a 100°C/min y sinterizados por microondas, donde una vez más se observa la influencia del medio de calentamiento Para la muestra de MW-PI a las diversas temperaturas de sinterización se puede decir que la distribución de tamaño de

grano es homogénea, se observa porosidad intergranular y en general un acomodo hexagonal, por último para los compactos MC-PI a  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$  a  $1500^{\circ}\text{C}$  el tamaño de grano se reporta de  $0.58\mu\text{m}$  como puede observarse en la Figura 3.36



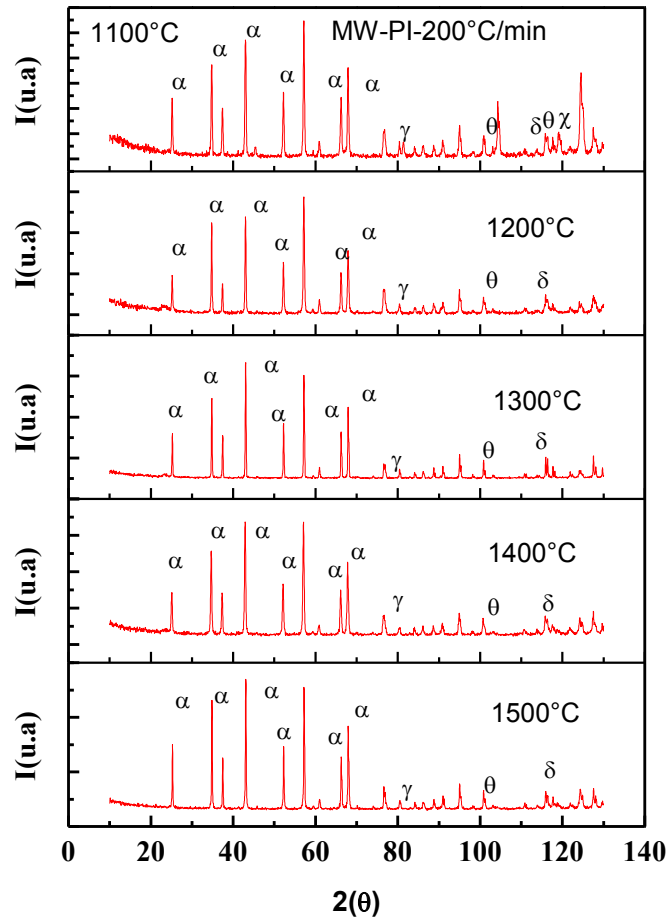
**Figura 3.35** Micrografías de campo claro que muestra la evolución de los cristales de  $\theta$ - $\alpha$  aumento con el aumento de la temperatura, en una muestra sinterizada por microondas a  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para conformados por PI a)  $1100^{\circ}\text{C}$ , b)  $1200^{\circ}\text{C}$ , c)  $1300^{\circ}\text{C}$ , d)  $1400^{\circ}\text{C}$  y e)  $1500^{\circ}\text{C}$ .

El incremento del tamaño de grano se observa en la micrografías de MEB donde se comprueba la disminución del tamaño de grano con la evolución de los cristales en TEM, para la muestra calentadas a  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y sinterizados por microondas, donde una vez más se observa la influencia del medio de calentamiento Para la muestra de MW-PI a las diversas temperaturas de sinterización se puede decir que la distribución de tamaño de grano es homogénea, se observa porosidad intergranular y en general un acomodo hexagonal, por último para los compactos MC-PI a  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$  a  $1500^{\circ}\text{C}$  el tamaño de grano se reporta de  $0.58\mu\text{m}$  como puede observarse en la Figura 3.36.



**Figura 3.36** Micrografías de MEB de los compactos conformados por PI y sinterizados a diferentes temperaturas por microondas a 100°C/min a) 1200°C, b) 1300°C, c) 1400°C y d) 1500°C.

Las fases presentes para la velocidad de 200°C/min, a pesar de que es muy corto el tiempo de permanencia del compacto a la radiación, se obtiene una densidad relativa de 0.75 con una transformación de fase del 90% para una temperatura de 1500°C. Por otro lado, cabe mencionar que antes de la transformación de fase, el crecimiento del cristal para ambas velocidades es el mismo, es decir, no hay difusión de la fase  $\gamma$ - $\alpha$  solo se reacomodan entre sí y los picos principales de la fase alfa se presentan en  $2\theta$  de 30° a 60°. La diferencia de fases se observa en ángulos altos a partir de  $2\theta$  de 100°, es decir, fases secundarias se hacen presentes y disminuyen la energía de activación por la nucleación heterogénea característica de este calentamiento, se presenta la fase  $\delta$  junto a la fase  $\theta$  a partir de los 1300°C (pico de 120°), lo que indica que la fase que comienza a difundir es  $\delta$  y hace crecer el grano para formar  $\alpha$ . A partir de los 1400°C esta fase ya no difunde y la microestructura es característica para los compactos por PI.



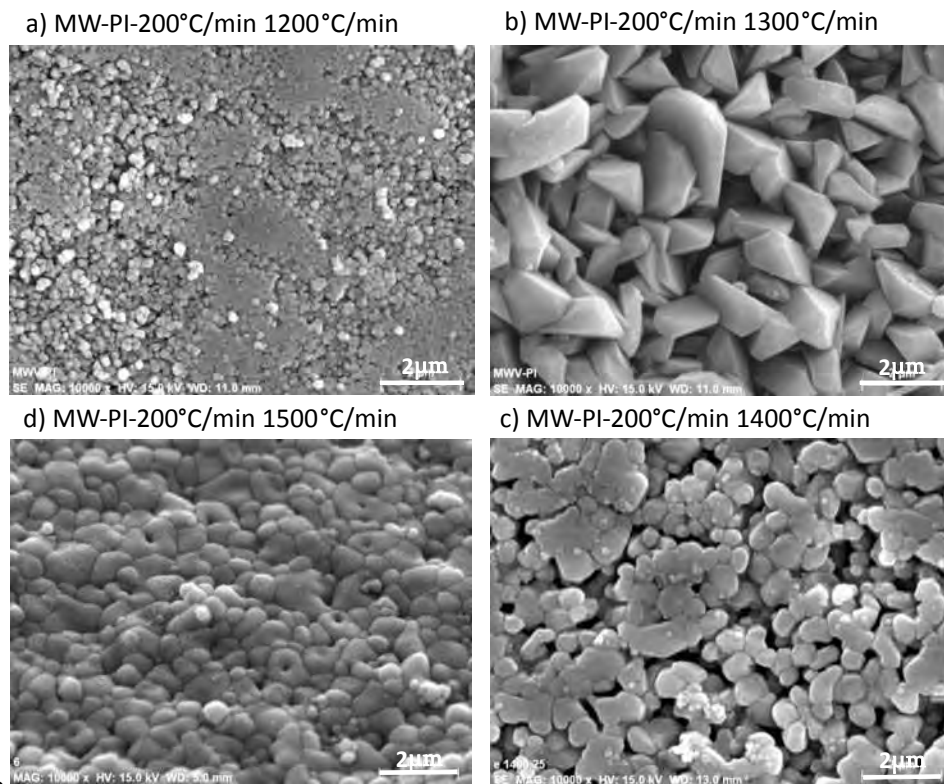
**Figura 3.37** DRX de los conformados por PI a las diferentes temperaturas de sinterización por microondas a una velocidad de 200°C/min.

La Figura 3.38, muestra las imágenes por MEB para estos compactos preformados por PI y sinterizados a las diferentes temperaturas por microondas a una velocidad de calentamiento de 200°C/min.

En la Figura 3.39, presenta los resultados de DRX para los conformados por CB y sinterizados por microondas a las distintas temperaturas con una velocidad de 100°C/min. En comparación con los conformados por PI las muestras de CB presentan la fase  $\gamma$  a temperaturas de 1200°C y conforme aumenta la temperatura las fases termodinámicas se hacen presentes en el pico 58° a 1300°C y 1400°C observamos la presencia de la fase  $\delta$ , que es una fase amorfa de la boehmita debido a la hidratación del trióxido de aluminio causado por el calentamiento que provoca la formación en la superficie de una molécula de agua. La fase  $\theta$  presente en todas las temperaturas (pico de 84.3°) es la responsable del crecimiento vermicular para este compacto, y del aumento del crecimiento de grano ya que



forma canales para formar la estructura ortorrómbica como se observa en la Figura 3.40. A la temperatura de 1200°C, a pesar de que la densidad es baja 0.62 se nota claramente la estructura vermicular, a las temperaturas superiores el crecimiento de grano es significativo (0.85 $\mu\text{m}$ ) en comparación con el tamaño de grano original (0.50 $\mu\text{m}$ ). Sin embargo, la sinterización si se lleva a cabo logrando una densificación del 35% más que la densidad de los compactos en verde. Finalmente a 1500°C, se obtiene densidad relativa del 0.85 por lo que el tamaño de grano aumenta hasta 0.85 $\mu\text{m}$ .



**Figura 3.38** Micrografías de MEB para los compactos preformados por PI sinterizadas a diferentes temperaturas por microondas a la velocidad de 200°C/min.

La Figura 3.41, presenta los resultados de DRX para el caso de los preformados por CB y sinterizados por microondas a 200°C/min a las distintas temperaturas. Para las muestras calentadas 200°C/min para los compactos por CB (Figura 3.41) presentan la fase  $\delta$  a temperaturas de 1200°C y para 1300°C esta fase desaparece transformando en un  $\phi$ -alúmina que se considera una piomita que es la deuteración de los hidróxidos, es decir solo cambian los enlaces de la estructura cristalina de la boehmita de una romboédrica a una monoclinica, para las temperaturas de 1400°C y 1500°C esta fase es estable y se denota por los picos a 110° [103].

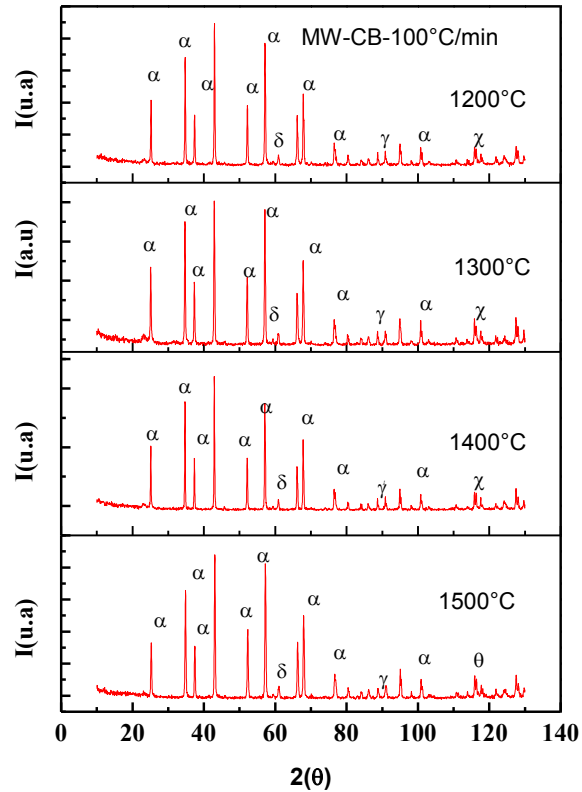


Figura 3.39 DRX de los conformados por CB sinterizadas a diferentes temperaturas por microondas a una velocidad de 100°C/min

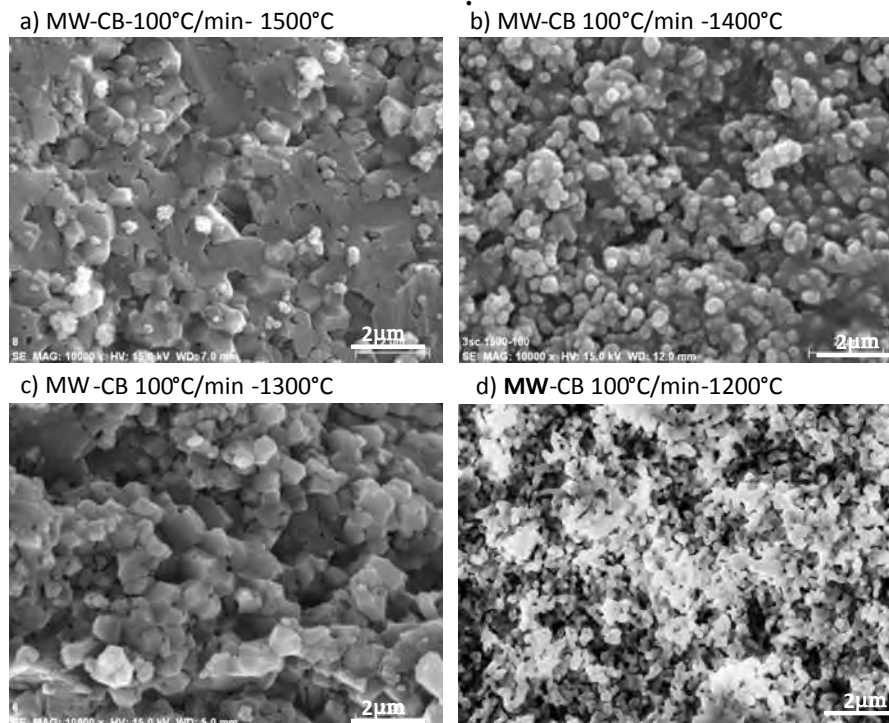
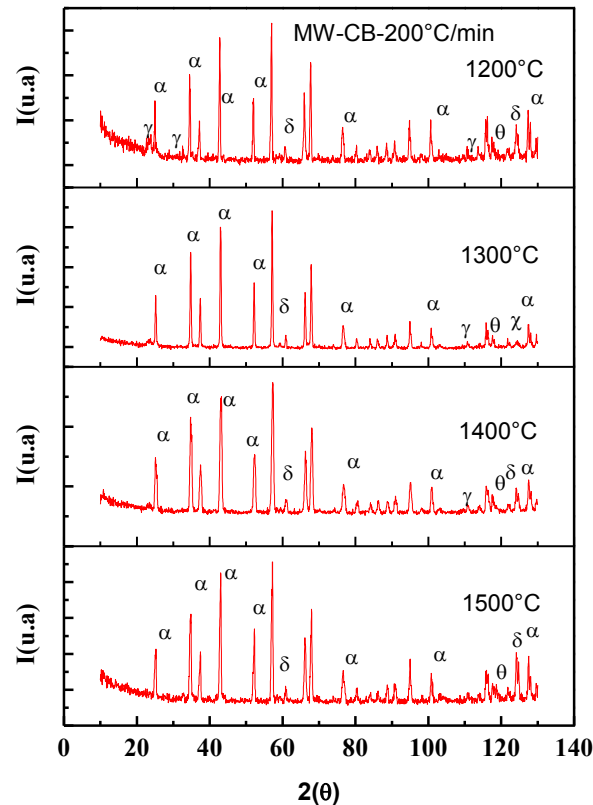


Figura 3.40 Micrografías de MEB de muestras conformadas por CB sinterizadas por microondas a una velocidad de 100°C/min a) 1200°C, b) 1300°C, c) 1400°C y d) 1500°C.

Las fases secundarias se hacen presentes independientemente de la temperatura, es decir, en el pico de  $2\theta$  de  $84^\circ$  la fase  $\theta$  se nota desde  $1300^\circ\text{C}$  a  $1500^\circ\text{C}$  ver Figura 3.41.



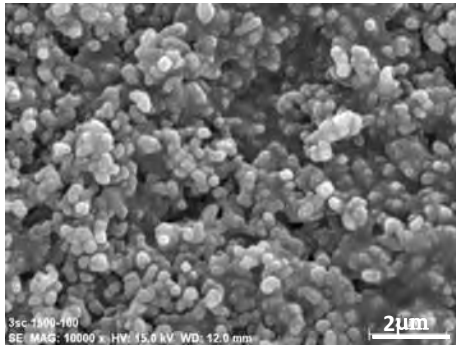
**Figura 3.41** DRX de los conformados por CB a las diferentes temperaturas sinterizadas por Microondas a una velocidad de  $2100^\circ\text{C}/\text{min}$ .

La temperatura de  $1200^\circ\text{C}$  presenta una densidad relativa baja de 0.58 se nota claramente el inicio de la sinterización, ya que en algunas zonas se observa la aglomeración de los polvos. A las temperaturas más elevadas el crecimiento de grano no es significativo ( $0.73\mu\text{m}$ ) en comparación con el tamaño de grano a la temperatura más baja. Sin embargo, la sinterización si se lleva a cabo logrando una densificación del 25% más que la densidad de los compactos en verde. Finalmente a  $1500^\circ\text{C}$ , se obtiene densidades del 0.75 por lo que el tamaño de grano aumenta hasta  $0.75\mu\text{m}$  (Figura 3.42). El resumen de las propiedades físicas de los compactos de CB sinterizados a  $100^\circ\text{C}/\text{min}$  y  $200^\circ\text{C}/\text{min}$  se resumen en la Tabla 3.6.

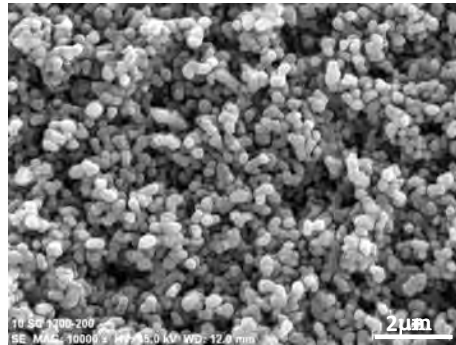
**Tabla 3.6 Propiedades Físicas de los compactos Sinterizados por Microondas.**

Temp (°C)	Área Superficial Específica (m <sup>2</sup> /gr)		% de la fase $\alpha$ después de la sinterización		Tamaño del Cristal ( $\mu\text{m}$ )		Densidad Relativa	
	100 °C/min	200 °C/min	100 °C/min	200 °C/min	100 °C/min	200 °C/min	100 °C/min	200 °C/min
1200	8.85	10	80	64	0.620	0.60	0.6204	0.58
1300	1.9	1.8	83	78	0.754	0.73	0.7553	0.60
1400	1.6	1.5	86	83	0.506	0.78	0.806	0.66
1500	1.3	1.2	90	86	0.855	0.785	0.8559	0.73

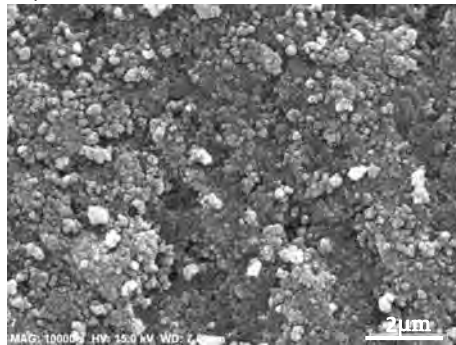
a) MW-CB 200°C/min 1500°C



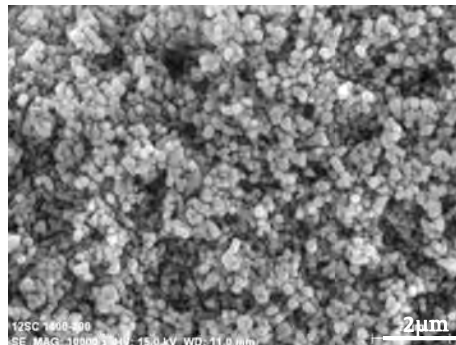
b) MW-CB 200°C/min 1400°C

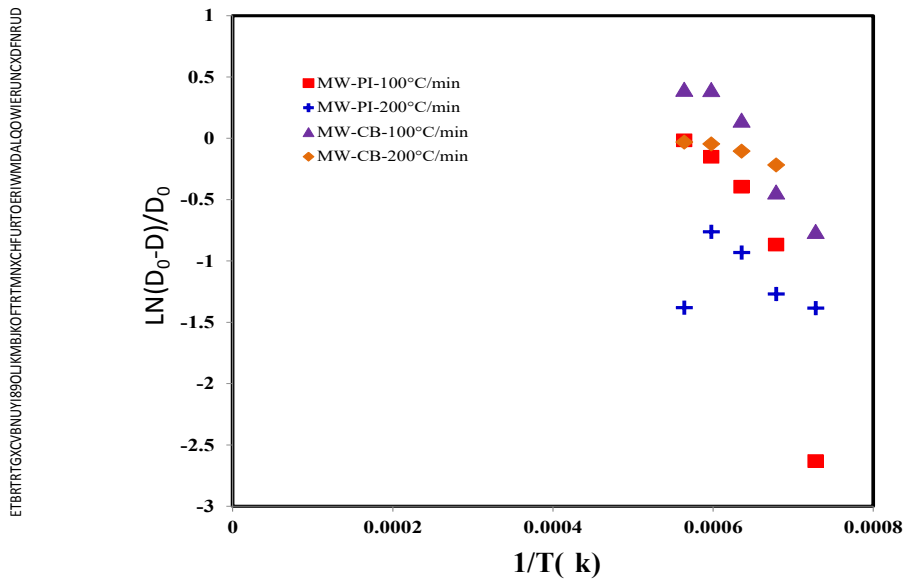


c) MW-CB 200°C/min 1200°C



d) MW-CB 200°C /min 1300°C

**Figura 3.42 Micrografías de MEB de muestras conformadas por CB a las diferentes temperaturas sinterizadas por Microondas a una velocidad de 200°C/min.**



**Figura 3.43** Gráfica de Arrhenius para los diferentes compactos sinterizados por microondas.

La diferencia de la energía de activación entre las fases termodinámicamente estables y las fases secundarias se debe a que la energía de activación supera la energía de superficie a la interfase entre la fase  $\gamma$  y la fase  $\delta$ , esta diferencia de energía se interpreta como energía de activación para la nucleación heterogénea, como el calentamiento por radiación presenta esta característica, se comprueba que la energía de activación sea menor que la de los conformados sinterizados por medios convencionales. La disminución en la energía de activación se traduce a la transformación de fase de menor importancia (piomita) presente en los compactos por CB. Para los compactos por PI se tiene una energía de activación de 180KJ/mol el cual es por crecimiento de grano, mientras que para CB es de 121KJ/mol y este es referido al mecanismo por migración por límites de grano, lo cual es coherente con los DRX ya que presentan una menor transformación de fase.

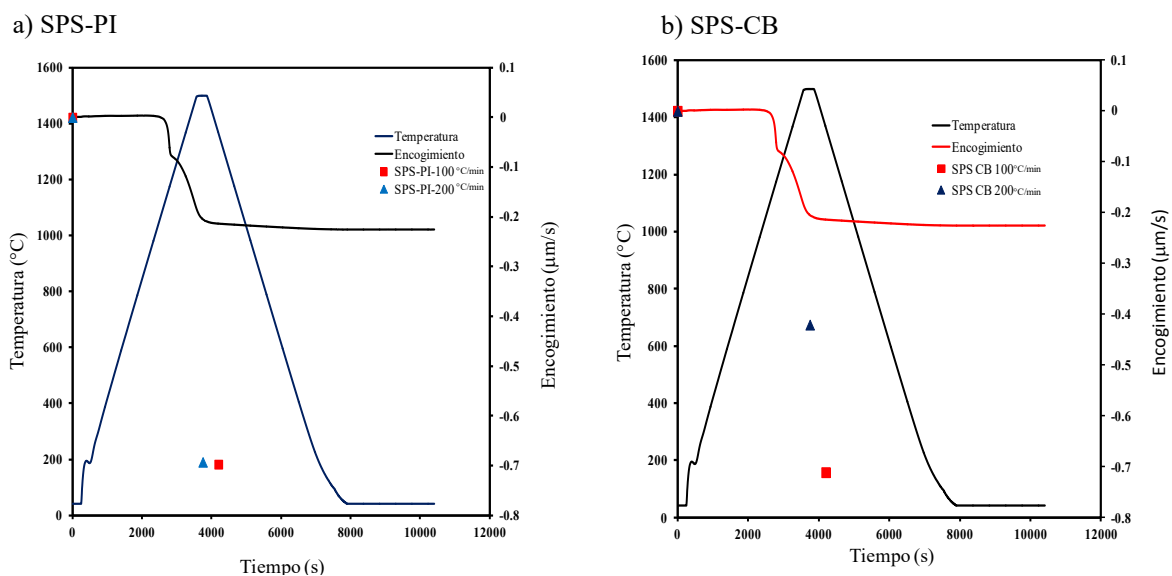
### 3.5 Sinterización por SPS.

La sinterización por plasma de chispa por sus siglas en inglés SPS, es una técnica de sinterización rápida que se utiliza para la consolidación de polvos. Recientemente se ha utilizado con éxito para obtener densidades altas en materiales cerámicos como son SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [107-108], etc. Una característica única de esta técnica, es que una corriente continua es aplicada a la muestra a través de una matriz de grafito, produciendo un calentamiento

homogéneo. Este fenómeno facilita la sinterización a velocidades altas por la aplicación de una presión externa [109]. Por otro lado, la sinterización por SPS provoca una contracción mayor en las muestras debido a la alta densificación de los compactos que tiene lugar durante el calentamiento debido a la disposición de las partículas por el tipo de empaquetamiento [110-113].

