

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID**

Facultad de Ciencias  
Departamento de Química

**PROCESAMIENTO Y PROPIEDADES  
MECÁNICAS DE MATERIALES CERÁMICOS  
LAMINADOS**

Memoria Presentada por

**Antonio Javier Sánchez Herencia**

para Optar al Título de  
**Doctor en Ciencias Químicas**

bajo la dirección del  
Dr. José Serafín Moya Corral

INSTITUTO DE CERÁMICA Y VIDRIO (C.S.I.C.)  
**MADRID 1995**



**A mi Familia  
a Sor Nati**



## **AGRADECIMIENTOS**

Esta tesis se ha llevado a cabo con la colaboración directa o indirecta de:

El Prof. J. Serafín Moya, que con sus constantes sugerencias e ideas, ha dado enfoques a la tesis que jamás sospecharíamos al comienzo de la misma.

El Dr. R. Moreno, que desde el primer día me guió en la dura tarea de preparar suspensiones, colar, etc... y que ha acabado convirtiéndose en un buen amigo a la vez que colaborador. Y por mantener los pies en el suelo cuando otros vuelan.

El Prof. A. P. Tomsia (Lawrence Berkeley Laboratory) sin cuya colaboración no se hubiesen podido sinterizar las muestras y que, además de acogerme pacientemente durante tres meses, me demostró el alto nivel de humanidad y simpatía que se puede tener en un laboratorio.

El Prof. T. Tanimoto y su grupo de trabajo (Shonan Institute of Technology) que generosamente han realizado los tediosos experimentos de tracción y aportaron grandes ideas.

El Prof. J. Llorca (Centro de Materiales ETSI. Caminos) que realizó los estudios de elementos finitos.

El Prof. K. Nakashima, que además de ser un buen amigo siempre me sugirió nuevas ideas y junto con su familia se preocupó por la tesis en cada nueva carta. Los Profesores H. Takebe y K. Morinaga, junto con M. Hidaka y N. Shidou me acogieron y ayudaron durante 3 meses en Japón.

El Prof. David Tudela (Universidad Autónoma de Madrid) por aceptar la tutoría de la tesis y preocuparse por ella durante toda su realización, además fue él, quien me inició en esto de la investigación (¿Gracias?).

A todo el personal del Instituto de Cerámica y Vidrio, que me ha acogido, ayudado y soportado durante estos cuatro años. A Andi que no tiene ni idea de ordenadores, darme tabaco además del Journal de turno, al "Monstruo" (porompompero) por su grata y callada compañía, a Soco por poner la "música todas las mañanas", a Inma, Mari Tere y Antonio Tirado que me han aguantado, a Willy que siempre dice no, a etc...

Luque, Eugenio, Luis Miguel y el "pinche" Cesar que con el café de la mañana me despertaron y me distrajeron.

A los becarios en general que me han ayudado, apoyado y entretenido durante estos años como compañeros y amigos.

A mi gente del Merodio y el Bosco, los que han soportado, sin tirarme por un barranco, las explicaciones de mi trabajo, mi situación y mis cosas.

Y por último, por supuesto y más importante, a Begoña que debería figurar como coautora de esta memoria. Ha ayudado a organizar los resultados, a escribir la tesis, a pegar fotos y sobre todo a descubrir lo bonito que es pasear por el Retiro tras un día de trabajo.

El trabajo realizado en esta tesis ha sido financiado por los proyectos del la CICYT referencia MAT-91-0878 y MAT-94-0974, junto con una beca de Formación de Personal Investigador del Ministerio de Educación y Ciencia.

Desde el principio de la década de los noventa, la estrategia seguida en la investigación de nuevos materiales ha sido diametralmente opuesta a la que determinaba los programas de investigación en los años 70 y parte de los 80. En aquel entonces la investigación que se realizaba en ciencia de materiales podía ser definida con esta frase: "Una solución en busca de problemas".

En la última década del siglo podemos afirmar que la investigación en nuevos materiales está dictada por los precisos requerimientos de las nuevas tecnologías. Es decir, hoy la frase que puede definir el proceso sería más bien esta otra: "Un problema en busca de una solución satisfactoria".

La biónica, el transporte supersónico, la robótica, la microelectrónica, etc... demandan materiales que han de satisfacer complejas condiciones de contorno que son difíciles o literalmente imposibles de cumplir con los clásicos materiales monolíticos e isótropos.

Esta intrínseca complejidad funcional que se impone en las nuevas tecnologías se aproxima cada vez más a la que impera en los seres vivos. Por ejemplo, una simple pieza dental es un material con estructura jerarquizada constituido por capas de

distinta composición, morfología y cristalinidad en donde además se aloja una porosidad gradiente y texturada donde se insertan fibras continuas de colágeno. Esta compleja microarquitectura hace posible que este "material" sea especialmente resistente al desgaste por abrasión, al ataque químico, al choque térmico y a la fatiga cíclica, de manera que su función (triturar los alimentos) pueda ser realizada de forma apropiada y precisa durante un período superior a cincuenta años.

Es pues lógico que la moderna investigación en ciencia de materiales trate de mimetizar a la naturaleza en la búsqueda de soluciones plausibles que a su vez hagan factible el rápido desarrollo de las nuevas tecnologías.

En este contexto se inscribe el trabajo de tesis que a continuación se expone.

Se ha elegido la filtración coloidal por ser una ruta sencilla que permite obtener, modelizar y diseñar materiales cerámicos laminados partiendo de 2 óxidos cerámicos clásicos: la alúmina y la circonita. Ambos son compatibles en estado sólido hasta temperaturas superiores a los 1800°C. De esta forma se ha evitado la formación de compuestos intermedios durante la etapa de sinterización, lo que facilita sustancialmente el proceso y permite una mejor modelización y análisis de los resultados obtenidos.

La intención última que ha motivado este trabajo no ha sido otra que la de abrir un nuevo camino, más bien una avenida, que conduzca a nuevos horizontes donde se puedan encontrar respuestas aparentemente imposibles a los problemas de materiales que de continuo nos plantean las tecnologías emergentes.



## ÍNDICE

1.- INTRODUCCIÓN	1
1.1 MATERIALES CERÁMICOS	3
1.2 COLAJE DE SUSPENSIONES CERÁMICAS	9
1.2.1 Generalidades	9
1.2.2 Estabilidad de las suspensiones	12
1.2.2.1 Reacciones superficiales de óxidos cerámicos	19
1.2.3 Reología de suspensiones cerámicas	24
1.2.4 Cinética del colaje	31
1.3 MATERIALES LAMINADOS CERÁMICOS	34
1.3.1 Biomimética	35
1.3.2 Materiales cerámicos multicapa	38
1.3.3 Materiales con función gradiente	52
1.4 LAMINADOS CERÁMICOS: PROP. MECÁNICAS	58
1.4.1 Tensiones residuales	59
1.4.1.1 Evaluación de tensiones residuales	62
1.4.2 Ensayos a flexión	66
2.- EXPERIMENTAL	69
2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS DE PARTIDA	71
2.1.1 Densidad	71
2.1.2 Superficie específica	71
2.1.3 Tamaño de partícula	72
2.1.4 Análisis termogravimétrico	73
2.1.5 Difracción de rayos-X	73

2.2 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA Y COLAJE DE MATERIALES	74
2.2.1 Potencial zeta	74
2.2.2 Preparación de las suspensiones	77
2.2.3 Viscosidad	77
2.2.4 Moldes	79
2.2.5 Colaje de los compactos monolíticos	79
2.2.6 Medida del espesor de pared	80
2.2.7 Colaje de los compactos laminados	81
2.3 SINTERIZACIÓN	82
2.3.1 Medida de la densidad	82
2.3.2 Hornos	83
2.3.3 Estudio dinámico	84
2.4 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	85
2.4.1 Pulido	85
2.4.2 Microscopía electrónica de barrido (M.E.B.)	85
2.4.3 Microscopía óptica de luz reflejada	86
2.5 PROPIEDADES MECÁNICAS	86
2.5.1 Preparación de probetas para los ensayos de rotura a flexión y tracción	86
2.5.2 Ensayos a flexión	87
2.5.3 Ensayos a tracción	87
2.5.4 Ensayos de fatiga	90
2.5.5 Ensayos de indentación	90
2.5.6 Análisis por elementos finitos	91
3.- RESULTADOS	93
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS DE PARTIDA	95