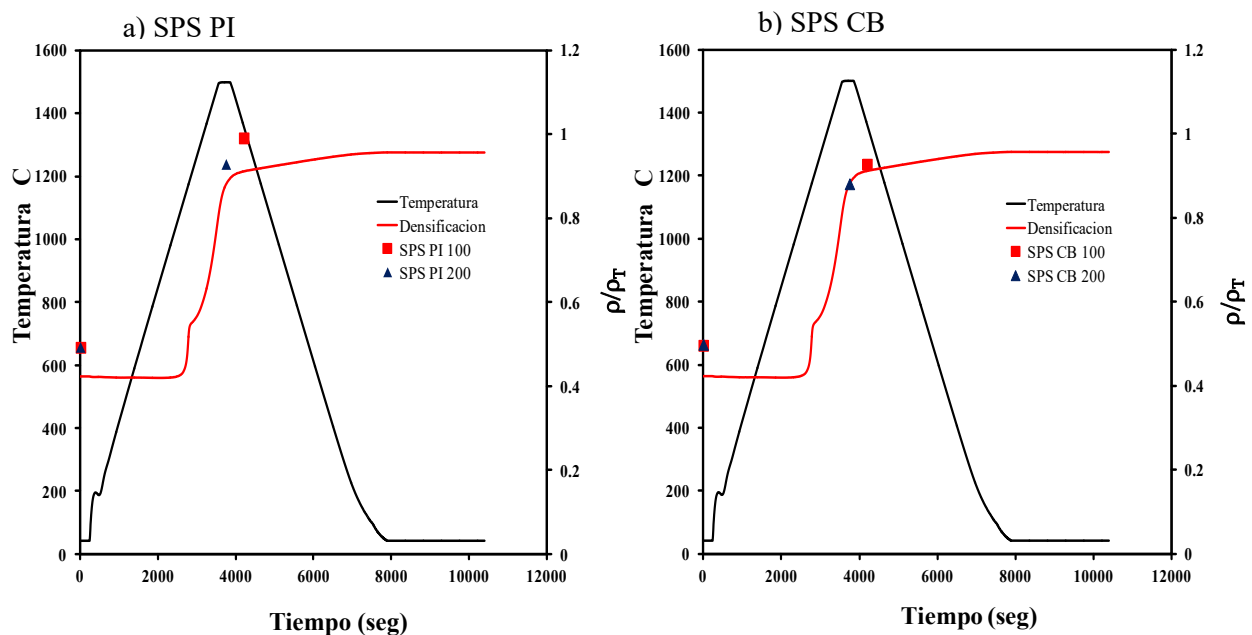
La densificación del polvo se puede lograr por deformación plástica o por procesos de difusión en los cuellos de las partículas, sin embargo, la porosidad se elimina fácilmente a través del crecimiento de grano [114-115]. En consecuencia la evolución de la microestructura durante el calentamiento por SPS se debe a los parámetros del proceso que pueden afectar el mecanismo de densificación y que puede llevar a cabo diversas transformaciones de fase, asociadas con el crecimiento del cristal, provocando transiciones en la microestructura y en la morfología [116]. De esta forma los efectos de las transformaciones de fase durante la densificación es de vital importancia para las propiedades finales del compacto [117].

En el presente trabajo la sinterización por SPS se llevó a cabo bajo la misma ruta que el sinterizado por microondas es decir a calentamiento no isotérmico de 1200°C a 1500°C a velocidades de 100°C/min. Para efecto de comparación solo se realizaron corridas de 200°C/min a 1200 y 1500°C para ambos compactos preformados por PI y CB.



**Figura 3.44** Gráfica representativa del calentamiento por SPS para los compactos de alúmina así como el encogimiento para conformado en verde por a) PI y b) CB para velocidades de calentamiento de 100°C/min y 200°C/min.

Como se mencionó, la sinterización por SPS tiene por efecto un mayor encogimiento que por métodos convencionales. En la Figura 3.44, se muestran los resultados de encogimiento contra tiempo y temperatura para las dos velocidades 100 y 200°C/min, en ambos conformados en frío PI y CB. En la gráfica se observa claramente que el encogimiento por PI es uniforme independiente de la velocidad de calentamiento, efecto contrario para CB que a velocidad de 100°C/min encoge más que para la velocidad de 200°C/min. Esto es asociado al empaquetamiento ya que para PI al momento de compactar los polvos se someten a una tensión no isotrópica, es decir, la diferencia entre el esfuerzo axial y transversal es demasiado grande por lo que la distribución del área de contacto entre las partículas disminuye. Como CB es un conformado con base en una suspensión, el reordenamiento de las partículas es uniforme y los aglomerados disminuyen, al calentarse por SPS las partículas reciben una corriente que genera un plasma entre los huecos de las partículas, la cual contribuye a la descomposición de la capa de  $\text{Al}(\text{O})\text{OH}$  y a la redistribución del ion Al en la superficie, provocando que la difusión entre las partículas aumente en los puntos de contacto dando como resultado un mayor encogimiento [118].



**Figura 3.45 Gráfica representativa de tiempo contra densidad relativa y temperatura por calentamiento de SPS para los compactos de alúmina conformados por PI y CB.**

En la Figura 3.45, se presentan los resultados de la densidad relativa para las muestras sinterizadas por SPS a 1500°C a velocidades de 100°C/min y 200°C/min para las muestras preformadas en verde por a) PI y b) CB. El incremento de la densidad se explica con base a

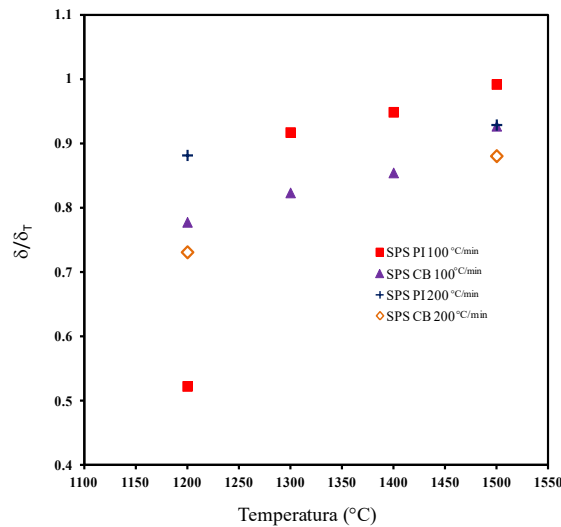
la corriente eléctrica, es decir: para los conformados por PI la densidad relativa a 1500°C con velocidad de 100°C/min es de 0.99, bajo estas mismas condiciones pero para CB la densidad baja a 0.92. La mayor capacidad de sinterización la tiene el compacto por PI ya que los huecos entre partículas son menores comparados con los de CB. Sin embargo, la presencia del plasma entre los huecos disminuye la influencia del campo eléctrico, debido a que cuando la descarga de chispa aparece en el espacio entre las partículas de un material, la alta temperatura provoca la vaporización y la fusión de las partículas en la superficie formando así la constricción o " cuello " alrededor de la zona de contacto entre los polvos. Estos cuellos se desarrollan gradualmente y la transformación de la zona plástica progresa durante la sinterización, resultando en un compacto sinterizado con densidad mayor al 97 %. Lo que conlleva a que el tipo de conformado disminuya los puntos de contacto para PI y se tenga un mejor calentamiento por conducción, promoviendo el transporte de masa masivo de las partículas.

Los puntos de contacto entre partículas para CB a esta velocidad de calentamiento aumentan, ya que el ordenamiento de las partículas no contiene aglomerados por la dispersión debido al efecto esteárico. Este conformado CB promueve en SPS la eliminación total del material orgánico quimisorbido, dejando así que la corriente eléctrica se disipe sobre las partículas disminuyendo el flujo de calor. A diferencia de los preformados por PI la temperatura de las partículas de la superficie aumenta rápidamente por la auto-calefacción, dando lugar a las transformaciones de fase y por lo tanto a un crecimiento de grano mayor en comparación a la del material del polvo de partida. Al no existir agregados se genera un mayor deslizamiento de las partículas sobre la periferia de las partículas superiores y durante el calentamiento por conducción genera una máxima contracción. Mientras que para PI el grano disminuye conforme aumenta la temperatura. Esto puede verse en la Figura 3.46 donde se presenta el cambio de la densidad relativa en función de la temperatura de sinterización para las muestras preformadas por CB y PI a las velocidades de calentamiento de 100°C/min y 200°C/min.

La densidad después de la transformación de fase, sufre un cambio de asociado al tipo de conformado, sin embargo, para CB la densidad es similar entre las distintas velocidades de calentamiento, es decir para 100°C/min resulta en 0.77 mientras que para los 200°C/min es de 0.73, sin embargo, se incrementa para PI hasta un 38% para la velocidad de

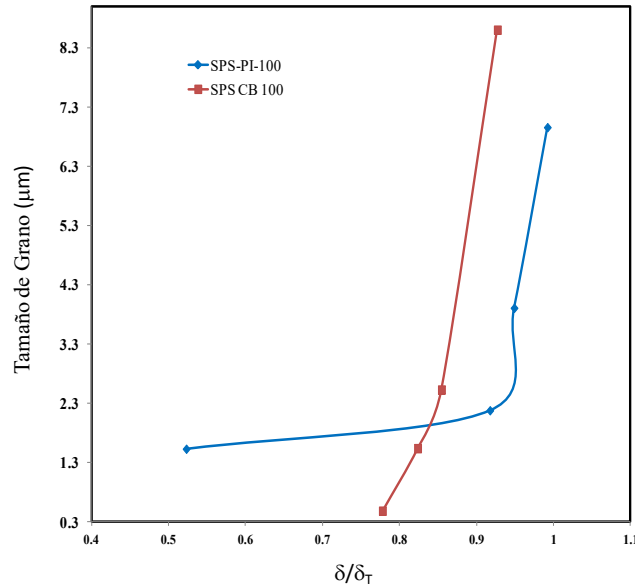


200°C/min sobre la velocidad de 100°C/min. La densidad aumenta exponencialmente tanto para PI, como para CB. Mientras que a la temperatura de 1200°C por este medio de calentamiento, se reporta una sinterización mayor a la máxima velocidad de calentamiento (200°C/min).

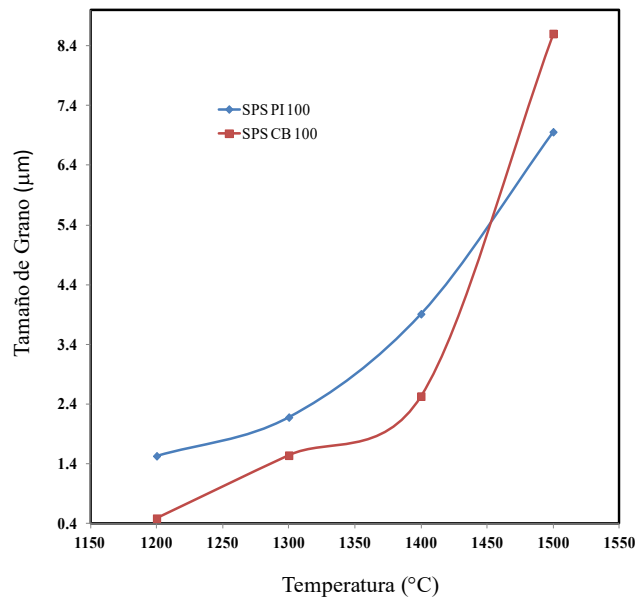


**Figura 3.46 Gráfica comparativa del efecto de la velocidad sobre la densidad relativa las distintas temperaturas de sinterización para los conformados por PI y CB sobre las velocidades de calentamiento 100 y 200°C/min.**

La gráfica de la Figura 3.47 presenta los resultados del tamaño de grano con respecto a la densidad relativa de las muestras sinterizadas por SPS a 1500°C y 100°C/min para los dos tipos de conformados en verde, PI y CB. Los compactos por PI presentan un crecimiento de grano exponencial con respecto a la densidad, es decir, a mayor densidad, mayor crecimiento de grano, esto es la consecuencia de la formación de plasma por la rápida velocidad de calentamiento. Para los compactos por CB el crecimiento de grano se mantiene, observándose un incremento de 12% con respecto a los de PI con respecto a la densidad. Este fenómeno se observa mejor con respecto a la temperatura, es decir, a mayor temperatura de sinterización, mayor crecimiento de grano como se observa en la Figura 3.48. Para los compactos por PI se nota claramente, el factor exponencial y para CB entre los 1400°C a 1500°C se incrementa un 17% más lo que implica que la transformación de la fase  $\theta$  se lleva a cabo en este rango de temperatura. Lo que nos establece que los procesos de difusión sobre los cuellos para los distintos conformados, además de ser inevitables, los poros se aíslan y son eliminados a través de la difusión por frontera y en consecuencia el crecimiento de grano se activa para CB.



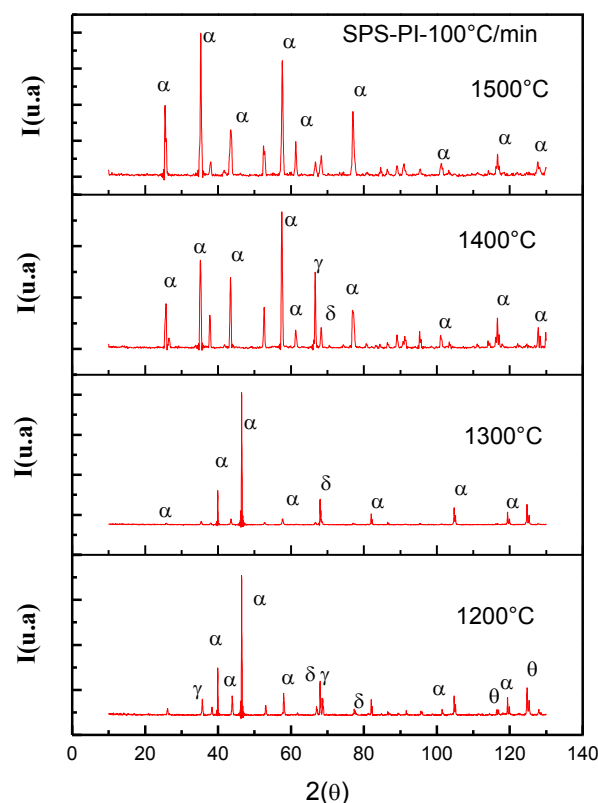
**Figura 3.47** Gráfica del crecimiento de grano con respecto a la densidad relativa para cada conformado PI y CB sinterizados por SPS.



**Figura 3.48** Gráfica del crecimiento de grano con respecto a la temperatura para cada conformado PI y CB sinterizados por SPS.

En la Figura 3.49, se representa los resultados de DRX para las muestras sinterizadas por SPS a 100°C/min para los conformados por PI a las distintas temperaturas. El tamaño de grano coincide con la intensidad de los picos presentados en los DRX de la Figura 3.46, donde se observa que a los 1500°C la intensidad del pico de 25.6° aumenta conforme aumenta la temperatura. Es importante mencionar que la transformación de fase para este

tipo de calentamiento a partir de los 1200°C la fase de los nanopolvos es multifacética, es decir, presenta polimorfismo en la estructura cúbica (JCPDS 411,105), así como en estructuras romboédrica hasta la monoclinica [119]. Esto se refleja en 45% de fase cúbica y 55% de fase monoclinica. Conforme aumenta el calentamiento la fase monoclinica aumenta en relación de 75:25 para las temperaturas más altas [120]. A temperatura baja de 1200°C se observa la fase AlO(OH) la cual es un hidrato de aluminio, lo que indica que la formación de la gibbsita continua transformado. Esta fase es causada por el agua fisisorbida en la superficie, los grupos OH forman el hidrato durante la sinterización, los cuales dan pie a la nucleación rápida de los cristales para transformar a la fase alfa, donde observamos que a los 1300°C esta fase desaparece.

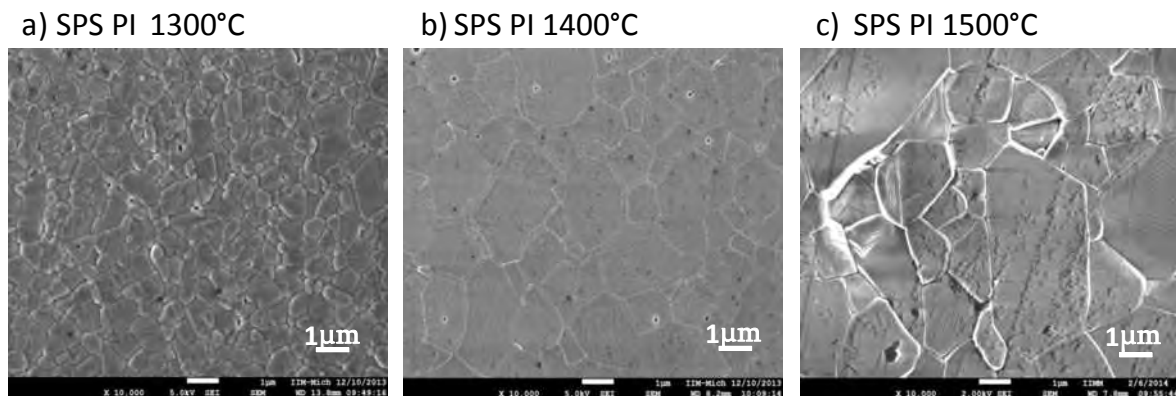


**Figura 3.49 DRX de la muestras sinterizadas por SPS a una velocidad de 100°C/min para un conformado por PI a distintas temperaturas.**

Se puede observar en los difratogramas de la Figura 3.49, que la fase  $\delta$  continua apareciendo (pico 78.2) en todas las temperaturas, esta fase es la responsable de la fase amorfa y su nucleación da pie a la fase  $\theta$ , la cual se presenta en el pico de 116° a 1200°C.

Sin embargo, por la formación del plasma, no difunde formando huecos, se transforma a alfa con un tiempo de estancia de 5 minutos y es la responsable del crecimiento de grano. Como se observan en las micrografías de la Figura 3.50 de MEB a 1500°C se tiene un crecimiento de 6 $\mu\text{m}$ , mientras que a la temperatura de 1300°C se tiene un tamaño de grano de 1.9 $\mu\text{m}$  y a 1400°C el crecimiento de grano es de 3.3 $\mu\text{m}$ .

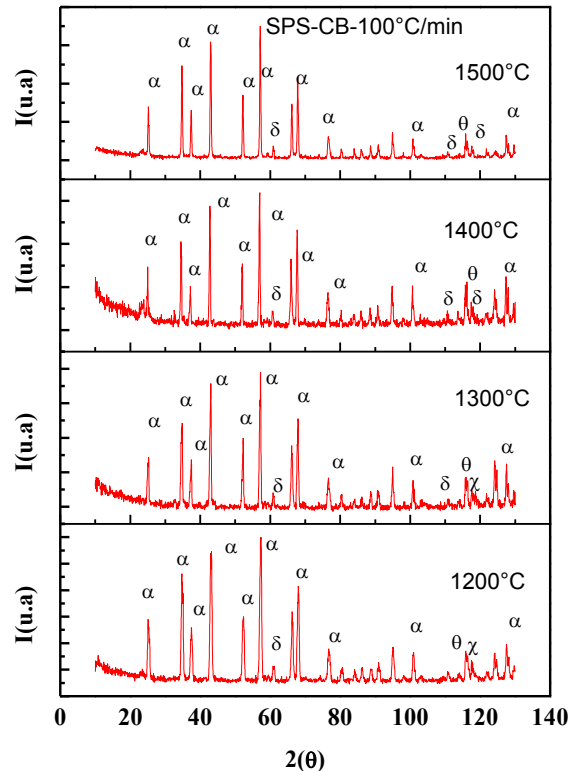
Cuando el crecimiento de grano excede el tamaño de 1 $\mu\text{m}$ , la fase  $\theta$  se promueve para un crecimiento de la fase  $\alpha$ . Sin embargo, esta fase solo se presenta a 1200°C antes y durante la transformación a la fase estable, lo que comprueba que mientras no exista la fase  $\delta$  la fase  $\theta$  no se promueve y por lo tanto el crecimiento es debido a la nucleación intrínseca de la fase  $\delta$ .



**Figura 3.50** Micrografías de MEB para muestras sinterizadas por SPS a una velocidad de 100°C/min, en compactos por PI a diferentes temperaturas de sinterización, de a) 1300°C, b) 1400°C y c) 1500°C.

La Figura 3.51 presenta los difractogramas de las muestras sinterizadas por SPS para los conformados por CB y calentadas a 100°C/min a las diferentes temperaturas.

Para los compactos CB sinterizados a una velocidad de 100°C/min el tamaño de grano es excesivo. Lo que indica que la dependencia del crecimiento con respecto a la transformación de fase es directa, entre más fases presentes tenga el compacto mayor será el grano. Cabe mencionar que la velocidad de calentamiento no es significativa ya que estos mismos compactos a 200°C/min presentan de la misma forma las transformaciones secundarias.



**Figura 3.51** Difractograma de los compactos sinterizados por CB mediante la técnica de SPS a una velocidad de calentamiento de 100°C/min a distintas temperaturas.

Se puede observar en la figura 3.51 que este calentamiento, independiente de la temperatura, favorece a la fase vítrea detectada en ángulos bajos ( $< 20^\circ$ ), de la misma forma se observa que la intensidad del pico de  $35.5^\circ$  cambia con respecto a la temperatura. Para ángulos altos la fase  $\theta$  se hace presente en todas las temperaturas (pico  $119^\circ$ ), lo que permite que esta fase vítrea genera plasma en el interior de las partículas y no solo en el cuello por lo que las fases secundarias se promueven. Cabe notar que en este tipo de conformado se presentan las fases con una secuencia congruente a la termodinámica.

Es difícil obtener una densidad alta por este tipo de conformado, debido a la secuencia de transformación de fases que se producen durante el proceso de sinterización. Las vías de transición y las temperaturas varían en función del tamaño de grano y la homogeneidad química. La transformación de  $\theta$  implica una oportunidad en la sub red del movimiento del oxígeno donde una estructura cúbica pasa a una estructura hexagonal y generalmente para que esto suceda se necesitan temperaturas por arriba de los  $1200^\circ\text{C}$ . La disminución del volumen durante la transformación a cada temperatura, es de aproximadamente del 15% lo

cual responde a los cambios de densidad. En la Figura 3.52, se observa como el grano crece excesivamente a 1500°C y a las temperaturas más bajas el grano permanece casi constante.

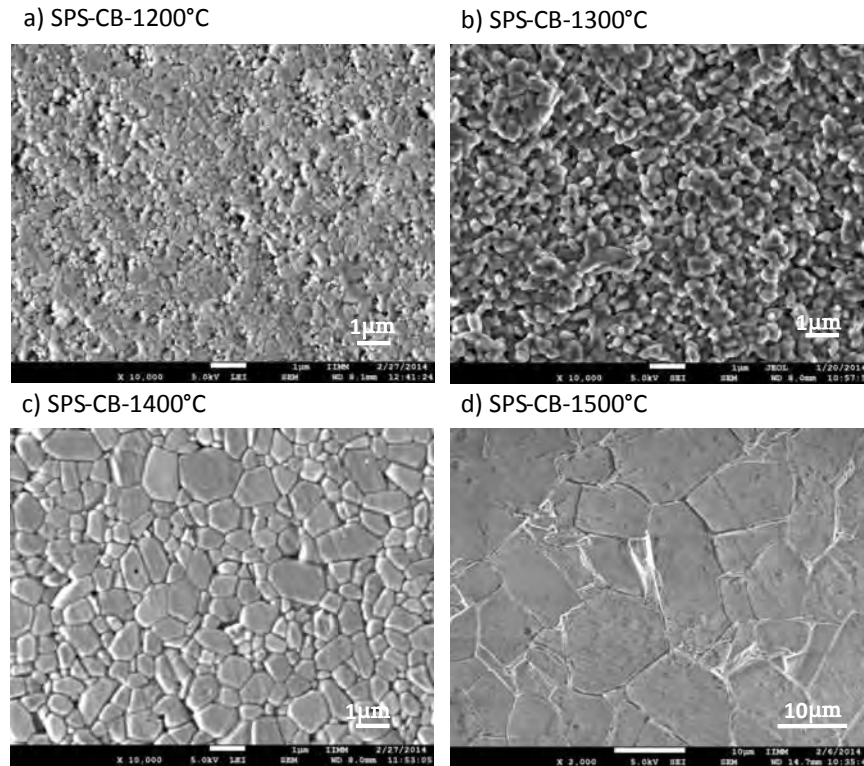


Figura 3.53 Micrografías de MEB para las muestras de CB sinterizadas por SPS con una velocidad de 100°C/min a las temperaturas de a) 1200°C, b) 1300°C, c) 1400°C y d) 1500°C.

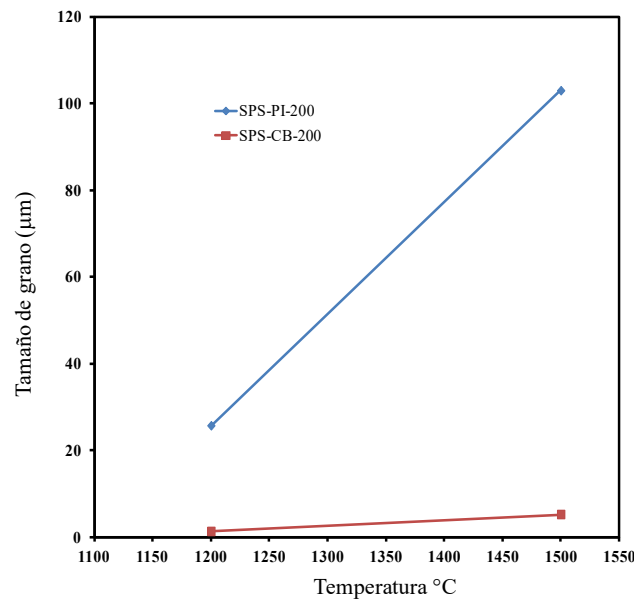
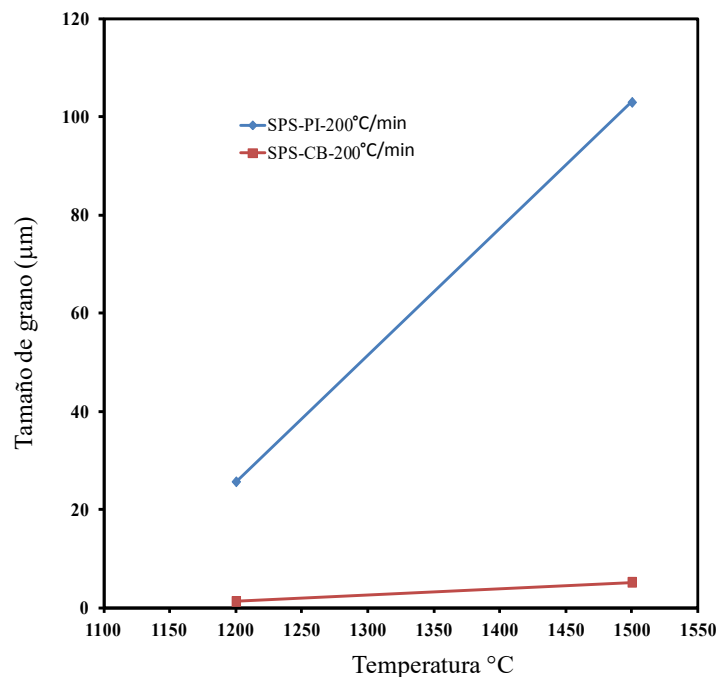


Figura 3.52 Gráfica del tamaño de grano con respecto a la temperatura para cada conformado PI y CB sinterizados por SPS a 200°C/min.

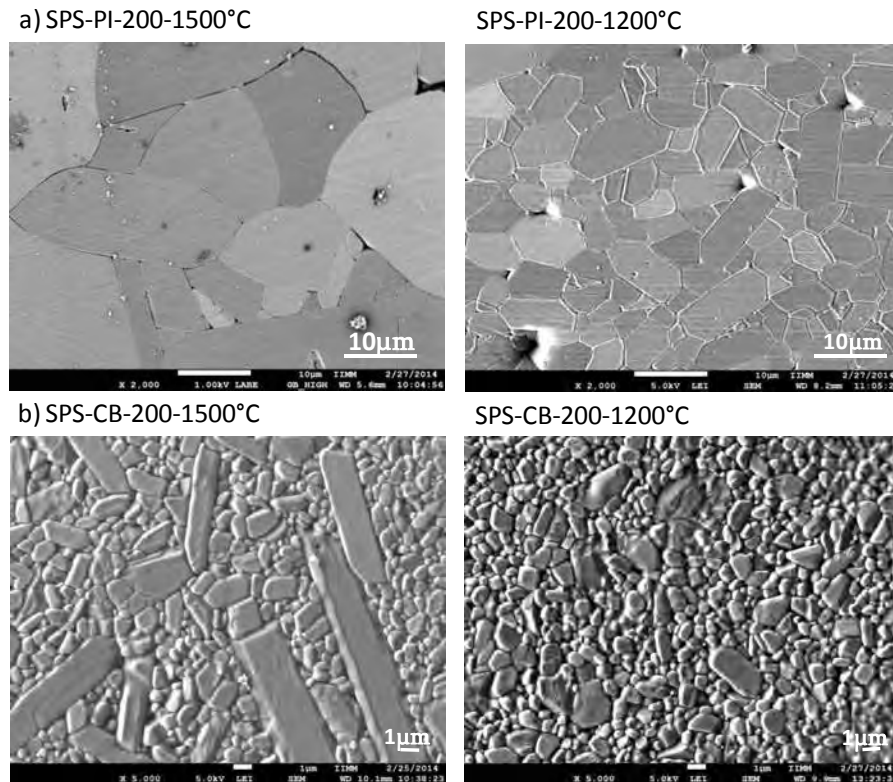
El calentamiento rápido ( $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), promueve aún más el crecimiento de grano. Es decir para la temperatura de  $1500^{\circ}\text{C}$ , en los compactos por PI el grano crece a  $103\mu\text{m}$  y CB solo a  $5\mu\text{m}$ , sin embargo, la morfología para CB cambia a forma de ladrillo. Para temperaturas bajas de  $1200^{\circ}\text{C}$ , PI mantiene la diferencia del 300% con respecto al tamaño de grano. La diferencia de este aumento se debe a la velocidad de calentamiento ya que para la temperatura de  $1500^{\circ}\text{C}$  la densidad relativa es de 0.92 dando lugar a un 8% de porosidad. Mientras que para  $1200^{\circ}\text{C}$  por PI se obtiene una densidad de 0.88 (Figura 3.51), y CB mantiene densidades para temperaturas altas de 0.88 y para la baja de 0.77.

De igual forma la Figura 3.54 muestra los resultados del tamaño de grano en función de la densidad relativa para los preformados por PI y CB sinterizados a  $1200^{\circ}\text{C}$  y  $1500^{\circ}\text{C}$  a  $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



**Figura 3.54** Gráfica del tamaño de grano con respecto a la densidad relativa para cada conformado PI y CB sinterizados por SPS a  $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$  de  $1200^{\circ}\text{C}$  y  $1500^{\circ}\text{C}$ .

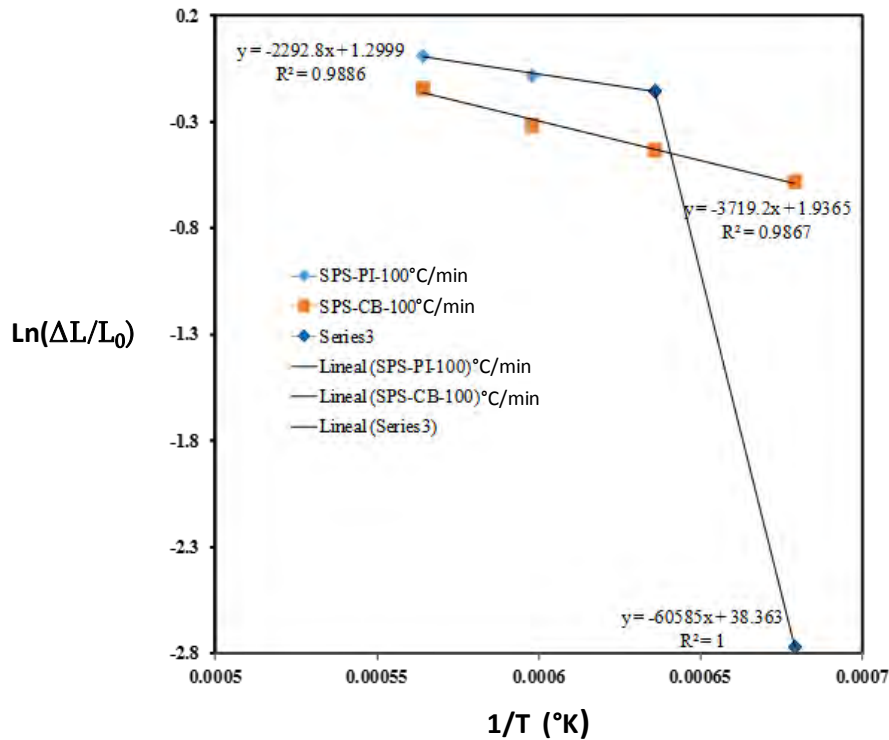
En la Figura 3.55 podemos observar el cambio del tamaño de grano en función de la temperatura para los conformados por PI y CB sinterizados por SPS a  $1200^{\circ}\text{C}$  y  $1500^{\circ}\text{C}$  a velocidad de calentamiento de  $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



**Figura 3.55** Micrografías de MEB para los diferentes conformados a) PI y b) CB sinterizados por SPS a velocidad de 200°C/min para las temperaturas de 1500°C y 1200°C.

Otro factor importante de la velocidad de calentamiento, se ve reflejado en la microestructura, como se mencionó anteriormente, los compactos por CB presentan la estructura vermicular (generada por la fase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en condiciones de sinterización convencional la cual se debe minimizar para evitar el crecimiento de grano [121]. Sin embargo, bajo estas condiciones de calentamiento la fase sigue presente (Figura 3.55). La diferencia radica que en condiciones normales esta fase se elimina a los 1600°C, pero el método de calentamiento solidifica el plasma en los huecos y la fase difunde y forma a partir de los 1200°C la estructura de ladrillo, observándose terminada la fase a los 1500°C (Figura 3.55). La presión asistida y el efecto del calentamiento por SPS al ser minimizada, crean un menor número de sitios de nucleación donde debe comenzar la transformación de fase. Estos núcleos crecen formando racimos muy rápidos generando grupos de ladrillos como se observa por CB a 1200°C. Estos grupos dejan de crecer cuando un grupo no encuentra otro donde difundir.

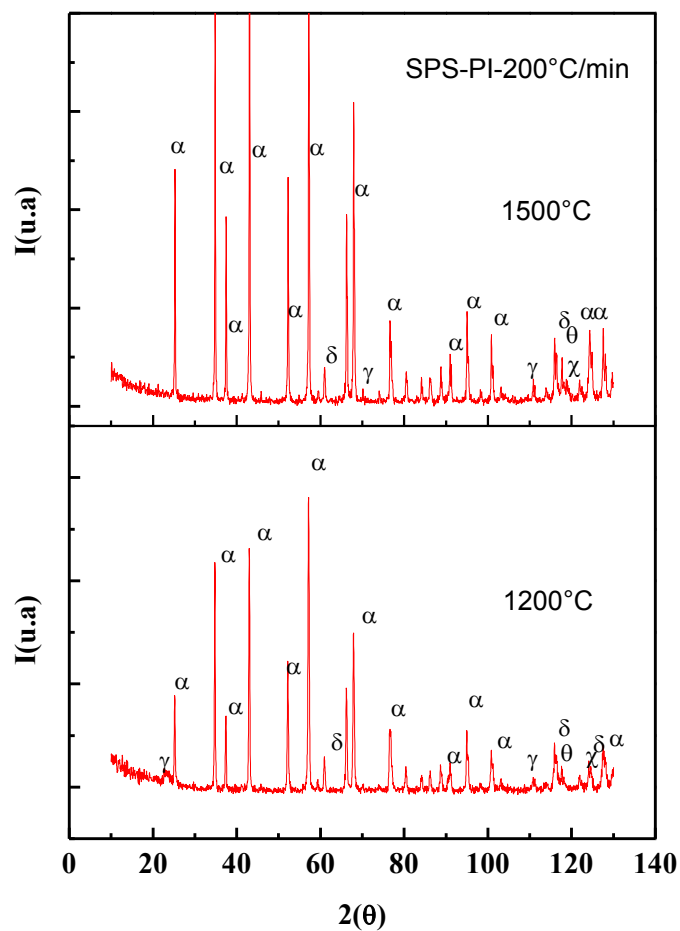




**Figura 3.56** Gráfica de Arrhenius para las muestras sinterizadas por SPS a una velocidad de 100°C/min para los compactos de PI y CB.

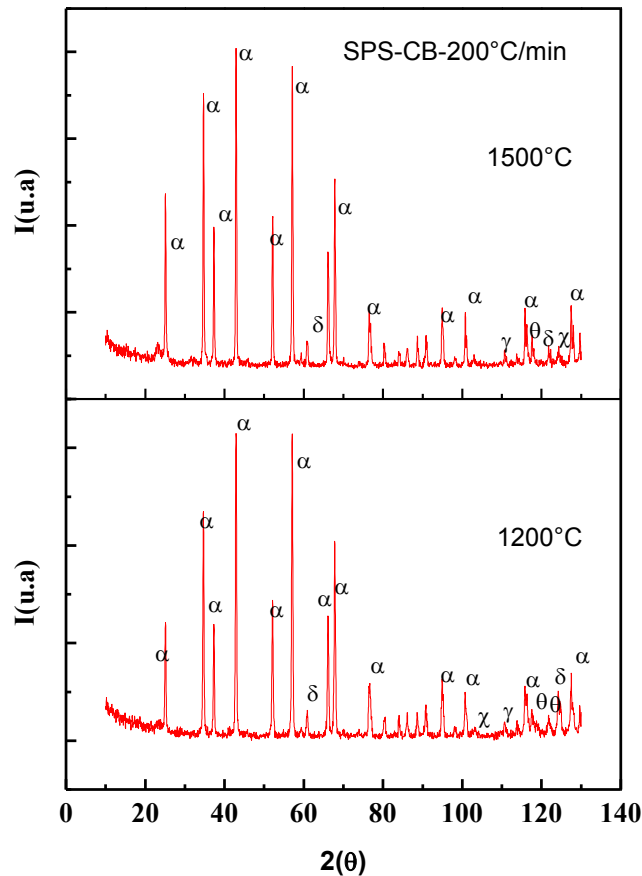
La energía de activación por SPS, es un cálculo estimado, ya que por el mecanismo de calentamiento no es un sistema de adquisición de datos continuo, solo se obtienen las condiciones iniciales y finales de los compactos sometidos a esta técnica de calentamiento. Por lo que se hace un aproximado para conocer el mecanismo de difusión activo por este calentamiento. En la Figura 3.56, se presenta la gráfica típica de Arrhenius para el cálculo de la energía de activación, donde se observa que el comportamiento para CB es lineal y tiene un valor  $Q$  de 309.21kJ/mol valor que corresponde a la difusión por flujo viscoso, el cual corresponde con los resultados de DRX, ya que en ángulos bajos se presenta la fase vítrea pseudoboehmita en las dos temperaturas de calentamiento 1200°C y 1500°C. Caso contrario para PI ya que su valor durante el calentamiento es de 190.6235KJ/mol valor que corresponde al mecanismo de crecimiento de grano y después de la transformación el mecanismo que gobierna es el que corresponde al crecimiento de la fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La Figura 3.57 muestra los resultados de DRX para los conformados en verde por PI sinterizados por SPS a 200°C/min, donde se observa que a 1200°C se tiene la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (pico de 25°C),

lo que indica que la nucleación de la fase permite la formación de la fase  $\alpha$ , sin embargo, la presencia de la fase  $\theta$  (pico  $119^\circ$ ) no crece lo suficiente para formar la estructura vermicular. A la temperatura de  $1500^\circ\text{C}$ , se observa la fase  $\delta$  cuya nucleación da pie a la formación de la fase  $\theta$ , sin embargo, la fase  $\chi$  detiene la transformación y se produce directamente la fase  $\alpha$ . Para los DRX de CB, se observa que en ángulos bajos la mayoría de los picos pertenecen a la fase estable  $\alpha$ , sin embargo, la formación de la fase  $\delta$  sobre el calentamiento se forma la fase  $\theta$  la cual da pie al crecimiento de la estructura de ladrillo y



**Figura 3.57 DRX de las muestras sinterizadas por SPS a una velocidad de  $200^\circ\text{C}/\text{min}$  para PI a las diferentes temperaturas.**

por lo tanto, al crecimiento de grano como puede observarse en los resultados de DRX para las muestras conformadas por CB y sinterizadas por SPS a  $200^\circ\text{C}/\text{min}$  mostradas en la Figura 3.58.



**Figura 3.58 DRX de las muestras sinterizadas por SPS a una velocidad de 200°C/min para CB a las diferentes temperaturas.**

En las Tablas 3.7 y 3.8, se presenta un resumen de propiedades físicas como es el porcentaje de fase encontrado después de la sinterización por SPS, tamaño de cristal y densidad relativa para los preformados en verde por PI y CB, respectivamente, a las distintas temperaturas de sinterización y velocidades de 100°C/min y 200°C/min.

El calentamiento para PI por SPS a esta velocidad, se necesita ejercer una presión para que la fase  $\gamma$  restante transforme a la fase  $\alpha$ , para CB por la fase  $\theta$  se forma un esqueleto rígido y poroso que se vuelve aún más rígido por la densificación de las partículas  $\delta$  en deslizamiento. Lo que hace que la fase  $\theta$  a la temperatura de 1200°C genere sitios de nucleación de esta fase es estable y se lleva a cabo de forma homogénea en todo el esqueleto. Por lo tanto, el crecimiento de la estructura cubica no se controla y se deforma hasta la hexagonal. Sin embargo, la densidad está asociada al polimorfismo del cambio de estructura [123].

**Tabla 3.7 Propiedades físicas de los compactos sinterizados por SPS para un conformado por PI.**

T (°C) PI	% de la fase $\alpha$ después de la sinterización		Tamaño del Grano ( $\mu\text{m}$ )		Densidad Relativa	
	100°C/min	200°C/min	100°C/min	200°C/min	100°C/min	200°C/min
<b>1200</b>	80	91	1.53	25.7	0.5229	0.92
<b>1300</b>	91	NR	2.17	NR	0.9172	NR
<b>1400</b>	97	NR	3.91	NR	0.9487	NR
<b>1500</b>	99	90	6.96	103	0.992	0.8817

**Tabla 3.8 Propiedades físicas de los compactos sinterizados por SPS para conformados por CB.**

T (°C) CB	% de la fase $\alpha$ después de la sinterización		Tamaño del Grano ( $\mu\text{m}$ )		Densidad Relativa	
	100°C/min	200°C/min	100°C/min	200°C/min	100°C/min	200°C/min
<b>1200</b>	87	90	0.484	1.32	0.7778	0.8890
<b>1300</b>	90	NR	1.54	NR	0.8235	NR
<b>1400</b>	90	NR	2.53	NR	0.8545	NR
<b>1500</b>	91	90	8.60	5.25	0.9271	0.7312

### 3.6 Alúminas transparentes por SPS.

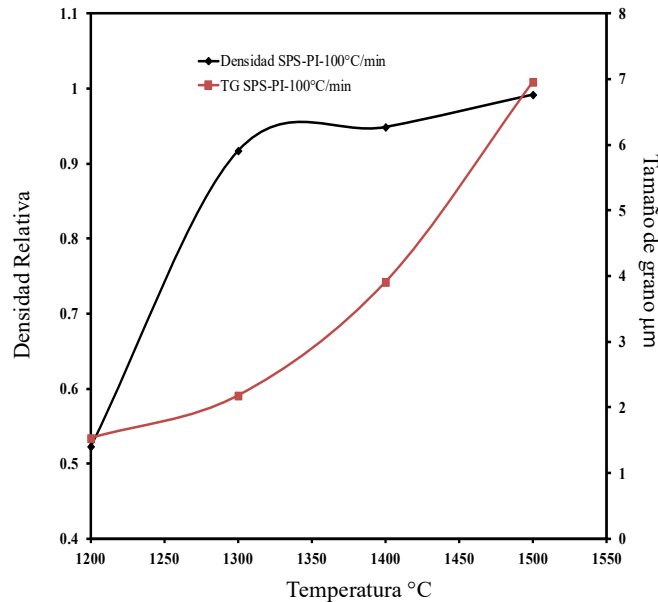
Las alúminas transparentes se investigan debido a sus excelentes propiedades mecánicas, adecuadas para usarse en óptica, en ventanas para medios corrosivos y que soporten temperaturas elevadas. Sin embargo, la característica más importante de estas cerámicas transparentes es la posibilidad de formar estructuras complejas evitando procedimientos de fabricación caros, tales como el mecanizado de los dispositivos de grandes dimensiones. La técnica de SPS por sus siglas en inglés (Spark Plasma Sintering), se conoce como una técnica avanzada de calentamiento, con un gran potencial para el tratamiento de los materiales. Esta técnica se utilizó para observar el efecto del calentamiento sobre el crecimiento de grano, con la finalidad de obtener materiales

nanoestructurados altamente densos. Sin embargo, esta técnica que se utilizó para densificar  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  incluye la formación de alúminas transparentes, las cuales se obtuvieron trabajando en este método de calentamiento sobre sus parámetros de funcionamiento [124-127]. Cabe mencionar que la fase termodinámicamente estable presenta un mejor comportamiento en PI que para CB ya que se alcanza casi la densificación total (0.99) en PI y los compactos de CB presentan un polimorfismo reduciendo y su densidad a 0.92, asociado a esta transformación. Para una explicación de la formación de alúminas transparentes, este apartado solo hace énfasis al tamaño de grano y al estudio cuantitativo y cualitativo de las fases para ambos tipos de conformados, sin mencionar propiedades ópticas.

El sinterizado convencional forma alúminas opacas, como consecuencia de la presencia de la luz asociado a la heterogeneidades del conformado, debido al tipo de calentamiento y conformado que involucra su formación. Estos defectos del compacto pueden minimizar e incluso suprimir la dispersión de la luz. La falta de su homogeneidad del calentamiento es el tema a discutir. Para los conformados por PI se disminuye la heterogeneidad del conformado, el cual genera una región de discontinuidad en el índice de refracción y como consecuencia, mayor será la diferencia o la extensión de la dispersión. En materiales cerámicos isotrópicos, la porosidad juega un papel importante, es decir, cuando el tamaño de poro es lo suficientemente pequeño se toma como un defecto donde se puede dar una discontinuidad del índice de refracción. Al presentar anisotropía en la alúmina, debido al polimorfismo, las fases secundarias generan una desviación del agregado del cristal, de acuerdo con los modelos teóricos, por tanto la porosidad debe reducirse al mínimo.

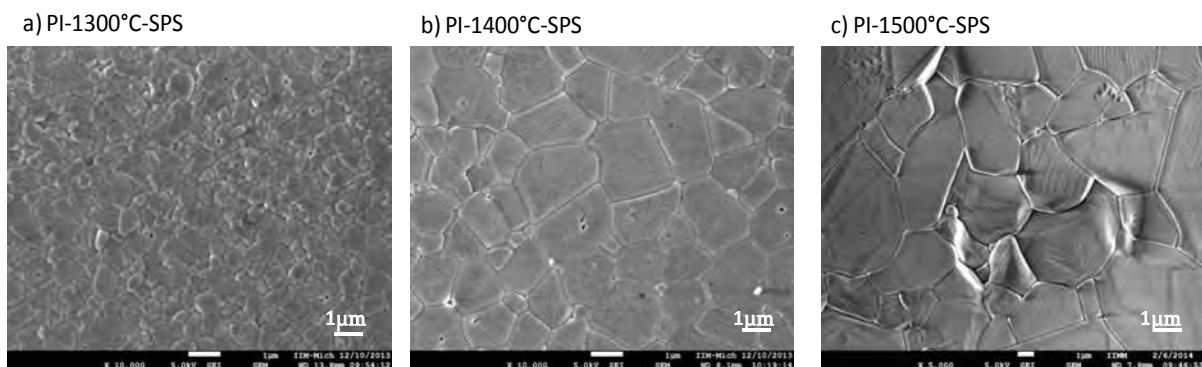
La evolución microestructural durante la densificación y el crecimiento de grano señala claramente dos temperaturas, donde se observaron diferentes comportamientos del crecimiento de grano. En la Figura 3.59, se observa el punto de intersección de la densidad relativa con el crecimiento de grano a  $1200^\circ\text{C}$  donde el tamaño es todavía nanométrico, en este punto la coalescencia del grano puede estimarse que es por rotación (debido a que conformado por aglomerados) [128], los mecanismos de difusión son asociados a la migración de límites de grano. Con respecto a esto, los granos de tamaño nanométrico tienen un mayor ángulo por el límite de grano, condición que les permite girar para

disminuir este ángulo con respecto al incremento de temperatura, permitiendo así que la coalescencia del crecimiento se desencadene teniendo como fin la desaparición de los granos más pequeños durante la densificación del compacto. Esto significa, que una parte de los bordes de grano de alto ángulo pueden ser eliminados por la migración de límite de grano, mientras que la otra parte puede convertirse en los límites de grano de los granos de bajo ángulo por rotación.



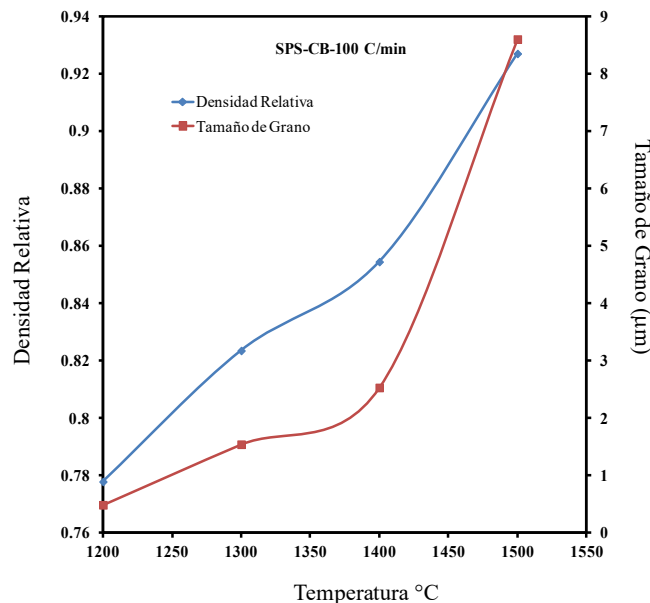
**Figura 3.59** Gráfica de la densidad relativa y el tamaño de grano en función de la temperatura de sinterización por SPS para un conformado en verde por PI.

Podemos observar en la Figura 3.60a que a 1300°C existe una microestructura heterogénea sobre el crecimiento de grano, sin embargo, en el rango de 1400°C a 1500°C, la coalescencia y crecimiento de grano son impulsados por el mecanismo de crecimiento de grano, gracias a la movilidad de los límites de grano.



**Figura 3.60** Micrografías de MEB para una muestra conformada por PI, sinterizada a 100°C/min por la técnica de SPS a diferentes temperaturas.

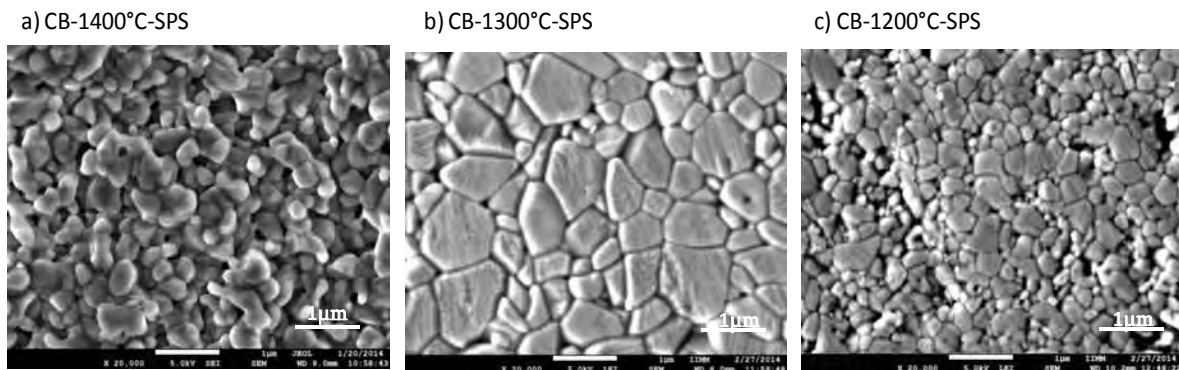
El comportamiento para los compactos por CB se observa en la Figura 3.61, donde se puede apreciar, en primera instancia que el comportamiento es diferente, ya que la densidad no presenta el máximo a 1300°C como en el caso de las muestras por PI. Sin embargo, la densidad a temperaturas altas es menor que para PI y el mecanismo de difusión para CB está regido por el mecanismo de difusión viscosa. Para explicar la rotación de grano por flujo viscoso, se debe asociar al polimorfismo donde cualquier rotación de la forma cúbica a la monoclinica requiere de alojamiento de las tensiones que provoca la estructura. Por otro lado, se espera que en la morfología esférica estas partículas se deslicen sin la necesidad de la presión promoviendo que densifiquen más rápido debido a su fase viscosa [129]. Este conformado por CB obtuvo una densidad relativa de 0.92 con una porosidad del 8% su máximo tamaño de poro es de alrededor de 100nm, por lo cual el encogimiento es mayor, esto indica que a partir del cambio de fase cercano a 1000°C este encogimiento se incrementa a partir de los 1300°C.



**Figura 3.61** Gráfica de la densidad relativa y tamaño grano en función de la temperatura de sinterización por SPS para un conformado en verde por CB calentadas a 100°C/min.

Se puede decir que los conformados por CB promueven el polimorfismo y no es adecuado para superar las limitaciones del volumen impuestas por el crecimiento de grano dentro de la matriz porosa rígida para la estructura vermicular formada a 1400°C. En consecuencia, las restricciones de la deformación puede ser reducida por la dislocación de los granos que no transforman a la fase alfa generando granos de menor tamaño o subgranos que crecen en la periferia de los granos más grandes. Con la velocidad de calentamiento las partículas

se enfrentan a una gran cavidad de la estructura vermicular que con la exposición al calentamiento 5 minutos es suficiente para la difusión de los nanoporos a la superficie. Y cabe notar que a mayor temperatura la transformación de fase aumenta y por lo tanto el grano a 1500°C excede exponencialmente el crecimiento el cual puede ser el responsable de la baja densificación. Finalmente el cambio de volumen de una estructura cúbica a una monoclinica conduce a la formación de granos grandes, como pueden ser observados en las imágenes obtenidas por MEB de la Figura 3.62

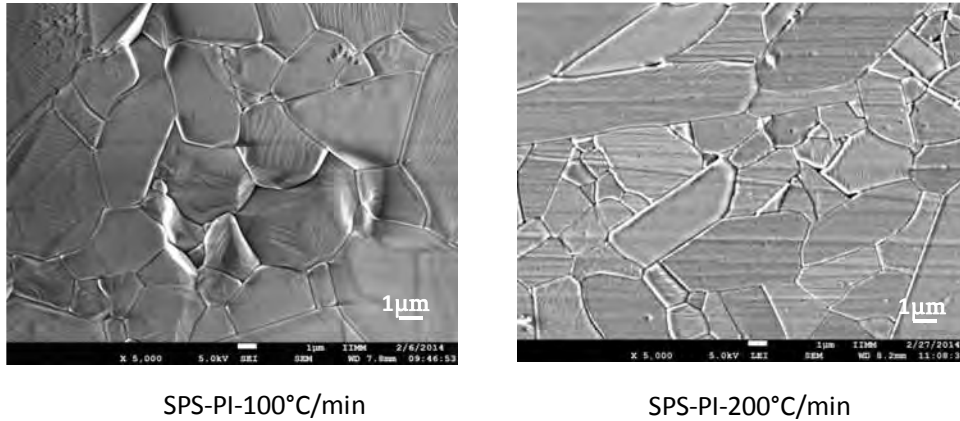


**Figura 3.62** Micrografías de MEB para una muestra conformada por CB, sinterizadas a 100°C/min por la técnica de SPS a diferentes temperaturas de a) 1400°C, b) 1300°C y c) 1200°C.

El crecimiento de grano es impulsado para ambos tipos de conformado por difusión ya sea por límites de grano o a través del flujo viscoso. Sin embargo, existen fases que promueven estos mecanismos y marcan la diferencia para entender las alúminas transparentes, es decir, para las muestras por PI el crecimiento vermicular no se presenta, sin embargo, la presión aplicada al compacto ayuda a la nucleación homogénea de la fase  $\gamma$  y transforme a la fase  $\alpha$ , la cual se detectó por microondas ya que esta fase detiene el crecimiento de grano. Cabe mencionar que no se mantuvo el tamaño nanométrico, como se puede observar en las imágenes de la Figura 3.63.

Para las muestras sinterizadas a 1300°C por 5 minutos de residencia el grano es más pequeño a velocidades de 100°C/min la dependencia del tamaño de grano con la velocidad se muestra en la Figura 3.63 para el conformado por PI a temperaturas de 1500°C, donde se observa claramente que es un crecimiento del 50%, pero este tamaño no mostro alúminas transparentes por lo que se comprueba que la transparencia no se afecta por este crecimiento de grano.





**Figura 3.63** Micrografías de MEB para una muestra conformada por PI, sinterizada a 200°C/min por la técnica de SPS a la temperaturas de 1500°C.

Para hacer una disertación del caso de la presencia de alúminas transparentes para PI y CB es necesario mencionar la gráfica de la Figura 3.64 donde se muestra el comportamiento del encogimiento con respecto a la temperatura, así como su derivada. En los conformados por PI se observa que la línea ( $\Delta L/L_0$ ) para la temperatura de 1300°C es ligeramente más inclinada que para el caso de los compactos por CB, y el final del calentamiento para 1400°C y 1500°C los dos tipos de conformados alcanzan casi el mismo encogimiento. Aunque la tasa de contracción lineal  $d(\Delta L/L_0)/d(t/s)$  alcanza un máximo a una temperatura de 1300°C para PI y después sube para 1400°C donde el grano comienza a tener un incremento del tamaño. Para CB esta velocidad de encogimiento es menor debido a la formación de la estructura vermicular presente a los 1400°C. La cual se debe a la nucleación de la fase  $\delta$  para dar lugar a la fase  $\theta$  quien es responsable de la porosidad, permitiendo un crecimiento de grano en CB

El análisis de fase sobre los conformados por PI arrojan que la transformación de fase para PI es del 99% mientras que para CB es el 91%, la fase activa sobre CB es la fase  $\theta$ . La Figura 3.65 muestra los DRX para las compactos sinterizados por SPS a la velocidad de 100°C/min para los conformados de PI y CB.

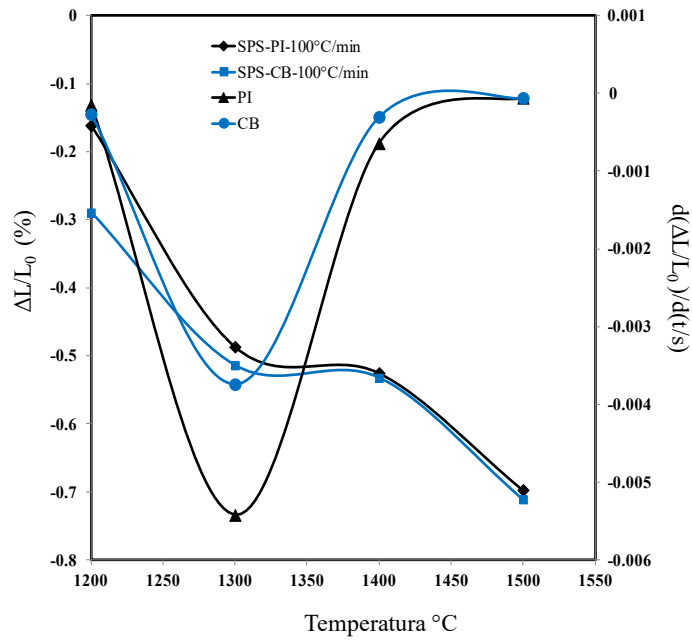


Figura 3.64 Gráfica representativas del encogimiento en función de la temperatura para las muestras de PI y CB calentadas a 100°C/min y tratadas por SPS.

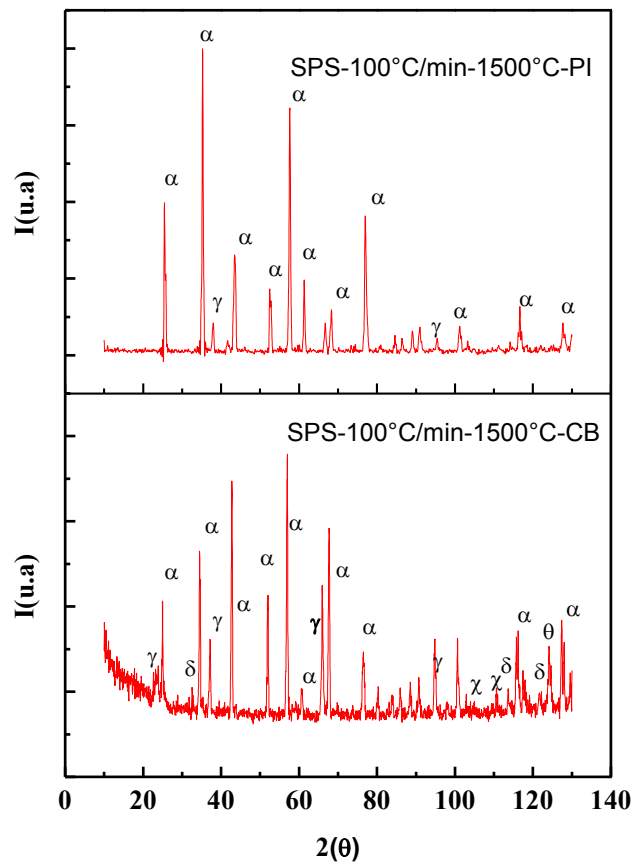


Figura 3.65 DRX de muestras sinterizadas por SPS a 100°C/min para los diferentes conformados a la temperatura de 1500°C.



**Figura 3.66** Alúminas transparentes de los conformados por PI calentado por SPS a las diferentes temperaturas de sinterización.



## ***CAPÍTULO 4***

# ***ANÁLISIS COMPARATIVO DE LAS TÉCNICAS DE CALENTAMIENTO.***

- Importancia del método de conformado.
- Análisis de resultados convencionales.
- Análisis de resultados de comparación de microondas frente a convencional.
- Análisis de resultados de comparación de microondas frente a SPS.



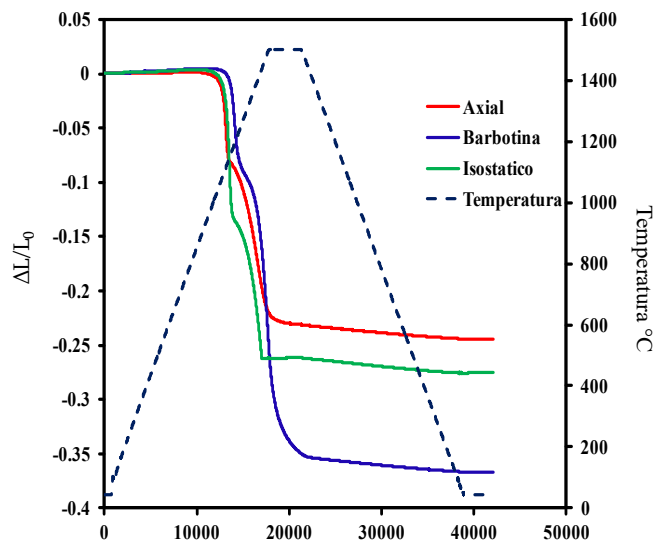
#### 4. ANÁLISIS COMPARATIVO DE LAS TÉCNICAS DE CALENTAMIENTO.

##### 4.1 *Importancia del método de conformado.*

La fabricación de polvos de tamaño nanométrico puede realizarse de manera industrial, sin embargo, el procesamiento para convertirlos en materiales sólidos conservando la nanoestructura es todavía un reto. Varios parámetros influyen en la evolución microestructural durante la sinterización, como; la temperatura, presión, tamaño de partícula y atmósfera [130-133]. Así, la síntesis y empaquetamiento de los polvos, han mostrado tener una influencia durante el sinterizado. La alúmina es el material cerámico más estudiado, no obstante, presenta cambios polimórficos que hace difícil determinar los mecanismos de crecimiento de grano [134-136]. Mazaheri y colaboradores [137] utilizaron dos tipos de conformado en verde, prensado axial e isostático, y encontraron que a pesar de tener una densidad en verde uniforme, el crecimiento de grano se produce en forma inminente; por lo que utilizaron dopantes para evitar el crecimiento de grano durante el sinterizado, reduciéndolo a 35nm. Posteriormente, Azar y colaboradores [138] demostraron que el método de conformado es crucial para la transformación de fase, obteniendo que la colada por barbotina favorece la transformación de fases y densificación en comparación con el prensado axial. Por su parte, Bowen y colaboradores [139] ratificaron que la densificación obtenida por colada por barbotina es mayor pero también el tamaño de grano final. Palmero [140] propuso que el crecimiento vermicular generado por las alúminas de transición es perjudicial para retener la nanoestructura y comprobó que a elevadas temperaturas se puede evitar. En el presente trabajo se estudia el efecto del método de conformado de nanopulvos de  $\alpha$ -alúmina durante el sinterizado convencional a elevada temperatura.

El comportamiento durante el ciclo de sinterización para los diferentes compactos, se presentan en la Figura 4.1, en donde se puede apreciar que en los primeros 1000°C los tres diferentes métodos de conformado presentan la misma deformación, la cual es relacionada con la expansión térmica del material. A partir de los 1020°C en los conformados por prensados se activa la sinterización, la cual se denota por un cambio abrupto en la deformación. Por otro lado en los compactos formados por barbotina el sinterizado se activa 100°C después (1120°C). Una vez iniciado el sinterizado, se observa una contracción

de volumen en todas las muestras hasta que comienza el cambio de fase, el cual se denota por un cambio en la pendiente de deformación. Sin embargo, el cambio de fase para cada compacto se lleva a cabo a diferentes temperaturas en el rango de 1100-1250°C, lo cual es consistente con los reportes hechos por Bowen y colaboradores [139]. La temperatura del inicio del cambio de fase para compactos preparados por PA, fue de 1130°C, para PI fue de 1170°C, y para CB fue 1230°C. Enseguida el calentamiento continúa hasta llegar a la temperatura de sinterización 1500°C. Las muestras prensadas isostáticamente llegan a su máximo encogimiento después de 8 min en la temperatura de sinterizado, mientras que en el caso del compacto prensado axialmente, el encogimiento máximo llega 10 minutos después, estos tiempos indican que la mayor densificación de la muestra se lleva a cabo en el periodo de calentamiento, teniendo como inicio de sinterizado a 1020°C. Por otro lado, los resultados de los compactos producidos por CB, muestra que se requiere más tiempo para su máximo encogimiento, debido a la forma de empaquetamiento de las partículas

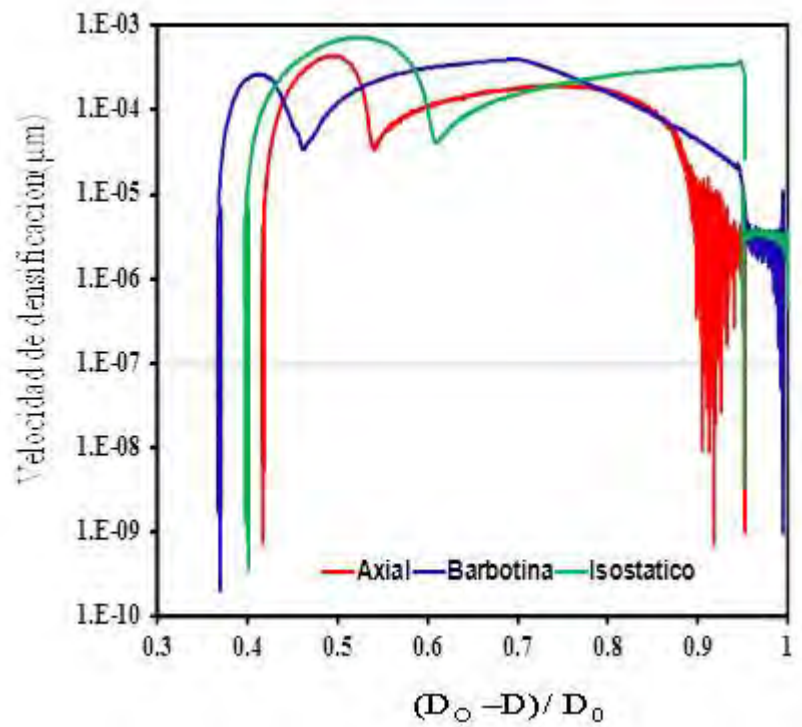


**Figura 4.1** Comportamiento durante el sinterizado para los diferentes conformados en frío utilizados: a) efecto del tiempo en la deformación y b) velocidad de deformación.

La velocidad de densificación cambia con respecto al tipo de conformado como se puede observar en la Figura 4.2, donde se muestra que los conformados por PI muestran la máxima velocidad de los tres compactos antes del cambio de fase, lo que permite que ese compacto densifique un 38% en ese periodo de su densificación total. Los compactos conformados por PA muestran una menor densificación que los hechos por PI pero más que los de CB y logran densificar el 25% de su densificación total antes del cambio de fase.

Para los conformados por CB la velocidad es la más baja durante esta etapa y solo logran densificar un 15% de su densificación total. Al comparar las tres gráficas, los conformados por PI y PA llegan a su máxima velocidad de densificación antes del cambio de fase; sin embargo para el compacto por CB alcanza su máxima velocidad a la mitad del ciclo térmico después del cambio de fase.

Figura 4.2 Comportamiento durante el sinterizado para los diferentes conformados en frío utilizados en función de velocidad de deformación.





En la Figura 4.3, se presentan los resultados de difracción de rayos X para las diferentes muestras después del sinterizado y los polvos iniciales, donde se observa que en los polvos iniciales coexisten las fases  $\gamma$ - $\alpha$  al mismo tiempo. El pico a  $20^\circ$ , es característico de la fase Gibbsita ( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>), y el pico a  $43^\circ$  pertenece a la fase estable  $\alpha$ . Después del sinterizado, las muestras conformadas por PA, denotan la evolución de la microestructura por un ensanchamiento del pico a  $20^\circ$  con un desplazamiento en ángulos bajos, lo que indica la formación de una fase vítrea conocida como pseudo-boehmita. Lo anterior se desarrolla por deshidratación del trióxido de aluminio de la gibbsita; También se observa que en este conformado se presentan reflexiones difusas en el rango de  $10$ - $20^\circ$ , lo que establece que en prensado axial, no transforma la fase totalmente, aun llegando a la temperatura de sinterización. Por otro lado, en los conformados por PI se nota la definición de los picos de

la fase estable  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , es decir, que la cristalinidad aumenta con respecto a las muestras conformadas por PA pero sin existir una transformación completa de la fase. Sin embargo, la fase amorfa no está presente en estas muestras. El pico a  $26^\circ$  pertenece a la fase  $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ , y para el pico a  $77^\circ$  la división que se observa indica que sigue transformando la fase. Para los conformados por CB los picos principales de la fase estable se desarrollan de forma definida, teniendo una intensidad mayor, comparando con los otros procesos de formado (PA y PI). Cabe mencionar que la fase estable alfa se comprueba en los picos más prominentes que se encuentran en los grados de  $26^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $57^\circ$ ,  $67^\circ$  y  $69^\circ$ , los cuales están presentes en los conformados por PI y CB. La transformación de fase para PA es de 60%, para PI 87% y para CB 90%, lo cual fue estimado por la ecuación de Scherrer. El crecimiento de grano durante la sinterización puede ser afectado por el método de

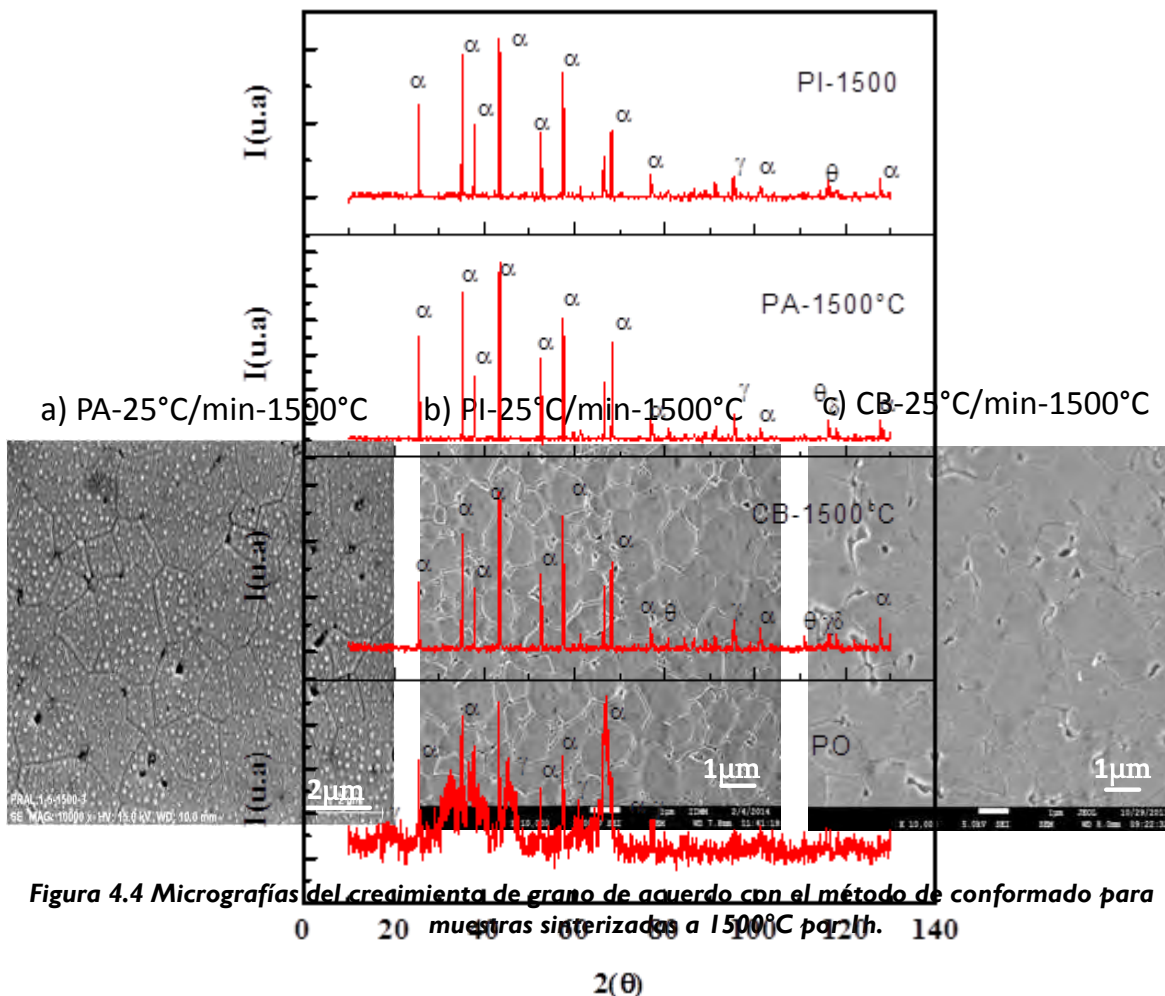


Figura 4.4 Micrografías del crecimiento de grano de acuerdo con el método de conformado para muestras sinterizadas a  $1500^\circ\text{C}$  por 1h.

Figura 4.3 Difractogramas de los compactos sinterizados con diferentes procedimientos de conformado en frío.

conformado y para evaluar este efecto las muestras fueron observadas mediante MEB. La Figura 4.4 muestra la microestructura interna de los compactos después del sinterizado, se observan que cada método de conformado generó un incremento en el crecimiento de grano diferente durante el mismo ciclo de sinterizado. El tamaño de grano fue estimado mediante el análisis de imágenes de varias micrografías para cada muestra y se encontró un tamaño promedio de 2.3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  y 1.8  $\mu\text{m}$  para los conformados por PA, PI y CB, respectivamente.

#### 4.2 **Análisis de resultados convencionales.**

Se encontró que el método de conformado tiene un efecto sobre el comportamiento del sinterizado de nanopulvos de  $\alpha$ -alúmina. Inicialmente la activación del sinterizado y la transformación de fase se vieron afectadas por su conformado. Es claro por los diferentes patrones de difracción que el empaquetamiento de las partículas juega un papel muy importante en la evolución de las alúminas de transición ( $\gamma$ - $\delta$ - $\theta$ ) hasta llegar a la fase estable que es  $\alpha$  y que se forma alrededor de los 1200°C. Esta evolución depende del grado de la fuerza de repulsión entre los cristales de las partículas. Para el caso del conformado por prensado, esa fuerza es suprimida debido a la presión externa, dejando una distancia nula entre partículas, lo contrario al conformado por CB, que incrementa la distancia entre partículas.

El efecto principal de la distancia de repulsión afecta a la transformación de fases intermedias, la cual se realiza de manera completa en los conformados por CB generando un retardo en la activación del sinterizado, a diferencia de los conformados por prensado, donde no se realiza esta transformación. Una vez iniciada la densificación de los compactos comienza la transformación final a la fase estable,  $\alpha$ . El inicio de esta transformación se presenta a diferentes temperaturas en las muestras, y es asociada a la heterogeneidad de la distribución de la densidad en cada compacto, se presume que los conformados por PA, presentan una mayor diferencia entre la superficie cerca del punzón de prensado y el centro, lo cual genera que el calor sea transmitido de manera diferencial en todo el compacto. Mientras que en el PI, se homogeniza la distribución de densidades en todo el compacto, sin embargo, no es tan buena como en la CB. Esto genera que el inicio de la transformación

de fase se realice en la superficie de la muestra por PA, adelantando la temperatura de transición con respecto a la reportada por Legros y colaboradores [106].

Estos tipos de empaquetamientos no solo afectan a las alúminas de transición, si no también es coherente con el tamaño de grano. Es decir como la formación de los cristales de la fase  $\theta$  a la fase  $\alpha$ , sucede rápidamente para producir las colonias de  $\alpha$ , los cristales se alejan de la matriz de  $\theta$  para formar una red de canales de poros y dendritas para el conformado por CB favorece a estas transformaciones. Sin embargo, la microestructura obtenida se compone de una red de canales de poros y durante el calentamiento los mecanismos de coalescencia se activan dando lugar a el crecimiento de grano mayor que en prensado por PI.

La densificación es una característica asociada directamente a la porosidad de la pieza, es decir esta porosidad es generada por la estructura vermicular de la alúmina, la cual se trata de evitar durante el calentamiento. Así, en trabajos anteriores utilizan dopantes para retrasar la formación de la fase alfa y por consecuencia el crecimiento de grano. Sin embargo la evolución de las alúminas de transición puede resultar conveniente. Mientras una fase de menor importancia esté activa, como en el caso de PI que se mantuvo la fase  $\gamma$  y estos cristales generan una mínima energía que es reducida de la energía total para el cambio de fase conocida como energía mínima de Ostwald logrando así un tamaño de grano menor que con el comparado cuando se transforma por completo los cristales a la fase estable, sin embargo, estos conformados logran una densidad menor porque si respetan la evolución de las alúminas de transición.

Para los conformados por PA hablando termodinámicamente, al variar el calor estas partículas adquieren distintas energías haciéndolas migrar en diferente posición superficial aumentando la energía cinética y activando una disminución en la temperatura, lo cual provoca la formación de la estructura vermicular y por lo tanto se generan un número considerable de poros. Así se investigaron los efectos que el proceso de conformado en frío tiene sobre la evolución microestructural de nanopulvos de alúminas de transición durante el sinterizado a elevadas temperaturas. Se encontró que en función del proceso de conformado el comportamiento de los polvos fue diferente para un mismo ciclo térmico. Dos principales efectos fueron encontrados, un cambio en las temperaturas de transformación y una evolución del tamaño de grano diferente. La sinterización de muestras

preformadas por CB presentó las mejores condiciones para que se realice la transformación completa durante el ciclo térmico utilizado, mientras que los PI retrasaron el crecimiento de grano. Los conformados por PA presentan las peores características finales de las muestras, con mayor porosidad y tamaño de grano. Lo anterior demuestra que la evolución de la microestructura durante el sinterizado de nanopulvos es fuertemente influenciada por el proceso de conformado de los polvos, lo que permitirá en un trabajo futuro controlar mejor el tamaño de grano final de las piezas eligiendo el conformado que mejor convenga y con ciclos térmicos más complejos.

#### **4.3 Análisis de resultados comparativos de microondas frente a convencional.**

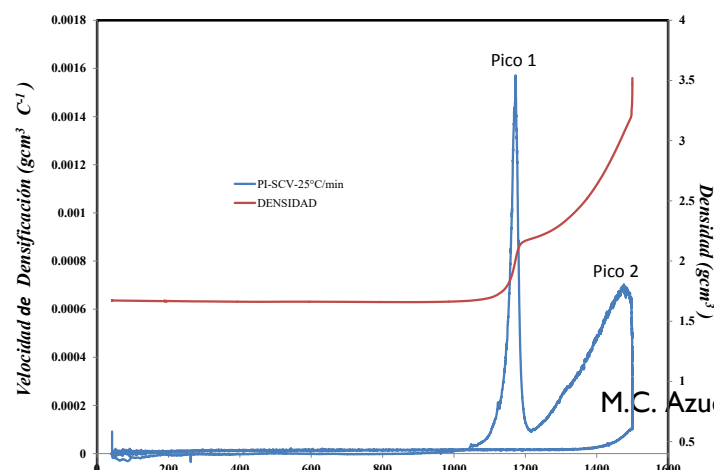
El calentamiento por microondas, como se mencionó anteriormente, presenta muchas ventajas sobre el calentamiento convencional. Sin embargo, para comprender su efecto sobre cada conformado, se hará una comparación de la velocidad de  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  a  $1500^{\circ}\text{C}$  sinterizadas por medios convencional para muestras preformadas por PI y CB sobre un tiempo de estancia de 5 minutos. Condiciones que también se conservan en el calentamiento por microondas, para cada conformado (PI,CB). Algunas variables como la temperatura, presión, tamaño de partícula y atmósfera deben ser controladas con adecuada precisión. Sin embargo, existen variables, como son las características del polvo, el tipo de empaquetamiento que son difíciles de controlar pero que juegan un papel importante en la etapa de consolidación [141].

Hablando específicamente de la consolidación por microondas para polvos de alúmina se ha venido reportando una vasta historia sobre las variables y su control. De y colaboradores [142] sinterizaron compactos de alúmina con un 99% de densidad teórica a  $1500^{\circ}\text{C}$  por 30 minutos usando una energía de 2.45Ghz. Más tarde, Patterson y colaboradores [6] demostraron que el tamaño de grano por microondas crecía en menor medida que en el calentado convencionalmente, al sinterizar  $\alpha$ -alúmina de  $1\mu\text{m}$ . El crecimiento fue de hasta  $3.19\mu\text{m}$  por microondas y de hasta  $4.38\mu\text{m}$  para las muestras sinterizadas convencionalmente observando densidades de un 99.3% contra 99.6%. Zhipeng y Yang [143] concluyeron que la alúmina submicrónica sinterizada por microondas puede alcanzar un 99.7% de densidad teórica obteniendo un tamaño de grano de  $2.5\mu\text{m}$ , también concluyeron que, independientemente de la disminución de los tiempos

del proceso, el crecimiento de grano es inminente debido a las velocidades elevadas. Tian Johnson y Brodwin [144] sinterizaron alúmina dopando con MgO a 1700°C por 12 minutos en un microondas con frecuencia de 2.45GHz obteniendo un 99% y un 99.8% de densidades para un tamaño de grano de 0.8 $\mu\text{m}$  y 1.9 $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Ellos destacaron que las mejoras del sinterizado en el microondas fue el resultado de la difusión del límite de grano antes de la difusión superficial, lo que puede mantener la microestructura y reducir la fuerza impulsora que genera la sinterización. Sin embargo, este trabajo no compara los resultados con el calentamiento convencional para comprobar su hipótesis, por su parte Janney y Kimrey [145], sinterizaron  $\gamma$ -alúmina dopada con  $\text{Y}_2\text{O}_3$  en un microondas con 28GHz. Ellos utilizaron una diferencia de temperatura de 250°C con las muestras sinterizadas convencionalmente. Las muestras densificaron por arriba de un 98.2% cuando sobre pasan los 60 minutos a 1200°C, y reportaron que el sinterizado por microondas disminuye el tamaño de poro promedio al compararlo con la técnica convencional. Todos esos resultados comprueban que el sinterizado por microondas puede acelerar el proceso de densificación y terminar en una microestructura relativamente uniforme a la obtenida por el calentamiento convencional. Sin embargo, para controlar el crecimiento de grano se utilizaron dopantes como MgO, TiO y ZnO [145-147]. Se ha reportado, que para la comparación del tamaño de grano de muestras sinterizadas por microondas sea válida, es necesario compararlas con muestras sinterizadas en las mismas condiciones que por el método convencional [148]. El objetivo de este apartado es explicar cómo el medio de calentamiento mantiene la nanoestructura de los polvos de  $\gamma$ -alúmina con ayuda del entendimiento que involucran el control de las diferentes etapas del procesamiento, así como explicar la evolución de las alúminas de transición que puedan alterar este fenómeno.

Para iniciar la comparación, es necesario recordar el comportamiento de los polvos



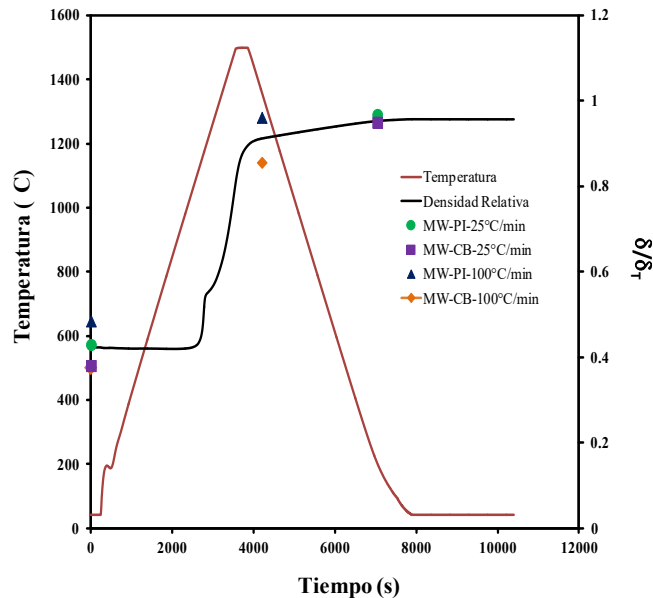
**Figura 4.5** Gráfica del comportamiento clásico de la  $\gamma$ -alúmina, para una muestra sinterizada convencionalmente a 25°C/min-de calentamiento hasta 1500°C 5min.

sinterizados por el método convencional. El típico comportamiento de la velocidad de densificación de los polvos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  para CV-PI se muestra en la Figura 4.5, donde se observa la densificación de la fase  $\gamma$  que inicia a  $1100^\circ\text{C}$  con una densidad relativa baja (0.80). Esto se explica por el calentamiento a velocidad constante, ya que cuando inicia, en los primeros  $1000^\circ\text{C}$  no se detecta ningún cambio, si continuamos observando a la temperatura de  $1100^\circ\text{C}$ , se detecta un pico máximo (Pico 1) en la velocidad de calentamiento (línea azul) que se presume es el cambio de fase por el rápido encogimiento debido al cambio de volumen (gráfica roja) e inmediatamente después de llegar al cambio de fase la velocidad de densificación disminuye detectando el Pico 2, representando la baja densificación de la  $\alpha$ -alúmina al terminar el ciclo de calentamiento. Por lo tanto se puede decir que durante el cambio de fase el ángulo diedro se cierra, en los límites de grano, después de ese punto continúa densificando en menor medida (0.10) gracias a otros medios como es la difusión por volumen. CB sinterizada por medios tradicionales, se presenta del mismo modo e igual comportamiento.

En la Figura 4.6, se presenta los resultados de la densidad con la temperatura en función del tiempo para los conformados por PI y CB, sinterizados convencionalmente y microondas, donde se observa que las ventajas de este calentamiento es en primera instancia sobre la densidad. Los compactos MW-PI a  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  presentan una mayor densidad relativa 0.96, mientras que los compactos PI sinterizada convencionalmente (CV-PI) tiene una densidad relativa menor de 0.95. Sin embargo, la mayor densidad la tiene el compacto de MW-CB de 0.97. Si se observa con detenimiento el efecto del calentamiento por ambos métodos, la densidad no se ve afectada drásticamente, es decir solo se incrementa un 1% con respecto al calentamiento de MW. Así, el tiempo de permanencia ya sea por convección, o por radiación permite la difusión de los mecanismos activos de igual forma. Sin embargo, como el método de MW es apto para velocidades altas la densidad relativa se incrementa un 3% a  $100^\circ\text{C}/\text{min}$  con respecto al sinterizado convencionalmente trabajando a  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  por 30 minutos. Los compactos por CB presentan un detrimento en la densidad relativa sinterizados por MW ya que baja a 0.87 y sinterizados convencionalmente su densidad relativa es de 0.98.

El calentamiento por sinterizado convencional se lleva a cabo por convección-radiación del interior del equipo a través de resistencias, primero se calienta el equipo y

posteriormente se calienta el compacto, éste al ser calentado se absorbe por la superficie y después al interior. Por lo que el tiempo de exposición del calor de los compactos ayuda a que diferentes mecanismos de difusión se activen y por lo tanto se promueva el crecimiento



**Figura 4.6** Gráfica de la Temperatura con la densidad relativa versus el tiempo para los conformados de CV-PI, MW (PI-CB) a 25°C/min y 100°C/min todos con un tiempo de residencia de 5 minutos.

de grano.

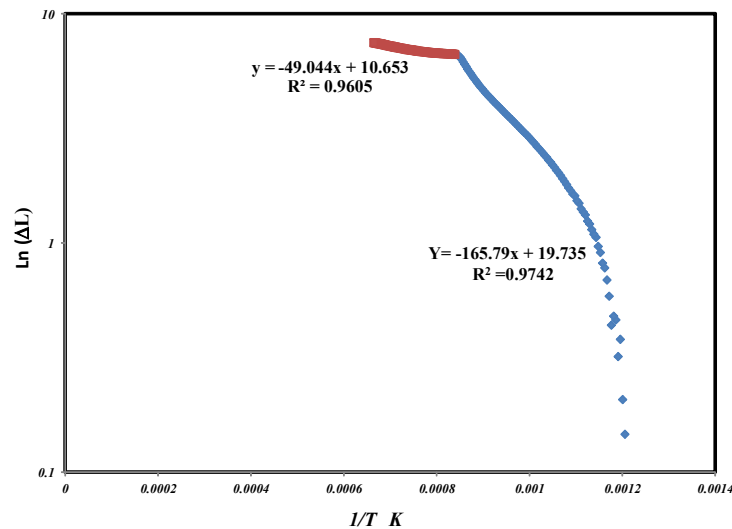
Para conocer el mecanismo activo de cada conformado es necesario siempre hacer la gráfica de Arrhenius, que es el inverso de la temperatura contra el logaritmo del desplazamiento, mostrado en la Figura 4.7, en donde se observan dos regímenes de comportamiento, siendo el primero correspondiente a la fase  $\gamma$ -alúmina con 407.718kJ/mol (curva roja) valor que se asemeja al reportado de 440kJ/mol [52], en la difusión por límites de grano y para la  $\alpha$ -alúmina de 1378.3786kJ/mol (curva azul) valor que se asemeja al reportado para la fase estable que es de 1300kJ/mol [97] que corresponde a la difusión por volumen. Este cálculo es para el compacto de CV-PI a 25°C/min por 30 minutos de estancia, a una temperatura de 1500°C.

Cabe mencionar que para la muestra de MW-PI y MW-CB este cálculo no se puede realizar debido a que el equipo no cuenta con un programa de adquisición de datos continuo, por lo que comprueba lo dicho anteriormente. Como se mencionó, el polvo de alúmina fue sinterizado en condiciones iguales para efecto de comparación, sobre las



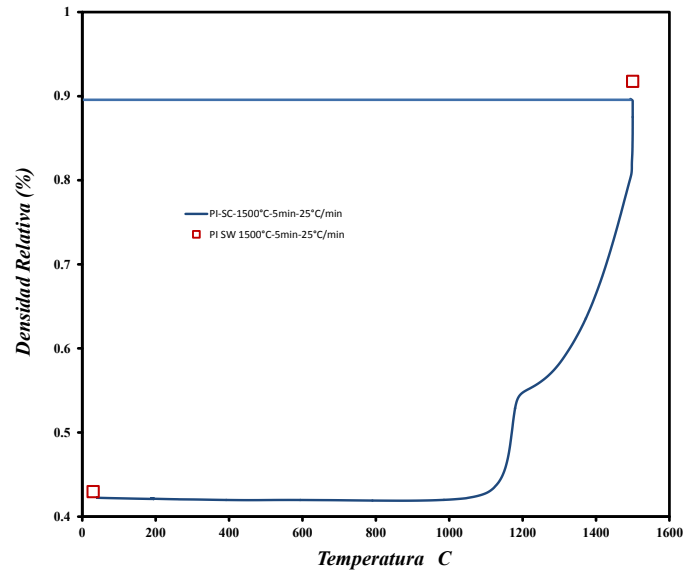
diferentes tecnologías de calentamiento; esto se realizó con el propósito de comprobar el efecto del calentamiento en cada uno de los mecanismos sobre la ruta de densificación.

Las densidades relativas para CV-PI y MW-PI con respecto a la temperatura se muestran en la Figura 4.8, donde se puede observar que hay una dilatación térmica en la cual existe una densidad relativa de 0.90 para SC-PI mientras que para los compactos de MC-PI se gana una densidad del 0.917 debido al encogimiento radial que es mayor que el de los compactos sinterizados convencionalmente ya que el calentamiento es homogéneo y



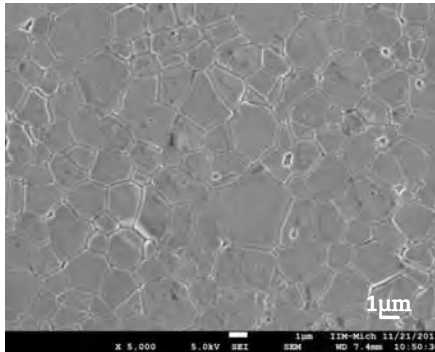
**Figura 4.7** Gráfica de Arrhenius ( $1/T$ ) contra  $\ln(\Delta L)$  que determina la energía de activación de la deformación.

cuenta con una distribución volumétrica a lo largo de toda la geometría. De lo cual podemos establecer que la temperatura de sinterización se activa primeramente en los compactos MC-PI.

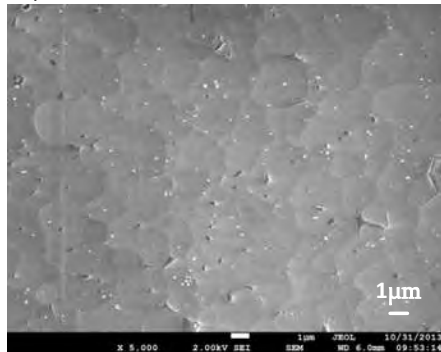


**Figura 4.8** Gráfica comparativa que muestra la densificación de las diferentes rutas de calentamiento para una muestra a 25°C/min a 1500°C -5m de estancia. a) SC-PI b) SC-PI.

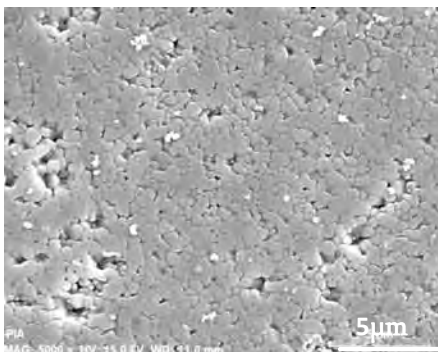
a) CV-CB-25°C/min-5min-1500



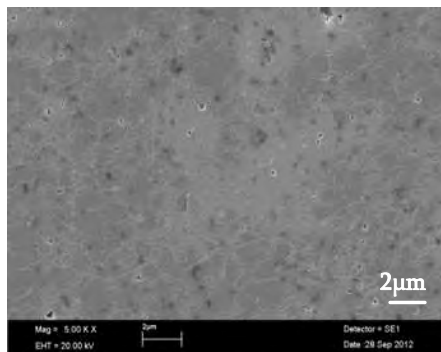
b) CV-PI-25°C/min-5min-1500°C



c) MW-CB-25°C/min-5min-1500°C



d) MW-PI-5min-1500°C



**Figura 4.9** Micrografías de MEB para las muestras sinterizadas por CV y MW en las mismas condiciones de sinterizado.

Al calentar por microondas se mantiene la teoría de que se disminuye el crecimiento de grano. Se estudió a la velocidad de 25°C/min a 1500°C, su efecto con la densidad, así como la evolución en la microestructura se observa en la Figura 4.9, donde se observa claramente el crecimiento de grano para los distintos tipos de calentamiento. Es decir las muestras CV-PI tienen un tamaño de grano de 1.47µm y para las muestras MW-PI es de 0.59. El calentamiento por microondas tiene un detrimento en el crecimiento de grano de un 55% con respecto a CV. Este efecto se debe principalmente al tiempo que guarda la muestra a la temperatura de sinterización, ya que el calentamiento por MW promueve las alúminas de transición.

La sinterización por microondas a velocidades bajas transforma un 90.0% de la fase, mientras que a 100°C/min por este medio de calentamiento la transformación se lleva a cabo en su totalidad, es decir en un 100%. A la velocidad de 200°C/min la fase se transforma en un 95.6%. El calentamiento por microondas crea sitios de nucleación que facilita la transformación de la fase  $\gamma$ -alúmina a la fase  $\alpha$ -alúmina, por lo que a estas velocidades la fase empieza a transformar a partir de 1000°C y para 1100°C se tiene un porcentaje de fase del 93%.

La forma de cómo afecta el tipo de calentamiento a la evolución de las alúminas de transición, se explica de acuerdo a la evolución microestructural, ya que en capítulos anteriores las bondades de ambos calentamientos sobre las propiedades físicas se abordó exitosamente. De acuerdo con los resultados de tamaño de grano y densidad, queda claro que el sinterizado MW tiene grandes ventajas a velocidades altas, pero comparando las mismas condiciones de calentamiento, es interesante observar que microondas mantiene similitudes, en cuanto a densidad para PI y sin embargo, el tamaño tiene una disminución del 50% con respecto a CB quien presenta una mayor densidad en CV y por MW disminuye. Es un hecho que la densidad aumenta durante la transformación. Sin embargo, los fenómenos de reorganización y fusión se observan que son de forma distinta, asociada a que el sinterizado por MW promueve la nucleación heterogénea, es decir aumentan los sitios de nucleación de la fase  $\gamma$ . Como se puede observar en los difractogramas de DRX de la Figura 4.10 para las distintas muestras sinterizadas.

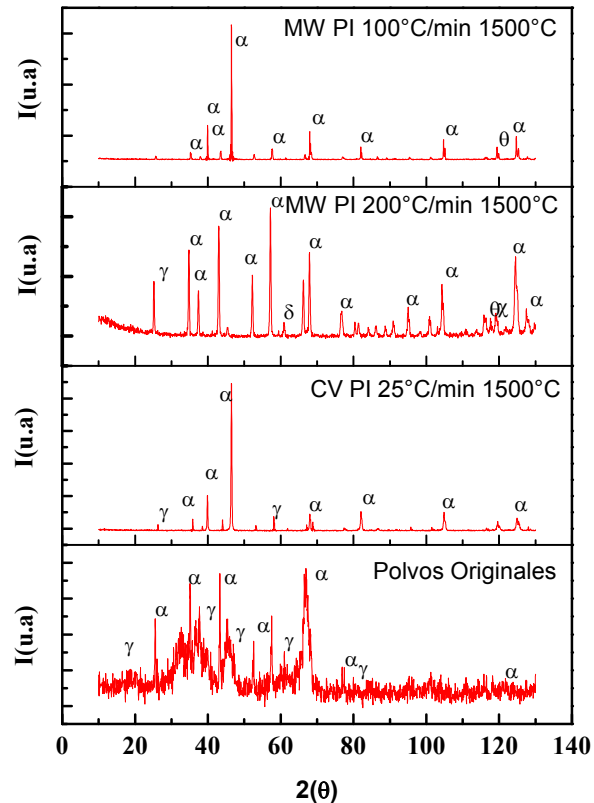


Figura 4.10 Difractogramas comparativos del calentamiento por microondas a las diferentes velocidades 25, 200 y 100°C/min.

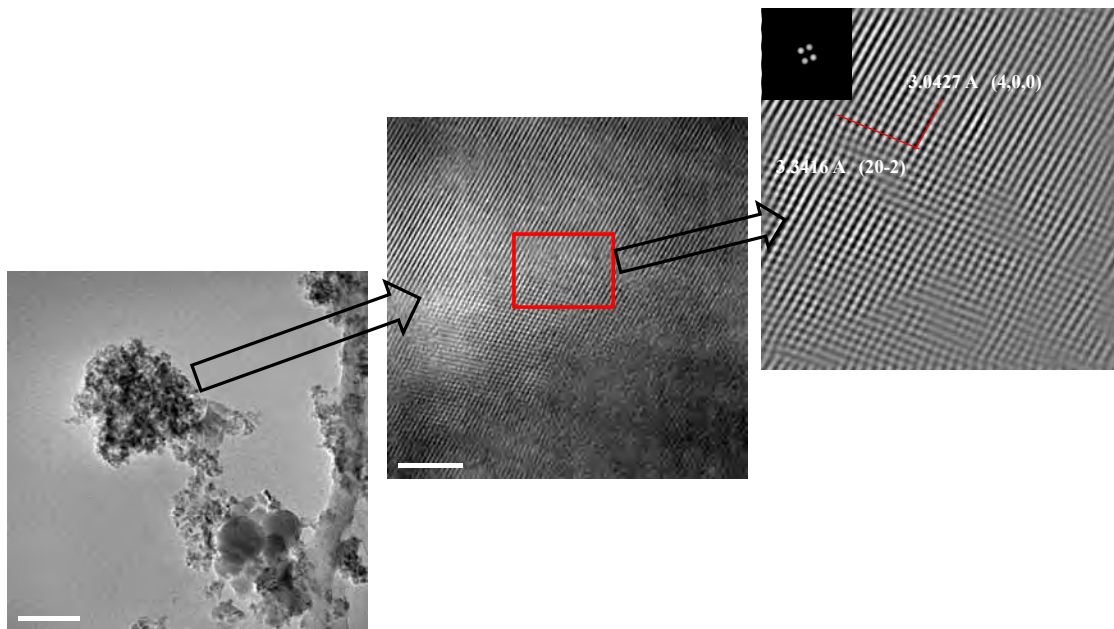
Tabla 4.1 Propiedades físicas de los compactos sinterizados por microondas.

Propiedades	$(\delta/\delta_{\top})$		T.Grano ( $\mu\text{m}$ )		BET ( $\text{cm}/\text{gr}$ )		% de Transformacion	
	PI	CB	PI	CB	PI	CB	PI	CB
25°C/min								
CV	0.956	0.97	1.4715	1.888	53	55	91	94.3
MW	0.968	0.949	0.5855	0.8525	1.5	1.3	93	90

Un resumen de las características físicas del sinterizado por microondas se representa en la Tabla 4.1. En primera instancia se puede observar una la disminución del 90% del área superficial del calentamiento por MW en comparación por CV. Se establece que esta diferencia se debe al cambio de fase entre la  $\gamma$  y la  $\alpha$ -alúmina, resultados que son coherentes con los observados por DRX (Figura 4.10) ya que el calentamiento por MW aumenta la intensidad y nitidez de los picos principales de la fase  $\alpha$ -alúmina ( $45^\circ, 73^\circ, 84^\circ$ ). Como se

esperaba el área superficial por MW-PI es menor en las muestras comparativas de ambos calentamientos, claramente los resultados muestran una correlación directa entre el área superficial específica y el aumento de la densidad. Sin embargo la disminución del 90% del área específica de 56 a 7.85 m<sup>2</sup>/g incrementa los sitios de nucleación para transformar la fase.

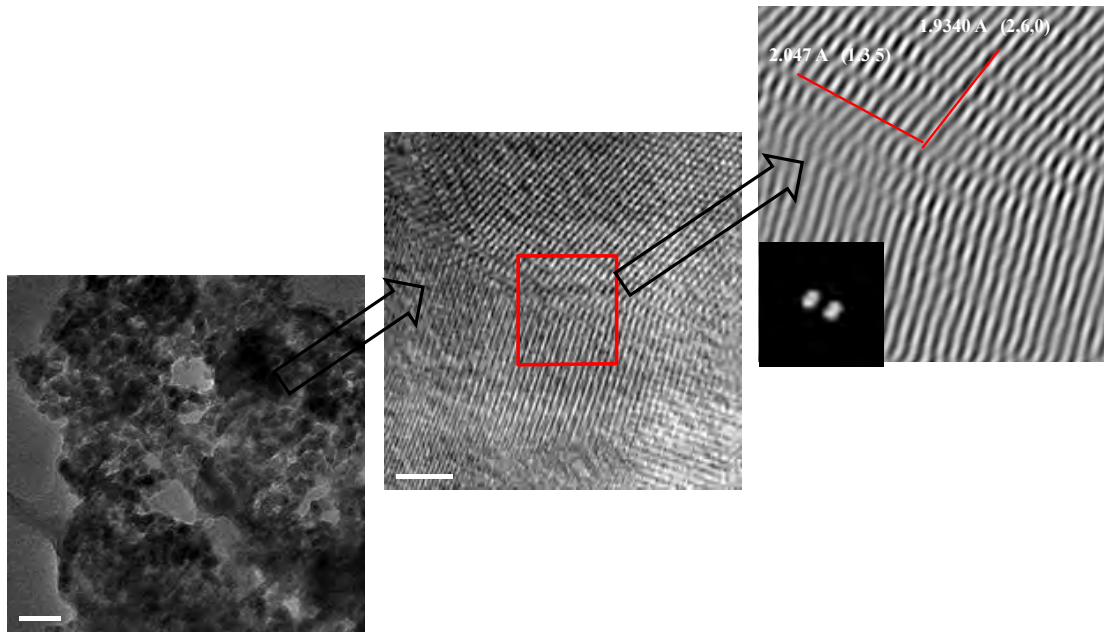
Los datos indican que las transformaciones secundarias a la fase  $\alpha$  ( $\delta$ - $\theta$ ) es satisfactoria para (CV-CB) y (MW-CB) en el rango de temperatura a 1500°C. El aumento en el tamaño



**Figura 4.11** Micrografías de MET de a) campo claro b) HRTEM donde se muestran las distancias interplanares de las fases de una muestra CV-PI-25°C/min-5 minutos-1500°C.

de la cristalita en el sinterizado por microondas, está asociado con la secuencia de fases de las transformaciones polimórficas de la fase  $\gamma$ - $\alpha$ , lo que se correlaciona con el análisis por microscopía electrónica de transmisión en imágenes de campo claro, al aumentar el tamaño de los cristales para CV-PI, donde podemos observar como la fase  $\gamma$  crece en el interior del cristal rodeada de cristales de la fase  $\alpha$  lo que impide el crecimiento del tamaño de la colonia de  $\alpha$  (Figura 4.11). Sin embargo, la distribución de los cristales  $\alpha$  dentro de la colonia comienzan a difundirse de forma homogénea (Figura 3.27) disminuyendo el tamaño de los cristales y conforme aumenta la distribución de partículas termina de difundir la colonia  $\alpha$  sobre los cristales  $\gamma$ . CV-CB. A esta temperatura las colonias de  $\alpha$  están terminando de nuclear sobre  $\theta$  y el reordenamiento de los cristales de alúmina  $\gamma$  conducen a la formación de cristales de alúmina  $\alpha$  sobre la superficie del grano.

El tamaño de grano, después de la sinterización es un poco diferente a la de los cristales  $\gamma$ , por el efecto de la coalescencia, ver Figura 4.12. A nivel microscópico las diferencias se hacen más notables, por ejemplo para MW-PI se puede observar diferencias mayores, en imágenes de alta resolución las fases que se identifican son distintas  $\delta$ -  $\theta$  , estas fases son importantes por el grupo funcional OH provocado por el rápido calentamiento debido al calentamiento por radiación, lo que causa el aumento de la densidad asociado a que en el interior de las partículas se promueve un esfuerzo impulsor mayor por la transformación de fase que se da en las paredes de los cristales, ya que por lo general esta etapa corresponde a la deformación de las partículas, seguido por las dislocaciones que se alinean para formar granos orientados en un ángulo mayor de alrededor de 70nm (Figura 4.12). Esta estructura alcanza granos equiaxiales de 80-100nm, como se puede observar en Figura 4.12.



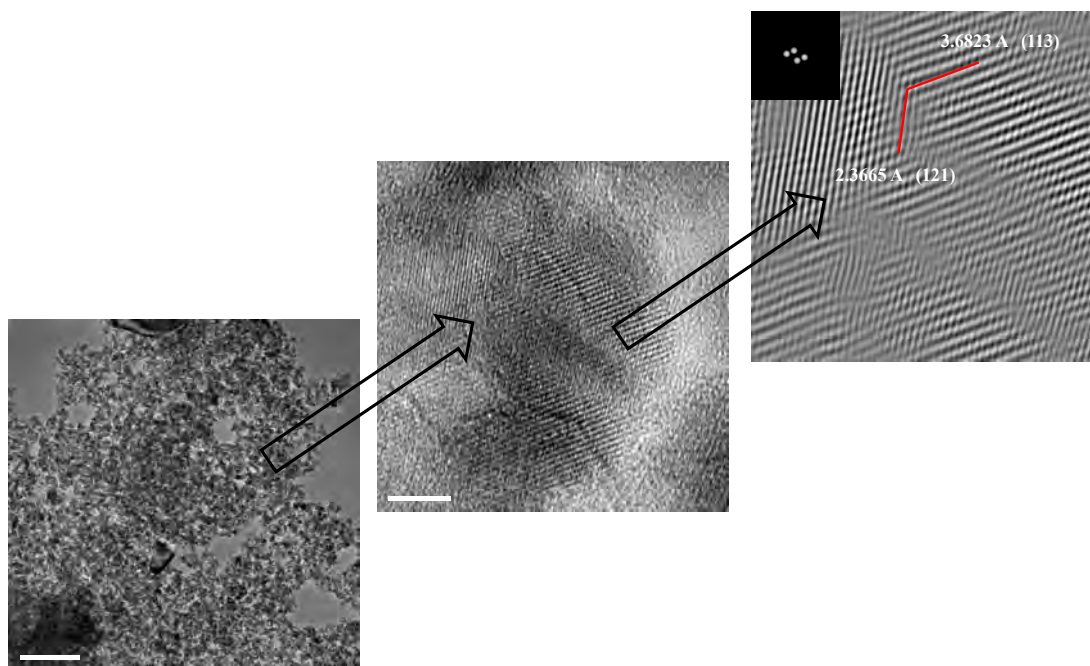
**Figura 4.12** Micrografías de MET de a) campo claro b) HRTEM donde se muestran las distancias interplanares de las fases de una muestra CV-CB-25°C/min-5 minutos-1500°C.

#### 4.4 Análisis de resultados de comparación de microondas frente a SPS.

El desarrollo para la obtención de materiales con nanoestructura es una promesa de las técnicas avanzadas de calentamiento como el SPS y microondas, ya que ofrecen la oportunidad de mejorar las propiedades finales del compacto. El éxito de la producción de estos materiales no ha sido logrado en la síntesis de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ya que se utilizan dopantes u otras técnicas de síntesis. Aunque se han reportado numerosos estudios sobre los diferentes aspectos de la sinterización y el mecanismo de prensado de la alúmina, hay muy poca información sobre la sinterización de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y su efecto en la transformación de fases. Además que los esfuerzos se han dirigido principalmente hacia la consecución de altas densidades y un tamaño de grano después de la sinterización  $<100\text{nm}$ . Una de las ventajas de utilizar mecanismos distintos de conformado en verde por ejemplo CB, es que el polvo no se aglomera, ya que se demostró que la presencia de agregados (PI, PA) retarda el proceso de sinterización en todas las etapas. Otro aspecto importante de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es su proceso de oxidación durante la sinterización. El aspecto sinérgico de la presión y transformación está bastante bien establecido, el inconveniente es que esta transformación también se traduce al crecimiento de grano anómalo concurrente y a la disminución de la

densificación en el intervalo de las temperaturas de 1150°C a 1300°C, la cinética de transformación puede ser mejorada considerablemente por el conformado. Esto también ayuda a mejorar la retención del tamaño del grano, y a la densificación. Es evidente que alúminas nanocristalinas altamente densas solo se pueden obtener bajo estos mecanismos. Sin embargo, es necesario comprender como afecta el mecanismo a las alúminas de transición.

Para comparar estas técnicas se utilizaron compactos conformados en frío por CB y PI a las mismas condiciones de calentamiento, es decir, a 100°C/min en un tiempo de 5 minutos de exposición al calor en un rango de temperaturas de 1100°C a 1500°C. La densidad en verde de PI fue de aproximadamente de 0.48 y para CB de 0.39 con un esfuerzo inicial de 450MPa para PI. Para CB la densidad baja en verde es el resultado del acomodo de las partículas debido a este tipo de empaquetamiento. Las pastillas obtenidas fueron pulidas y tratadas térmicamente para revelar el grano y la densidad se determinó a partir de la ecuación de Arrhenius.



**Figura 4.13** Micrografía de MET de campo claro y HRTEM donde se muestran las distancias interplanares de los polvos como fueron recibidos.

El tamaño de cristal se determinó mediante DRX-Scherrer por el ensanchamiento de la línea (XLRB) usando el pico de la fase principal (113) y (400). Así como MEB para el análisis de la microestructura y MET para observar la fase y crecimiento del cristal.



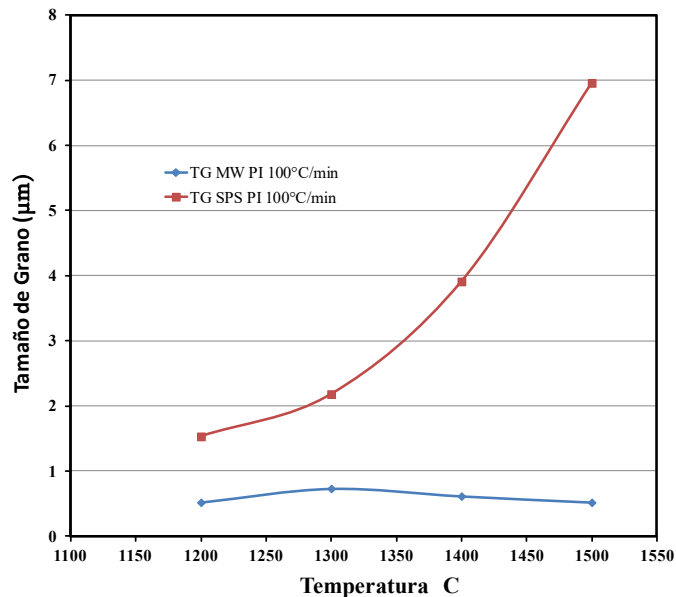
La Figura 4.13, muestra una micrografía electrónica de transmisión de polvo como se recibió. Dos observaciones se puede hacer de esta micrografía. En primer lugar, los polvos son esféricos y no muestran ninguna aglomeración. En segundo lugar, el tamaño medio de partícula, 20nm (promedio de 252 partículas), determinado por la medición del diámetro de polvo a partir de micrografías electrónicas de transmisión es similar al valor de 35 nm obtenidos por la técnica de XRLB. Esto le da confianza en el tamaño de grano valores obtenidos por XRLB. Este reacomodo de las partículas por campo claro se ve afectado claramente por los métodos de calentamiento (Figura 4.17, 4.18), como se explica más adelante.

El método de calentamiento por MW propone que la energía de activación para el crecimiento de grano es inferior a la energía de activación de la densificación. Lo que provoca la supresión del crecimiento de grano en la etapa final (Figura 4.14); esta disminución se logra mediante el desarrollo de la diferencia entre la difusión por límite de grano y la migración de ese límite, por lo que tal proceso debe facilitar la preparación de los materiales nanocristalinos.

Caso contrario la permanencia del compacto frente al pulso de plasma (SPS) favorece al crecimiento de grano en la Figura 4.14, se observa a la gráfica de la temperatura contra el crecimiento de grano para ambos métodos de sinterización rápida SPS y MW. Es decir para las muestras por SPS el crecimiento aumenta de forma exponencial con la temperatura y en comparación con MW este comportamiento es distinto, es decir para la temperatura de 1200°C a 1300°C el grano crece un 20% y a 1400°C disminuye su crecimiento un 15% esto se denota por el pequeño máximo que se observa en la gráfica y finalmente a 1500°C aumenta un 35% el crecimiento significativo.

En el comportamiento de la densidad por SPS se observan dos regímenes en el que el primero (1200°C a 1300°C) se denomina densificación, que es la eliminación completa de la porosidad residual, seguido por un segundo a temperaturas más altas que afectan al crecimiento de grano controlado por la densificación durante las etapas finales de la sinterización. Esto se observa en la Figura 4.15, que representa la temperatura contra la densidad relativa de los conformados por PI sinterizados por los dos métodos de calentamiento de SPS y MW a las distintas temperaturas de sinterización. Se observa de

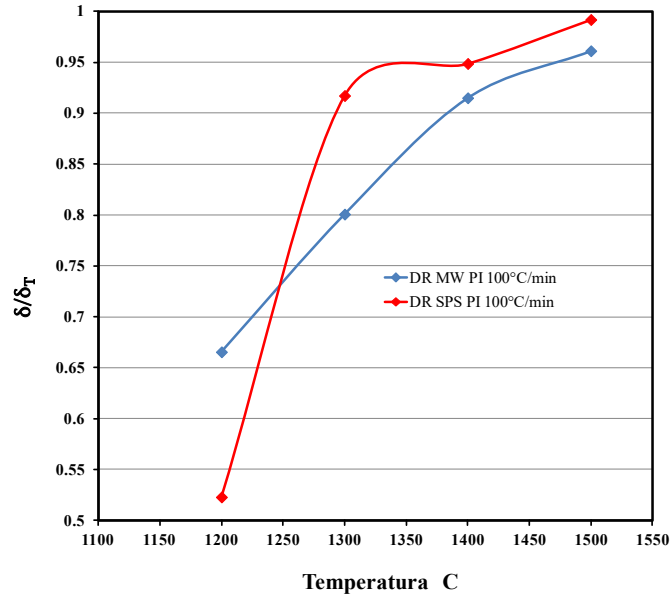
igual manera el comportamiento de la densidad para MW donde esta crece de forma exponencial.



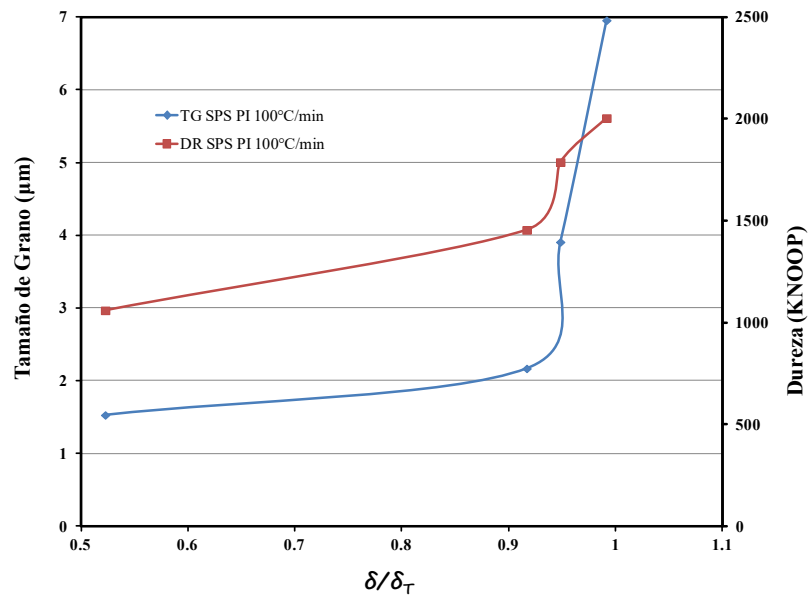
**Figura 4.14** Gráfica representativa de la temperatura contra el crecimiento de grano para los conformados por PI sinterizados por SPS y MW a 100°C/min en las distintas temperaturas de calentamiento.

En la Tabla 4.1 se presenta un resumen de las propiedades físicas finales de los compactos sinterizados por MW y SPS a una velocidad de 100°C/min de 1500°C a 1200°C, donde es evidente que la densificación afecta al crecimiento del tamaño de grano, es decir al obtener una densidad relativa del 99% por SPS el tamaño de grano crece hasta 6 µm lo que comprueba que los fenómenos de difusión y crecimiento se llevan de la mano.

El calentamiento por SPS aplica de forma simultánea corriente eléctrica pulsada y presión sobre la muestra que lleva a una densificación a temperaturas relativamente bajas con tiempos de residencia cortos. Dado que tanto la matriz y la muestra se calientan directamente por el efecto Joule a velocidades altas, es posibles que los mecanismo no densificantes como es la difusión superficial puedan ser superadas, provocando así que la dureza de las muestras sinterizadas por SPS sea mayor que la de las muestras sinterizadas por MW, ver Figura 4.16.



**Figura 4.15** Gráfica representativa de la temperatura contra la densidad para los conformados por PI sinterizados por los métodos de SPS y MW a 100°C/min para las distintas temperaturas de calentamiento.



**Figura 4.16** Gráfica representativa de la densidad relativa contra el tamaño de grano y dureza para las muestras sinterizadas a 100°C/min por SPS y MW a las diferentes temperaturas de sinterización.

En la Figura 4.16 se muestra la gráfica de la densidad relativa contra el tamaño de grano y la dureza Knoop, donde se observa que la densidad tiene una relación directa con la dureza; es decir a mayor densidad mayor tamaño de grano. Por ejemplo, en ambas muestras de SPS

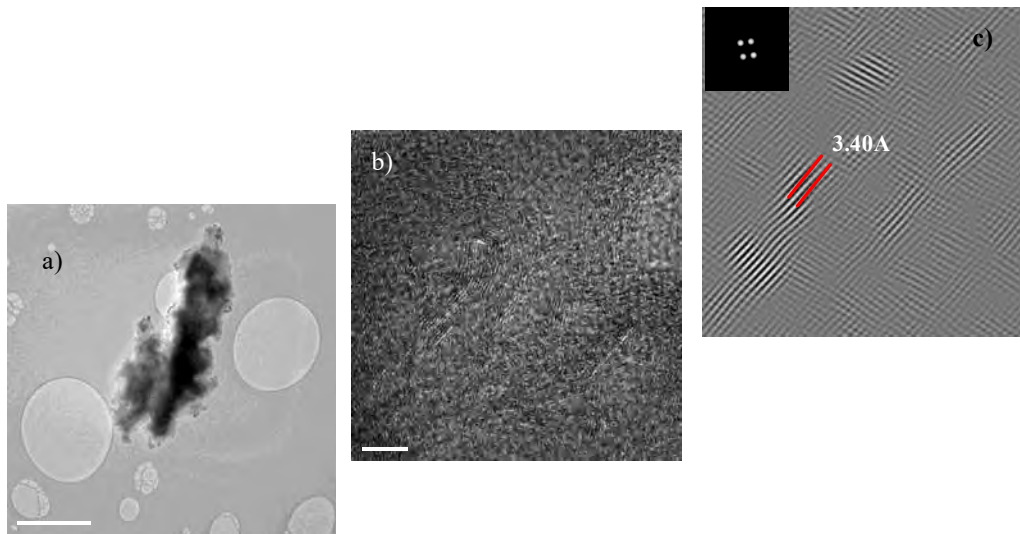
y MW a 1500°C el tamaño de grano crece conforme aumenta la temperatura. Por otro lado se observa que el efecto de calentamiento sobre el tamaño influye en gran medida, ya que por MW el tamaño de grano es menor, sin embargo, la dureza aumenta conforme el grano disminuye.

Estudios de microscopía electrónica de transmisión muestra que a 1500°C por SPS en imágenes de campo claro, las partículas están aglomeradas, y solo se distingue un grano de tamaño micrométrico (Figura 4.17a). En la FFT se detecta las distancias interplanares de la fase  $\alpha$ -alúmina.

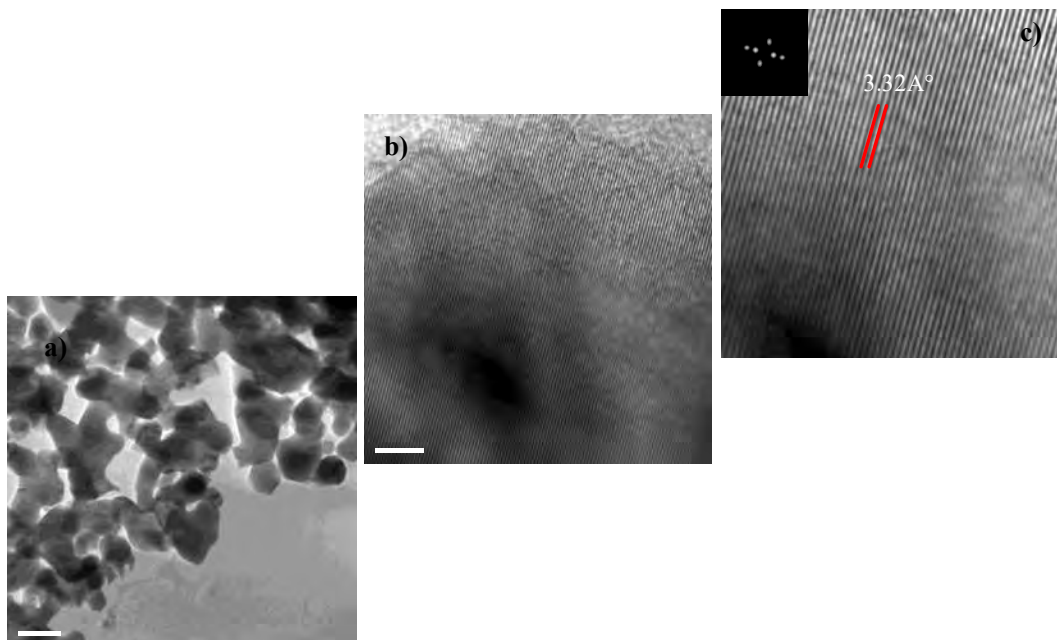
**Tabla 4.2 Propiedades físicas de los compactos sinterizados por microondas y SPS calentados a las diferentes temperaturas de trabajo.**

Propiedades Físicas	$\delta/\delta_T$		Tamaño de Grano ( $\mu\text{m}$ )		Dureza (Knoop)	
	MW	SPS	MW	SPS	MW	SPS
<b>Conformado</b>						
<b>T (°C)</b>						
<b>1200°C</b>	0.6655	0.5229	0.517	1.53	289.7	1060.45
<b>1300°C</b>	0.8008	0.9173	0.613	2.17	890.3	1455.6
<b>1400°C</b>	0.9151	0.9488	0.73	3.91	1446.3	1788.19
<b>1500°C</b>	0.9613	0.992	0.597	6.96	1772.1	2005.15

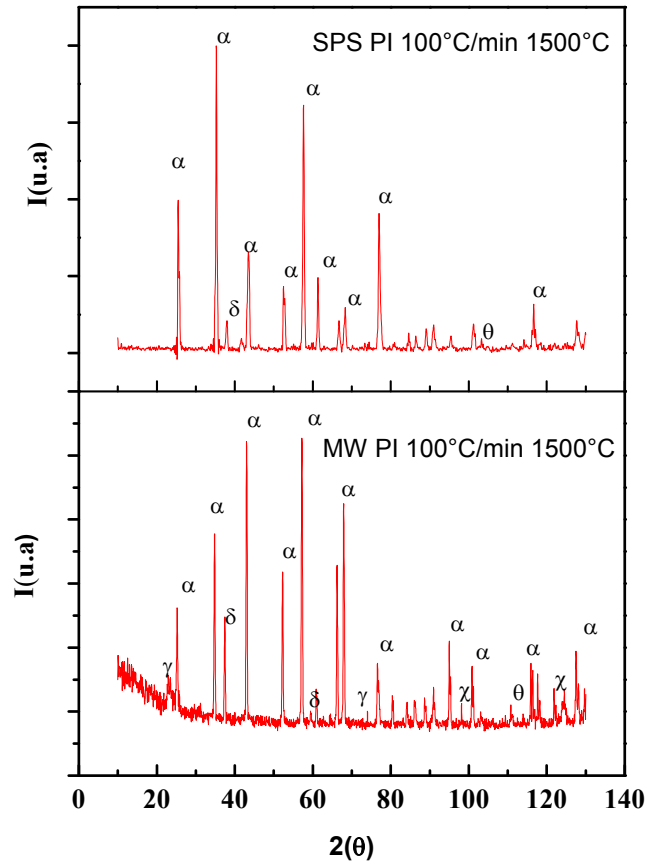
La Figura 4.17 muestra las micrografías de TEM de a) campo claro, b) la imagen HRTEM y la c) la FFT de una muestra sinterizada por MW a 100°C/min a una temperatura de 1500°C por 5 minutos para un compacto conformado por PI. Se puede observar el tamaño de partícula submicrónico y la coalescencia de las partículas (Figura 4.17a), por lo tanto, se demuestra el ensamble de la nucleación heterogénea y la interfase controlada para el crecimiento de grano del tamaño nanométrico. Por lo tanto, las partículas se ensamblan de las partículas esféricas, la imagen de la HRTEM muestra la orientación de los planos para ser calculados por la FFT (Figura 4.17c) que inicia claramente la fase  $\alpha$ -alúmina, para ambos casos de calentamiento (SPS y MW).



**Figura 4.17** Micrografías de TEM de una muestra por SPS sinterizadas a  $1500^{\circ}\text{C}$  a  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$  por 5 minutos a) Campo Claro b) HRTEM y c) FFT.

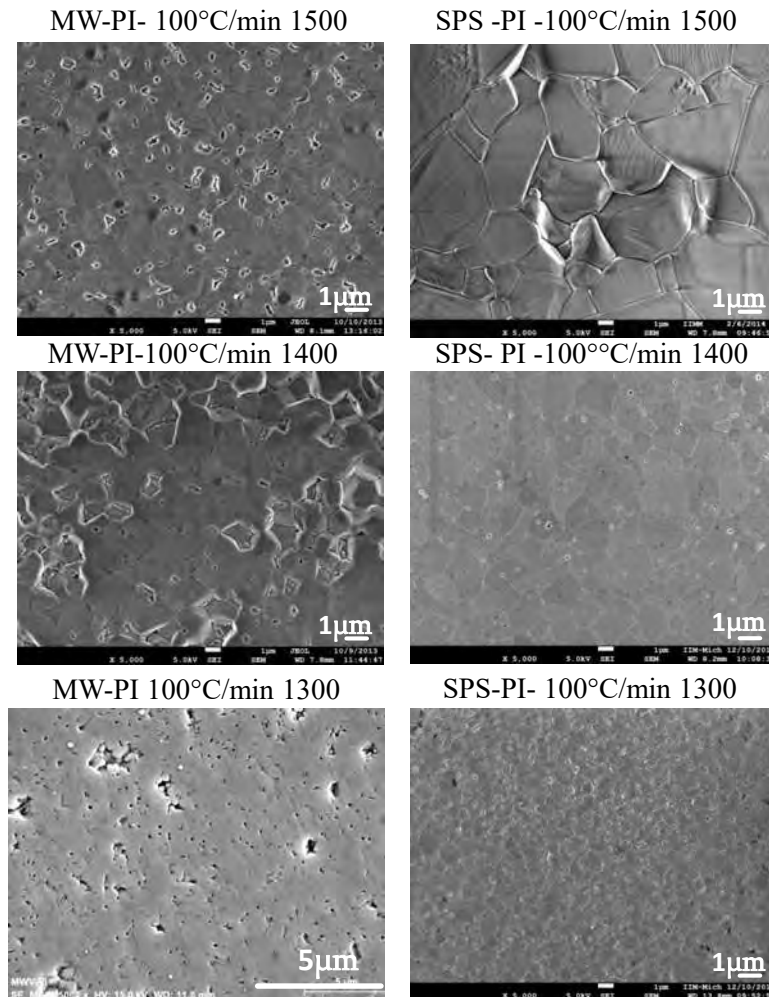


**Figura 4.18** Micrografía de TEM de una muestra por MW sinterizadas a  $1500^{\circ}\text{C}$  a  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$  por 5 minutos a) Campo Claro b) HRTEM y c) FFT.



**Figura 4.19 DRX de las muestras conformadas por PI sinterizadas a la temperatura de 1500°C a 100°C/min durante 5 minutos por los distintos métodos de calentamiento MW y SPS.**

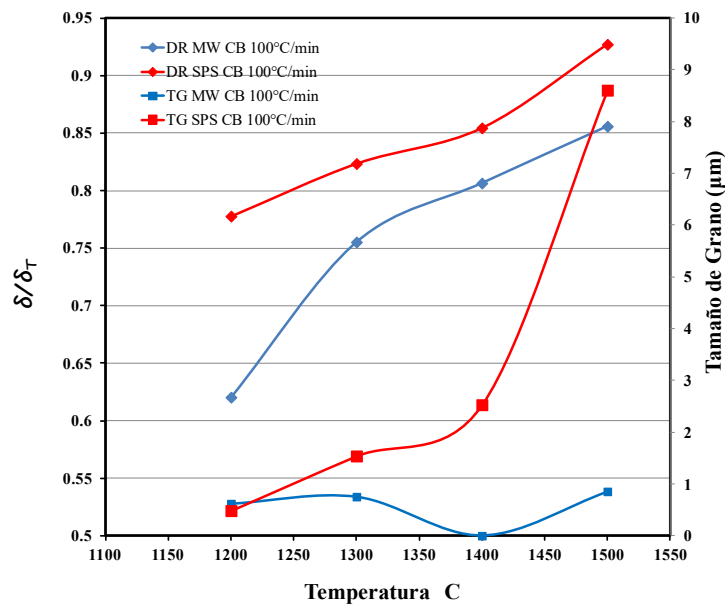
La distinción de las fases de cada muestra se observan en el difractograma de la muestra 4.18 donde se observa una fase amorfa a ángulos bajos, para las muestras sinterizadas por MW. La muestra sinterizada por MW presenta en mayor porcentaje de la fase  $\gamma$  en comparación con las muestras calentadas por SPS, en el difactograma para esta muestra se nota la fase  $\theta$  característica durante el crecimiento de grano. Las muestras por SPS tienen una transformación del 99% a la fase estable. Mientras que por MW transforma un 97% debido a la presencia de la fase  $\gamma$ ,  $\delta$ , y  $\theta$ , denotada por los picos a 25°, 60° y 118°. Cabe mencionar que la transformación al no ser completa para MW, favorece una densificación baja y una disminución del tamaño de grano. Sin embargo, esto no afecta a la dureza de la muestra por PI ya que es casi la del corindón.



**Figura 4.20** Micrografías de MEB de las muestras sinterizadas por SPS y MW a 100°C/min por 5 minutos de permanencia para las distintas temperaturas de a) 1300°C y b) 1400°C y c) 1500°C.

En la Figura 4.20, se observan las micrografías de MEB donde se pone de manifiesto como la densificación y el crecimiento de grano es más grande para las muestras sinterizadas por SPS a una velocidad de calentamiento alta. Se observa también que la porosidad para las muestras sinterizadas por MW es más grande que para las muestras calentadas por SPS a 1400°C. Ambos métodos presentan un incremento en el crecimiento de grano (Figura 4.14). El crecimiento de grano por SPS está asociado a la transformación de la fase  $\alpha$  mientras que para MW esta transformación no se completa (Figura 4.18). Se observa del mismo modo como la morfología es distinta para ambos métodos, ya que la formación del cuello por SPS es más rápido, debido al pulso eléctrico que pasa por las partículas.

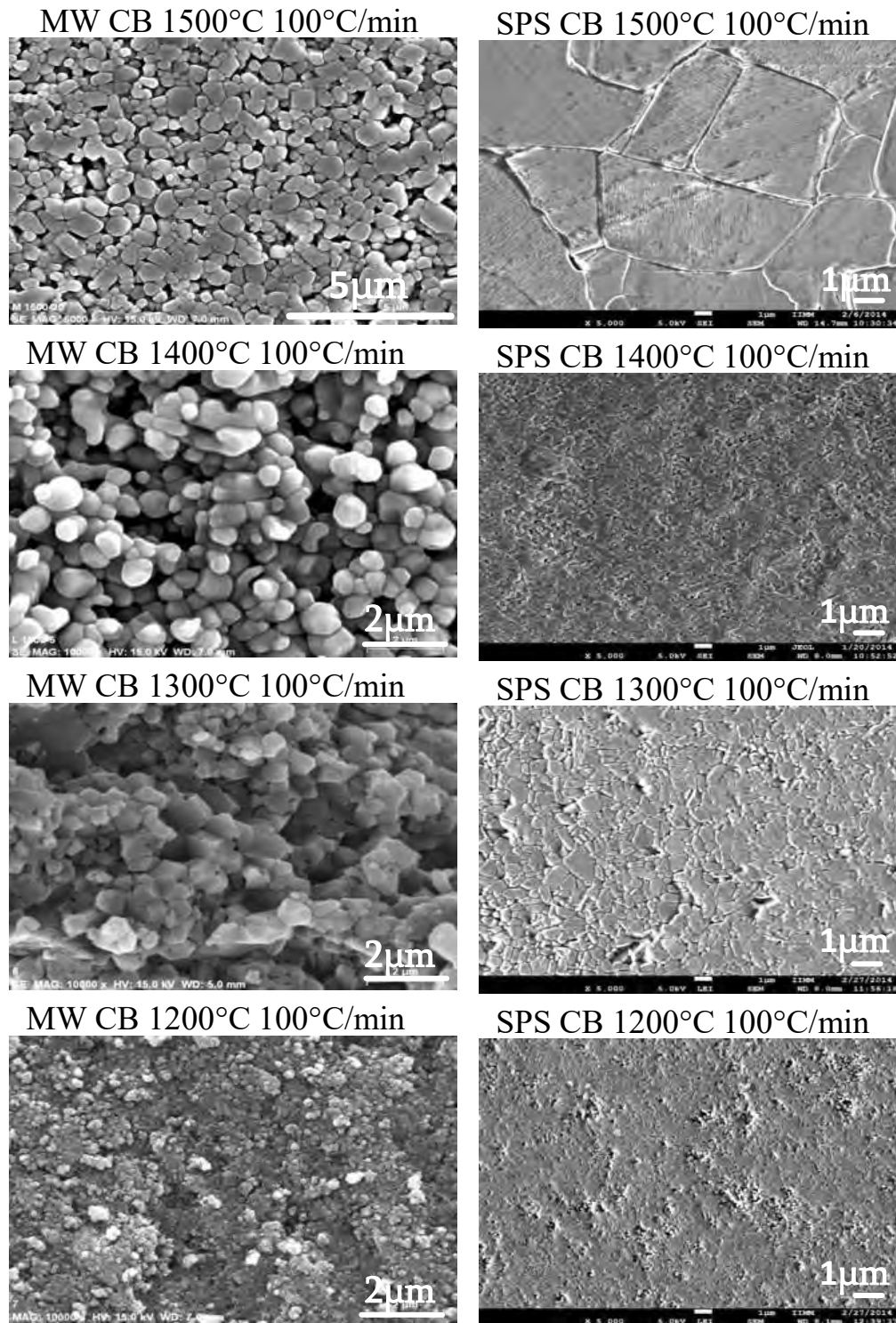
En la Figura 4.21 se muestra la gráfica del crecimiento de grano y la densidad relativa en función de la temperatura para los métodos de calentamiento de SPS y MW. En la gráfica se observa claramente como en las muestras calentadas por MW la densidad disminuye drásticamente en comparación con las muestras calentadas por SPS, la diferencia de densidad en la temperatura más alta de 1500°C es del 10%, ya que este conformado favorece a las alúminas de transición y por lo tanto, el crecimiento de grano se incrementa conforme aumenta la presencia de alúminas de transición y disminuye la densidad.



**Figura 4.21** Gráfica de la temperatura contra la densidad y crecimiento de grano para las muestras conformadas por CB calentadas por los diferentes métodos de SPS y MW sobre las diferentes temperaturas de trabajo.

La Figura 4.20, describe la morfología de los compactos preformados por CB y sinterizados a las diferentes temperaturas para ambos métodos de calentamiento SPS y MW, donde se muestra el tamaño de grano y se demuestra claramente que por la técnica de calentamiento por SPS se favorece al crecimiento de grano significativamente (8.6μm), ya que incrementa el tamaño un 1000% en comparación con los compactos calentados por MW (0.85μm). El cambio de morfología para MW se nota las etapas del crecimiento vermicular a las temperaturas de 1300°C y 1400°C (Figura 4.20b,c) y por SPS este crecimiento no se detecta. A los 1500°C la porosidad es más alta para MW y por SPS esta porosidad es cerrada.





**Figura 4.22** Micrografía de MEB para las muestras conformadas por CB sinterizadas a 100°C/min por los métodos de MW y SPS a las diferentes temperaturas de calentamiento.



## ***CONCLUSIONES.***

- Alúminas in situ.
- Conformado en verde.
- Microondas contra CV.
- Microondas contra SPS.



## CONCLUSIONES.

Para obtener un tamaño nanométrico con densidades altas, el método de conformado en frío más adecuado es el de PI, calentado por microondas a una velocidad de 100°C/min con un tiempo de residencia de 5 minutos utilizando un suscepto de Carbono, generando así, un acoplamiento de longitudes de onda con la radiación del material, bajo estas condiciones se logra un tamaño de grano de 696nm, una densidad relativa de 0.99, una dureza de 1200 Knoop y una transformación de fase del 98%.

### ***Aluminas in situ.***

Se estudió la evolución de las fases de la alúmina, resultante del tratamiento térmico de la gibbsita. Estudios previos sobre este sistema que hayan utilizado la técnica de difracción de rayos X permitieron caracterizar de forma inequívoca las transiciones de fases de la alúmina para cada compacto en verde (CB, PA, PI). Sin embargo, con el equipo de XRD y el estudio sobre TEM demuestran que la nucleación en los compactos realizados en suspensión es homogénea, mientras que para los que se aplica de forma sólida su nucleación es heterogénea. De la misma forma se comprueba que el crecimiento más grande de cristal lo tiene el conformado por CB, ya que durante los primeros 1100°C mantiene las cuatro fases presentes. Para PI la transición de la fase de  $\gamma$ - $\alpha$  se detecta hasta los 1300°C, lo que implica que la fase para este conformado disminuye el crecimiento del cristal ya que se promueve la fase secundaria  $\gamma$  y ésta es de menor importancia termodinámicamente hablando. Al realizarse el calentamiento a una velocidad de 100°C/min sobre los polvos, se encontró que en los diferentes compactos a 1000°C la formación de las cuatro fases es inminente ya que el acomodo para estos del ion oxígeno es para los sitios tetraédricos.

### ***Conformado en verde.***

Se investigaron los efectos que el proceso de conformado en frío tiene sobre la evolución microestructural de nanopulvos de alúminas de transición durante el sinterizado a elevadas temperaturas. Se encontró que en función del proceso de conformado el comportamiento de los polvos fue diferente para un mismo ciclo térmico. Dos principales efectos fueron encontrados, un cambio en las temperaturas de transformación y una evolución del tamaño de grano diferente. La CB presentó las mejores condiciones para que se realice la transformación completa durante el ciclo térmico utilizado, mientras que los PI retrasaron el crecimiento de grano. Los conformados por PA presentan las peores características finales de las muestras, con mayor porosidad y tamaño de grano. Lo anterior demuestra que la evolución de la microestructura durante el sinterizado de nanopulvos es fuertemente influenciada por el proceso de conformado de los polvos, lo que permitirá en un trabajo futuro controlar mejor el tamaño de grano final de las piezas eligiendo el conformado que mejor convenga y con ciclos térmicos más complejos.

### ***Microondas contra CV.***

Se analizaron dos sistemas diferentes para el método de consolidación, en muestras conformadas de polvos de  $\gamma$ -alúmina para un mismo ciclo de calentamiento. El calentamiento por microondas comprueba una vez más, las ventajas sobre la sinterización por métodos convencionales, lo cual se observa en el aumento de la densidad y en la transformación de fases. Además, se observa que este mecanismo de calentamiento favorece a temperaturas altas (1300-1500) para la activación de la nucleación heterogénea, lo cual aumenta los sitios de contacto de la fase  $\gamma$  para nuclear sobre los cristales de  $\alpha$ . Sin embargo, a velocidades superiores a 100°C/min las condiciones de nucleación cambian, entorpeciendo las propiedades físicas de los compactos.

### ***Microondas contra SPS.***

En las técnicas rápidas de calentamiento, para los diferentes conformados en verde el SPS presenta mayores ventajas debido a que la densidad alcanzada sobre PI es del 99% y CB del 92%, sin embargo, el crecimiento de grano es 50% mayor que las muestras sinterizadas por MW-PI. Respecto a la dureza, esta se incrementó un 11% para las muestras sinterizadas por

SPS. Los diferentes difractogramas muestran la presencia de fases de las alúminas de transición en las muestras calentadas por CB, lo que se atribuye a la disminución de la dureza. La fase  $\theta$  promueve la estructura vermicular y por lo tanto la baja densidad de los compactos por MW-CB en comparación con los MW-PI. Para las muestras SPS-PI el crecimiento de grano se basa en la fase  $\alpha$ -alúmina y por lo tanto promueve una mayor dureza.



## ***BIBLIOGRAFÍA.***



## BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Wang Y., Suryanarayana, C and An, L., “Phase transformation in nanometer sized  $\gamma$ -alumina by mechanical milling”. *J. Am. Ceramic. Soc* , 88, 780-783 (2005)
- [2] A.M. Lejus. “ On the formation at high temperature of Non Stoichiometric Spinel and Derived Oxide System and in the Alumina-Aluminium Nitride System” *Rev Hautes Temp et Refractaires* 1 53-59 (1964)
- [3] J.Li and Y., Ye. *Densification and Grain Growth of  $Al_2O_3$  Nanoceramics During Pressure Sintering*. *J. Am. Ceramic. Soc.*, 89 139-143(2006)
- [4].- Y.T Takao, T. Hotta, M. Naito., *Microstructure of Alumina Compact Body Made Slip Casting*, *J. Eur, Ceramic, Soc*, 22 397-401 (2002)
- [5].- H.C Kao, and W.-C., *Kinetics and Microstructural Evolution of Heterogenous Transformation of  $\theta$ -Alumina to  $\alpha$ -Alumina*. *J. Am. Ceramic Soc* 83 362-368 (2000)
- [6] Seung- Moon., Yun-Jo., Ki-Won Jun., *Synthesis of thermo-stable high surface area alumina powder from sol-gel derived boehmite*. *Materials Chemistry and Physics.*, 104 56-61(2007)
- [7] M.N.Rahaman. *Ceramic processing and sintering*. 2<sup>nd</sup> ed New York: CRC Press 2003.
- [8] Y. Zhou, K. Hiaro, Y. Yamauchi, and S. Kanzaki. “Densification and grain growth in pulse electric current sintering of alumina”. *J. Eur. Ceramic Soc* 24, 12, 3465-70 (2004)
- [9] S-J.L Kang *Sintering*. 1st ed. London: Elsevier Butterworth-Heinemann; 2005
- [10] J. Li ,Y. Ye. “Densification and grain growth of  $Al_2O_3$  nanoceramics During Pressureless Sintering”. *J. Am Ceram Soc* 89,1 139-143 (2006)
- [11] H.C Kao, and W.-C., *Kinetics and Microstructural Evolution of Heterogenous Transformation of  $\theta$ -Alumina to  $\alpha$ -Alumina*. *J. Am. Ceramic Soc* 83 362-368 (2000)
- [12] Sung, J. S., Koo, K. D. and Park, J. H., “Lamination and sintering shrinkage behavior in multilayered ceramics”. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82(3), 537–544.(1999)
- [13] Hirose, N. and Asami, J., “Prediction on deformation of fine powder green compact after sintering”. *J. Jpn. Soc. Powd. Metall.*, 41(3), 248–252.(1994)

- [14] Uematsu, K., Ohsaka, S. and Okumiya, M., “Grain oriented microstructure of alumina ceramics made through injection molded process”. *J. Am. Ceram. Soc.* 80(5), 1313–1315 (1997)
- [15] Uematsu, K., Ito, H., Ohsaka, S., Takahashi, H., Shinohara, N. and Okumiya, M., “Characterization of particle packing in an injection molded green body”. *J. Am. Ceram. Soc.*, 78(11), 3107–3109 (1995)
- [16] Annika, K., Edoardo, R., Roger, C. and Carmen, G., “Anisotropic Sintering Shrinkage of Tape-cast Alumina”. *Chalmers Tekniska Hogskola, Doktorsavhandlingar.*, 1525, 1–8 (1999)
- [17] D.H. Trinh, K. Back, G. Pozina, H. Blomqvist, T. Selinder, M. Collin, I. Reineck, L. Hultman, H. Högberg., “Phase transformation in  $\kappa$ - and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings on cutting tool inserts” *Surface & Coatings Technology* 2031682–1688 (2009)
- [18] V. F. LENEL, *Trans. AIME* 203 (1955) 158.
- [19] R. W. Boesel, M. I. Jacobson, and I. S. Yoshiok, “Processing. Fall Powder Met. Conf. Metal” Powder Industries Federation, New York, p.75–99.(1970)
- [20] K. Inoue, US Patent 3,340,052, 1967.
- [21] I. J. Shon and Z. A. Munir, *Mater. Sci. Engin.* A202 (1995) 256.
- [22] G. Xie, O. Ohashi, M. Song, K. Mitsuishi and K. Furuya., “Reduction mechanism of surface oxide film and characterization of formation on pulse electric-current sintered Al-Mg alloy powders” *Appl. Surf. Sci.* 241 102-106. (2005)
- [23] W. M. Goldberg, B. Merkle, and D. Boss, *Adv. Powder Metall. Particulate Mater* 6 (1994) 91.
- [24] R. M. German, “Sintering Theory and Practice”, (Wiley, New York, 1996) p. 482.
- [25] D. E. Clark and W. H. Sutton, *Ann. “Microwave Processing” Rev. Mater. Sci.* 26. 299-331. (1996).
- [26] Z. A. Munir and H. Schmalzried, “The effect of external fields on mass-transport and defect phenomena” *J. Mater Synth. Process.* 1. 3-16. (1993).
- [27] H. Conrado (Ed.), *Mater Sci. Engin.* (special issue), **A287**(2) (2000) 190.
- [28] R.M. Anklekar, D.K. Agrawal, R. Roy, “Microwave sintering and mechanical properties of PM Copper, steel” *Powder Metallurgy* 44 (4) 355–362 (2001)
- [29] M. Gupta, W.L.E. Wong, “Enhancing overall mechanical performance of metallic materials using two directional microwave assisted rapid sintering.” *Scripta Materialia* 52 (6) 479–483 (2005)
- [30] Z. Xie, J. Yang, X. Huang, Y. Huang, “Microwave processing and properties of ceramics with different dielectric loss” *Journal of the European Ceramic Society* 19 (3) 381–387 (1999)
- [31] D.R. Baghurst, A.M. Chippindale, D.M.P. Mingos, *Nature* 332 (6162) (1988) 11.

- [32]. S.K. Thakur, T.S. Kong, M. Gupta, "Microwave synthesis and characterization of metastable (Al/Ti) and hybrid (Al/Ti+ SiC)compotes" *Materials Science and Engineering A* 452–453 , 61–69.(2007)
- [33] A. Barba, C. Clausell, C. Feliu, M. Monzo, "Sintering of CuO " *Journal of the American Ceramic Society* 87 (4) 571–577 (2004)
- [34] D.C. Dube, P.D. Ramesh, J. Cheng, M.T. Lanagan, D. Agrawal, R. Roy, " Experimental evidence of redistribution of fields during processing in a high-powder microwave cavity" *Applied Physics Letters* 85 (16) 3632–3634 (2004)
- [35] M. Yan, J. Hu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 305 (2006) 171–176.
- [36] S.S. Panda, V. Singh, A. Upadhyaya, D. Agrawal, " Sintering response of aurtenite(316L) and ferrite(434L) stanless steel consolidated in conventional and microawave furnace" *Scripta Materialia* 54 (12) 2179-2183 (2006)
- [37] G. Prabhu, A. Chakraborty, B. Sarma, "Microwave Sintering of Tugsten" *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 27(3), 545-548 (2009)
- [38] E. Breval, J.P. Cheng, D.K. Agrawal, P. Gigl, M. Dennis, R. Roy, A.J. Papworth, " Microwave versus Convetional Sintering A review of fundamentals ,advantages and applications" *Materials Science and Engineering A* 391 (2005) 285–295.
- [39] Y. Zhou, K. Hirao, Y. Yamauchi, and S. Kanzaki, "Densification and Grain Growth in Pulse Electric Current Sintering of Alumina," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (12) 3465–70 (2004).
- [40] Aksay, I. A. y Schiling, C. H. "Colloidal filtration route to uniform microstructure. *Ultrastructure processing of ceramics glasses and composites*. New York : John Wiley & Sons., 483-491. 1984
- [41] H.K. Christenson, "DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek ) Theory and solvation forces between mica surface in polar and hidrogen bonding liquids". *J. Chem Soc, Faraday Trans 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* (7)80, 1933-1946. 1984
- [42] Bergström, L. Rheology of concentrated suspensions. "Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing". New York : Marcel Dekker, 1994, págs. 193-244.
- [43] Anstis, G., y otros. "A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: II , Strength method" , *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, 533-537 (1981)
- [44] S. C. Liao, Y. J. Chen, B. H. Kear, and W. E. Mayo, "High Pressure/Low Temperature Sintering of Nanocrystalline Alumina," *Nanostruct. Mater.*, 10 [6] 1063–79 (1998).
- [45] H. L. Wen, Y. Y. Chen, F. S. Yen, and C. Y. Huang, "Size Characterization of  $\gamma$ - and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Crystallites During Phase Transformation," *Nanostruct. Mater.*, 11(1) 89–101 (1999).



- [46] Mehdi Mazaheri, A.M. Zahedi, M. Haghightzadeh, S.K. Sadrnezhaad, "Sintering of titania nanoceramic: Densification and grain growth", *Ceramics International*, Vol. 35, Issue 2, pp. 685-691, 2009.
- [49] V.R. Palkar, D.Thapa, M.S Multani Densification of Nanostructured alumina assisted by rapid nucleation of gamma-alumina. *Materials Letters* 2008 (36) 235-239
- [50] H.
- [51] F.Raether, P.Schule Horn Investigation of Sintering mechanisms of Alimina using kinetics field and master sintering diagrams. *Journal of the European Ceramis Society* 29(2009) 225-2234
- [52] W. D. Kingery, "Sintering 91," edited by A. C. D. Chaklader and J. A. Lund, (Trans Tech, Brookfield, VT, (1992) p. 1.
- [53]. J. E. Burke, *Ceramics and Civilization* 1 (1985) 315.
- [54]. G. C. Kuczynsky, *Trans. AIME* 185 (1949) 169.
- [55] R. L. Coble, "Initial Sintering of Alumina and Hematite" *J. Amer. Ceram. Soc.* 41 (2) 55-62 (1958)
- [56] M.F.Ashby "A first report on sintering Diagrams" *Acta Metallurgica.*, 22(3) 275-289 (1974)
- [57] W. D. Kingery and M. Berg "Study of the initial stage of sintering solids by viscous flow Evaporation-Condensation and Self Diffusion, *J. Appl. Phys.* 26 1205. (1955)
- [58]. G. F. TAYLOR, US Patent No. 1,896,854, 1933.
- [59]. G. D. CREMER, US Patent No. 2,355,954, 1944.
- [60] U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay, Z. A. Munir, A. Tacca, F. Maglia and G. Spinolo, "Spark plasma sintering and characterization of bulk nanostructured fully stabilized zirconia": Part II. Characterization studies *J. Mater. Res.* 19 (11) 3263-3269. (2004)
- [61] I. J. Shon and Z. A. Munir, *Mater. Sci. Engin.* **A202** (1995) 256.
- [62] W. M. Zeng, L. Gao, L. H. Gui, and J. K. Guo, "Sintering Kinetics of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powders," *Ceram. Int.*, 25 (8) 723-6 (1999).
- [63].
- [64] M. TOKITA, *Mater. Sci. Forum* **308-311** (1999) 83.
- [65] C. Leonelli, P. Veronesi, L. Denti, A. Gatto, L. Iuliano, "Journal of Materials Processing Technology 205 (2008) 489-49
- [66] D.E. Clark, D.C. Folz, J.K. West, "Materials Science and Engineering A 287 (2000) 153-158.
- [67] Dj. Veljovic, B. Jokic, I. Jankovic-Castvan, I. Smiciklas, R. Petrovic, "Sintering behaviour of nanosized HAP powder", *Key Eng. Mater.* 259-262 (2007).
- [68] D. Clark, W.H. Sutton. "Microwave processing of hard metals. *Annu Rev Mater.* (26) 299-331 (1996).

- [69] H.Kolaska, M.W Porada, K. Rodinger, T. Gerdes. "Composite and process for the production Thereof" US patent no. 6124040 (2000)
- [70] D.K Agarwal, J. Cheng, Y.Fang , R.Roy." Microwave processing of ceramics, composites and metallic materials. In": Clark DE, Folz DC, Folgar CE, Mahmoud MM, editors.Microwave solutions for ceramic engineers. Ohio: The American Ceramic Society; 2005. p. 205–28.
- [71] S. Aravindan, J. Ramkumar, S.K Malhotra, R. Krishnamurthy." Enhancement of cutting performance of cemented carbide cutting tools by microwave treatment". In: Clark DE, Folz DC, Folgar CE, Mahmoud MM, editors. Microwave solutions for ceramic engineers. Ohio: The American Ceramic Society; (2) 255–62 (2005)
- [72] D. Agrawal, Sohn "Microwave sintering, brazing and Melting of metaling of metallic materials, international Symposium Advanced Processing of Metals and Materials, (4), 183-192 (2006)
- [73] E Breval, J.P Cheng, D.K Agarwal, P. Gigl, M Dennis, R.Roy, et al. "Comparison between microwave and conventional sintering of WC/Co composites". Mater Sci Eng A; (391) 285–95 (2005)
- [74] Committee on Microwave Processing of Materials: An Emerging Industrial Technology, National Materials Advisory Board, Commission on Engineering and Technical Systems, and National Research Council, "Microwave Processing of Materials," Pub. NMAB-473, National Academy Press, Washington D.C., 1994
- [75] Aravindan S, Ramkumar J, Malhotra SK, Krishnamurthy R. Enhancement of cutting performance of cemented carbide cutting tools by microwave treatment. In: Clark DE, Folz DC, Folgar CE, Mahmoud MM, editors. Microwave solutions for ceramic engineers. Ohio: The American Ceramic Society; 2005. p. 255–62.
- [76] J. Karch, R. Brringer, and H. Gleiter, "Ceramics Ductile at Low Temperature" Nature, 330 (6148) 556–8 (1987).
- [77] J. Mayo, "Synthesis and Applications of Nanocrystalline Ceramics," Mater. Des, 14 (6) 323–329 (1993).
- [78] Wakai, Y. Kodama, S. Sakaguchi, N.Murayama, K. Izaki, and K. Niihara,"A Superplastic Covalent Crystal Composite," Nature, 344 (6164) 421–423 (1990).
- [79] A. Bravo-Leon, Y. Morikawa, M. Kawahara, and M. J. Mayo, "Fracture Toughness of Nanocrystalline Tetragonal Zirconia with Low Ytria Content,"Acta Mater., 50 (18) 4555–62 (2002).
- [80] J. Echeberria, J. Tarazona, J. Y. He, T. Butler, and F. Castro, "Sinter-HIP of a-Alumina Powders with Sub-Micro Grain Sizes," J. Eur. Ceram. Soc., 22 (11)1801–1809 (2002).

- [81] Murayama, N. "What can we do by pulsed electric current sintering" *Seramikkusu* 32, 445-449 (1997).
- [82] Mishra, R. S. & Mukherjee, A. K. Electric pulse assisted rapid consolidation of ultrafine grained alumina matrix composites. *Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing A287*, 178-182 (2000)
- [83] Zhou, Y., Hirao, K., Toriyama, M. & Tanaka, H. Very rapid densification of nanometer silicon carbide powder by pulse electric current sintering. *Journal of the American Ceramic Society* 83, 654-656 (2000).
- [84] Yoshimura, M., Ohji, T., Sando, M. & Nihara, K. Rapid rate sintering of nano-grained ZrO<sub>2</sub>-based composites using pulse electric current sintering method. *Journal of Materials Science Letters* 17, 1389-1391 (1998).
- [85] R. Licheri, R. Orrù, C. Musa and G. Cao, "Combination of SHS and SPS Techniques for the Fabrication of Fully Dense ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC UHTC Composites", *Materials Letters*, (62), 432-435 (2008).
- [86] P. Angerer, L.G. Yu, K.A. Khor, G. Krumpel, Spark-plasma-sintering (SPS) of nanostructured and submicron titanium oxide powders *Mater. Sci. Eng. A* 381 16.(2004)
- [87] H. Borodianska, L. Krushinskaya, G. Makarenko, Y. Sakka, I. Uvarova and O. Vasylykiv Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN Nanocomposite by Nitration of TiSi<sub>2</sub> and Consolidation by Hot Pressing and Spark Plasma Sintering *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9[11] (2009) 6381-6389 DOI:10.1166/jnn.2009.1344
- [88] H. Borodianska, O. Vasylykiv and Y. Sakka Nanoreactor Engineering and Spark Plasma Sintering of Gd<sub>20</sub>Ce<sub>80</sub>O<sub>1.90</sub> Nanopowders *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8[6] 3077-3084 (2008). DOI:10.1166/jnn.2008.087
- [89] J. Gurt Santanach, C. Estourn s, A. Weibel, A. Peigney, G. Chevallier and C. Laurent, Spark plasma sintering as a reactive sintering tool for the preparation of surface-tailored Fe-FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites *Scripta Materialia* 60(4), 195-198.(2009)
- [90] J.K. Park, U.J. Chung, D.Y. Kim, Application of spark plasma sintering for growing dense Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-35 mol% PbTiO<sub>3</sub> single crystal by solid-state crystal growth, *J.Electroceram.* 17; 509-513.(2006)
- [91] W. Liu, M. Naka, In-situ joining of dissimilar nanocrystalline materials by spark plasma sintering. *Scripta Materialia* 48; 1225-1230.(2003)
- [92] L. Gao, J. S. Hong, H. Miyamoto, and S. D. D. L. Torre, "Bending Strength and Microstructure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics Densified by Spark Plasma Sintering," *J.Eur. Ceram. Soc.*, 20 (12) 2149-2152 (2000).

- [93] G. Balakrishnan, P. Kuppasami, S. Murugesan, C. Ghosh, R. Divakar, E. Mohandas D. Sastikumar. "Characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> nano multilayer thin films prepared by pulsed laser deposition" *Materials Chemistry and Physics* 133 299–303 (2012)
- [94] R. Chaims "Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics" *Materials Science and Engineering A* 443 25–32 (2007).
- [95] J.R. Groza, A. Zavaliangos, ".Sintering activation by external electrical field" *Mater. Sci. Eng. A* 287 171–177 (2000)
- [96] A.J. Haslam, D. Moldovan, V. Yamakov, D. Wolf, S.R. Phillpot, H. Gleiter, "Stress-enhanced grain growth in a nanocrystalline material by molecular-dynamics simulation" *Acta Mater.* 51 2097–2112.(2003)
- [97] G. Bernard; C. Guizard, A. Addad "Sintering of an ultra pure gamma alumina powder: I Densification grain growth and sintering path" *Journal Mater Sci* (42) 6316-6324 (2007)
- [98] P. Harold P, L. Klug, E. Alexander. "X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials", 2nd Edition. ISBN 0-471-49369-4. Wiley-VCH , 992 (1974).
- [99] T Tsang, J. T. Shiue "On the evaluation of activation energy of sintering *Materials Chemistry and Physics*" 5 108-113.(2003)
- [100] R.M. Germas "Sintering Theory and Practice". ISBN 0-471-05786-X. Wiley-VCH , 568 (1996).
- [101] F. Raether, P. Schule "Horn Investigation of Sintering mechanisms of Alumina using kinetics field and master sintering diagrams". *J. Euro. Ceram. Soc* 29 225-2234 (2009)
- [102] M. Aminzare, Mehdi Mazaheri: "Sintering Behavior of Nano Alumina powder shaped by pressure filtration" *Ceram International* (37) 9-14 (2011).
- [103] A. Boumaza, L. Favaro, J. Le'dion, G. Sattouy, J.B. Brubach, P. Berthet, A.M. Huntz, P. Royc, "Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study" *J. Solis Stated Chemis;* (182) 1171-1176 (2009)
- [104] T. Tsuchida, "Preparation and reactivity of acicular alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from synthetic diaspore, beta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O"; *Solid State Ionics* (63) 464–470.(1993)
- [105] M Weimin, W. Lei, G. Renguo, S. Xudong, L. Xikun "Sintering densification, microstructure and transformation behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) composites" *Materials Science and Engineering A* 477 100–106 (2008)
- [106] C. Legros, C. Carry, P. Bowen, H. Hofmann, Sintering of transition Alumina: Effects of phase transformation, powder characteristics and thermal cycle. *J. Eur. Ceram. Soc.* 19, 1967-78 (1999)

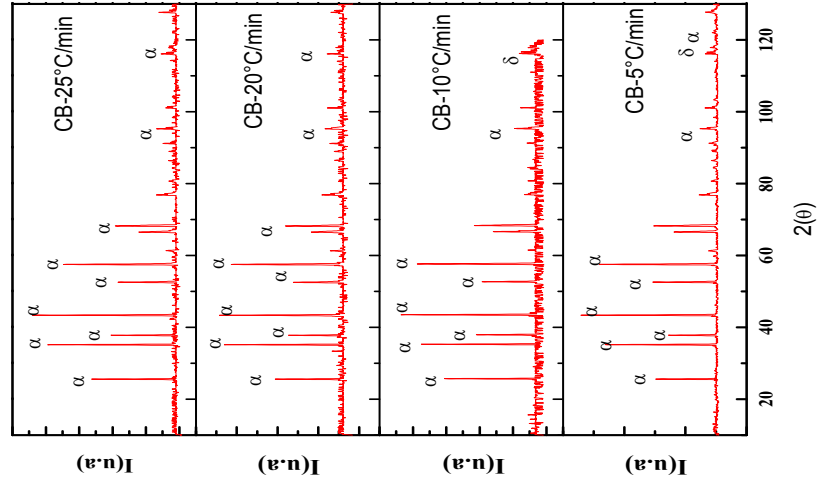
- [107] Y J, Ajdelsztajn L, Schoenung J. "Bulk nanocrystalline aluminum 5083 alloy fabricated by a novel technique: Cryomilling and spark plasma sintering". *Metallurgical and Materials Transactions A* 37;2537:2569.(2006)
- [108] Z. A. Ajdelsztajn, L. Lavernia E.J. Spark plasma sintering of a nanocrystalline Al-Cu-Mg-Fe-Ni-Sc alloy. *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science* ;37A;1343.(2006)
- [109] N. Tamari, T. Tanaka, K.Tanaka , I. Kondon, M. Kawahara, M. Tokita . Efect of Spark Plasma Sintering on densification and mechanical-properties off silicon-carbide.. *J. Ceram.Soc. Jpn.*;103:740.(1995)0] H.Know, D.Park, Y.Park, J.Silvain, A.Kawasaki, Y.Park. "Spark plasma sintering behavior of pure aluminum depending on various sintering temperatures". *Metals and Materials International*;16:71.
- [111] S-J.L. Kang, *Sintering, Densification, Grain Growth & Microstructure*, Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [112] J. Liu, D.P. DeLo,"Particle rearrangement during powder compaction".*Metal. Mater. Trans. A* (32) 3117–3124.(2001)
- [113] C.L. Martin, D. Bouvard, S. Shima," Study of particle rearrangement during powder compaction by the discrete elemnt method" *J. Mech. Phys. Solids* (51) 667–693.(2003)
- [114] R. Chaim, R. Reshef, G. Liu, Z. Shen,"Low-Temperature Spark plasma sintering of NiO nano particle" *Mater. Sci. Eng. A* 528; 2936–2940.(2010)
- [115] E. Artz, M.F. Ashby, K.E. Easterling,"Mechanisms of Hot-Isostatic Pressing" *Metall. Trans. A* 14A 211–221.(1983)
- [116] R. Chaim, M. Margulis,"Densification maps for spark plasma sintering of nanocrystalline MgO ceramics" *Mater. Sci. Eng. A* 407 180–187.(2005)
- [117] D.A. Porter, K.E. Easterling, M.Y. Sherif, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, 2009.
- [118] S.H Risbud, J.R Groza, M.J Kim. "Clean grain boundaries in aluminium nitride ceramics densified without additives by a plasma-activated sintering process". *Philosophical magazine Part B* (15);69:525 (1994)
- [119] R. Chaim, A. Shlayer, C. Estournes, "Densification of nanocrystalline Y2O3 ceramic powder by spark plasma sintering" *J. Eur. Ceram. Soc.* (29) 91–98 (2009).
- [120] C. Suryanarayana, M. G. Norton, "Xray Diffraction, A Practical Approach, Plenum Press",. 223–236 (1998)
- [121] I. Halevy, R. Carmon, M.L. Winterrose, O. Yeheskel, E. Tiferet, S. Ghose, "Pressure-induced structural phase transitions in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sesquioxide" *J. Phys.Conf. Ser.* (215) 0120003 (2010)

- [122] Xie G, Ohashi O, Chiba K, Yamaguchi N, Song M, Furuya K, Noda T. “Frequency effect on pulse electric current sintering process of pure aluminum powder” *Mat Sci Eng A* (359) 384-390 (2003)
- [123] A.J. Haslam, S.R. Phillpot, D. Wolf, D. Moldovan, H. Gleiter, “ Mechanism of grain growth in nanocrystalline FCC metals by molecular-dynamics simulation” *Mater. Sci. Eng. A* 318 293–312 (2001).
- [124] Chaim, R., Marder-Jeackel, R. and Shen, J. Z., Transparent YAG ceramics by surface softening of nanoparticles in spark plasma sintering. *Mater. Sci.Eng. A*, (429), 74–78 (2006)
- [125] A. Chesnaud, C. Bogicevic, F. Karolak , C. Estournes. G Dezanneau, “ Preparation of transparent oxyapatite ceramics by combined use of freeze-drying and spark-plasma sintering”. *Chem. Commun. (Cambridge, United Kingdom)*, 15, 1550–1552 (2007)
- [126].P.L. Chen, I.W. Chen., “Sintering of fine oxide powders: II. Sintering mechanisms” *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 637–645 (1997)
- [127] N.Saito, S.I. Matsuda, T.Ikegami, “ Fabrication of transparent yttria ceramics at low temperature using carbonate-derived powder.” *J. Am. Ceram. Soc.* 81, 2023–2028 (1998)
- [128] Y.Huang ,F.J. Humphreys, “Subgrain growth and low angle boundary mobility in aluminium crystals of orientation {110}” *Acta Materiala* 48(8) 2017-2030 (2000).
- [129] K.E. Harris, V.V. Singh, A.H. King, “Grain rotation in thin films of gold” *Acta Mater.* 46 (1998) 2623–2633 (1998)
- [130].- Y. Zhou, K. Hiaro, Y. Yamauchi, and S. Kanzaki. “Densification and grain growth in pulse electric current sintering of alumina”. *J. Eur. Ceram. Soc.* 24, 12, 3465-70 (2004)
- [131].- S-J.L Kang *Sintering*. 1st ed. London: Elsevier Butterworth-Heinemann (2005)
- [132].-J. Li, Y. Ye. “Densification and grain growth of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoceramics During Pressureless Sintering”. *J. Amer. Ceram. Soc.* 89, 1, 139-43 (2006)
- [133].- A. Shiu, Z. Kato, S. Tanaka, N. Uchida, K. Uematsu,” Sintering deformation caused by particle orientation in uniaxially and isostatically pressed alumina compact”. *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, 3, 311-16 (2002)
- [134].- Y. Wang, C. Suryanarayana, L. An, “Phase Transformation in Nanometer-Sized  $\gamma$ -Alumina by Mechanical Milling” . *J. Amer. Ceram. Soc* 88, 3, 780-83 (2005)
- [135].-H-C. Kao, W-C. Wei, “Kinetics and Microstructural Evolution of Heterogeneous Transformation of  $\theta$ -Alumina to  $\alpha$ -Alumina”. *J. Amer. Ceram. Soc* 83, 2, 362-68 (2000)
- [136].- J.G. Li, X. Sun, “Synthesis and sintering behavior of a nanocrystallite  $\alpha$ -Alumina powder”. *Acta Mater.* 48, 3103-112 (2000)

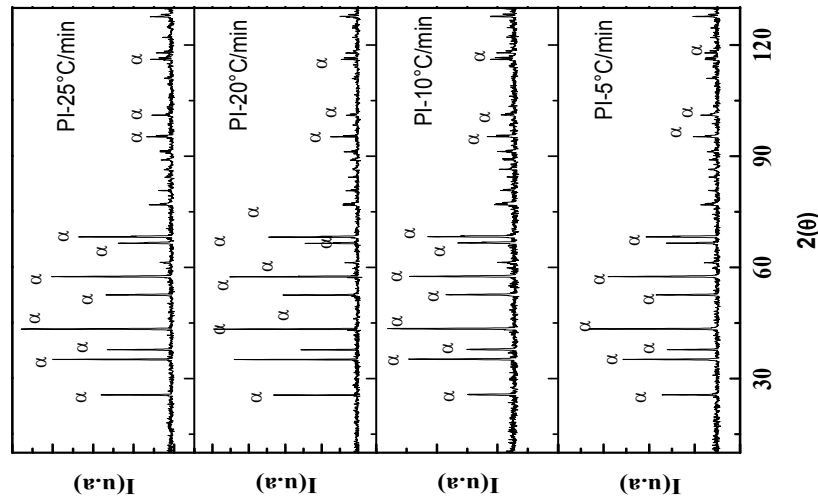
- [137]-M. Mazaheri, A. Simchi, F. Golestani-Fard, "Densification and grain growth of nanocrystalline 3Y-TZP during two-step sintering". *J. Eur. Ceram. Soc.* 28, 2933-39 (2008)
- [138].-M. Azar, P. Palmero, M. Lombardi, V. Garnier, L. Montanaro, "Effect of initial particle on the sintering of nanostructures transition alumina". *J. Eur. Ceram. Soc.* 28, 1121-28 (2008)
- [139].-P. Bowen, C. Carry, D. Luxemburgo, H. Hofmann, Colloidal processing and sintering of nanosized transitions aluminas. *Powder Tech.* 157, 100-07 (2005)
- [140].- P. Palmero, M. Lombardi, L Montanaro, Effect of heating rate on phase and microstructural evolution during pressureless sintering of a nanostructured transition alumina. *J. Appl. Ceram. Tech.* 6, 3, 420-30 (2009)
- [141]A. De, I. Amhad, E.D Whitney *Mater .Res.Soc. Symp. Proc, Microwaves Processing Mater. II, Vol (189) 283-85 (1990)*
- [142] M.C. Patterson, R.M Kiwber. Apte, *Mater. Res . Soc Symp. Proc., Microwaves Processing Mater II Vol (189) 257-65 (1990)*
- [143] Y.L. Tian, D.L. Johnson "Ultrafine Microstructure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Produced by Microwave Sintering" in *Ceramic Transitions Vol 1 Am Ceram Soc 925-32 (1988)*
- [144] M.A Janney, H.D. Kimrey "Enhanced Diffusion in Sapphire during Microwave Sintering" *J. Mate. Scien.* 32(5) 1347-55 (1997)
- [145] R.W. Bruce, A.W. Fliflet "Microwave Sintering of pure and doped nanocrystalline Alumine compacts
- [146] J.D. Katz, R.D Blake, "Microwave Sintering of Multiple Alumina and Composite Compondment" *Am. Ceram. Soc* 70(8) 1304-308 (1991)
- [147] J.Cheng, D.Agraval "Fabrication Transparent Ceramics by Microwave Sintering" *Am.Ceram.Soc.* 79(9) 71-74 (2000)
- [148] J.T Samuels, J.R. Brandon "Measurement of the Activations Energies for Microwave Sintering of Alumine-Based Materials" *J. Euro. Ceram. Soc.* 32(5) 561-66 (1991)
- [149] K.H. Brosnan, G.L Messing "Microwave Sintering of Alumine at 2.45GHz" *J. Am. Ceram. Soc.* 86(8) 1307-12 (2000)
- [150] Y. Fang, J. Cheng " Effect of powder reactivity on microwave sintering of Alumina" *Material Letters* 58(5) 498-501 (2004)

## ANEXOS

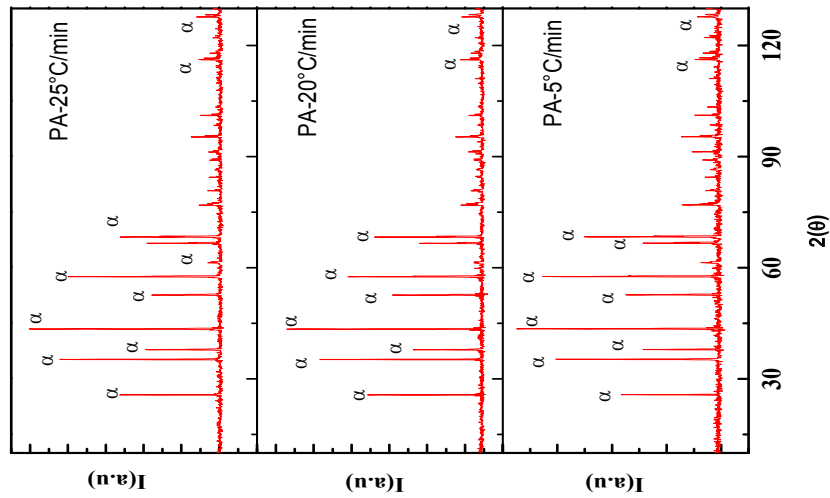
c) Colada de Barbotina (CB)



b) Prensado Isostático (PI)

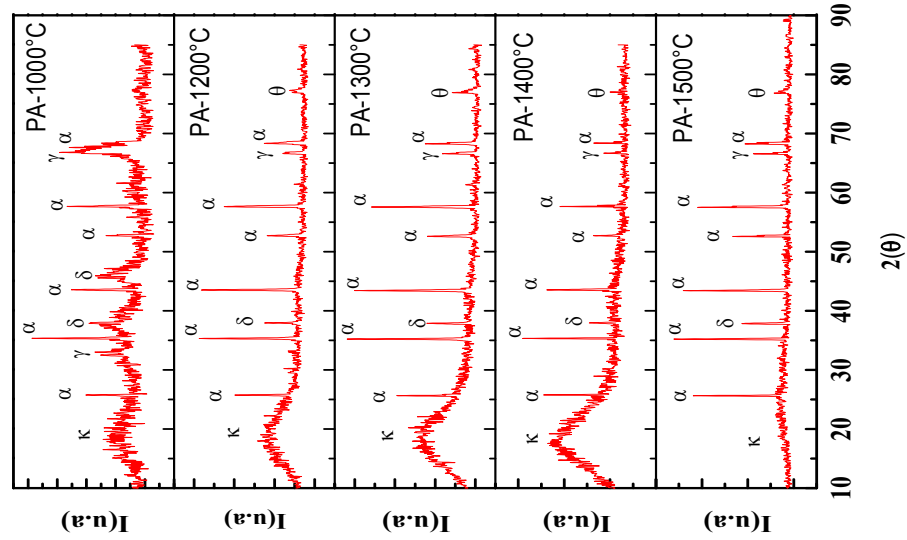


a) Prensado Axial (PA)

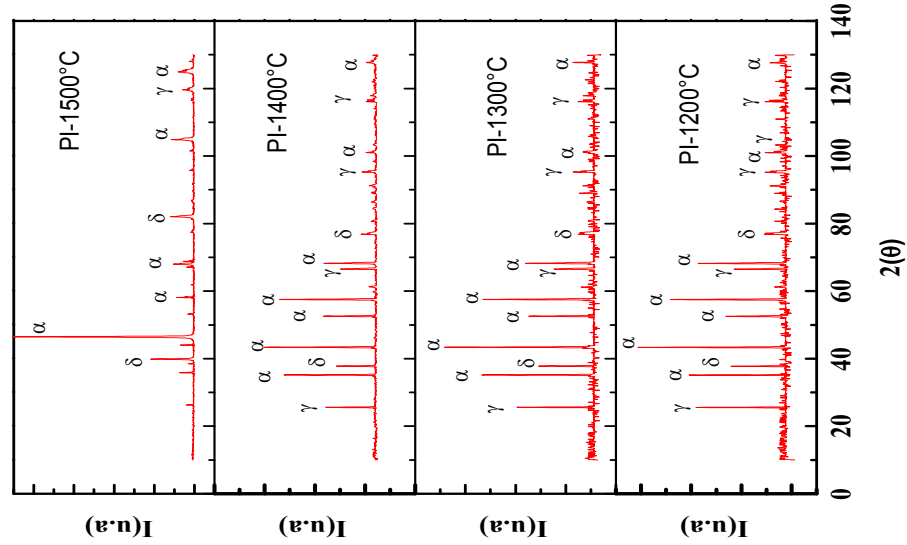




a) Prensado Axial (PA)



a) Prensado Isostático (PI)



c) Colada de Barbotina (CB)