3.2 MATERIALES LAMINADOS MULTICAPA . . . . .	104
3.2.1 Estudio reológico de las suspensiones . . . . .	106
3.2.2 Obtención de compactos . . . . .	113
3.2.2.1 Compactos monolíticos . . . . .	113
3.2.2.2 Compactos en multicapa . . . . .	118
3.2.3 Análisis microestructural . . . . .	122
3.2.3.1 Compactos monolíticos . . . . .	122
3.2.3.2 Compactos laminados . . . . .	127
3.2.4 Otros laminados de distinto espesor . . . . .	142
3.3 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS MATERIALES LAMINADOS . . . . .	146
3.3.1 Ensayos a flexión . . . . .	146
3.3.2 Ensayos a tracción . . . . .	152
3.3.2.1 Resistencia a la tracción . . . . .	152
3.3.2.2 Ensayos de fatiga cíclica . . . . .	155
3.3.2.3 Emisión acústica . . . . .	155
3.3.3 Ensayos de indentación . . . . .	160
3.3.3.1 Indentaciones en las multicapas A/AMZ . . . . .	160
3.3.3.2 Indentaciones en las multicapas ATZ/AMZ . . . . .	163
3.3.3.3 Indentaciones en la multicapa ATZ/A/ATZ . . . . .	165
3.3.4 Cálculo de tensiones residuales en los compactos laminados . . . . .	170
3.4 MATERIALES CON FUNCIÓN GRADIENTE . . . . .	174
3.4.1 Caracterización reológica de las suspensiones . . . . .	176
3.4.2 Estudio de los materiales monolíticos . . . . .	180
3.4.3 Obtención de los materiales con función gradiente . . . . .	187

3.4.4	Análisis microestructural de los FGM . . . . .	196
3.4.5	Caracterización mecánica . . . . .	200
3.4.5.1	Análisis de las tensiones residuales . . . . .	200
3.4.5.2	Ensayo de flexión de los FGM . . . . .	209
3.5	CONSIDERACIONES FINALES . . . . .	220
4.-	CONCLUSIONES . . . . .	223
5.-	BIBLIOGRAFÍA . . . . .	227

**Capítulo 1**  
**INTRODUCCIÓN**



---

## 1.1 MATERIALES CERÁMICOS

Los materiales cerámicos son tan antiguos como la historia del hombre. La definición clásica de cerámica es: Ciencia de preparar, conformar y estudiar artículos sólidos compuestos en su mayor parte por materiales inorgánicos no metálicos. Esta definición no es del todo exacta, ya que incluye también vidrios, cementos y otra serie de materiales, por lo que para definir los materiales cerámicos se atiende a los procesos que van a servir para la obtención del producto final<sup>1</sup>.

Para la obtención de los materiales cerámicos se parte de un polvo inorgánico no metálico al que, tras ser tratado de un modo determinado (beneficiado, aditivos, conformado, etc...), se le confiere una determinada forma. Dicho material (llamado pieza en verde), una vez conformado se somete a un proceso térmico de sinterización a temperatura inferior a la de su fusión, con lo que adquiere mayor consistencia. La elevada dureza, refractariedad, estabilidad química y conductividad térmica son algunas de las propiedades características de los materiales cerámicos.

El conjunto de los procesos que culminan con la obtención de una pieza cerámica final se designa con el término procesamiento. Las propiedades de la pieza final vienen determinadas en gran medida por las etapas intermedias del procesamiento<sup>2</sup>. Así, una molienda incompleta generará defectos influirán negativamente en las propiedades mecánicas del material sinterizado, o una pequeña cantidad de impurezas en los polvos de partida condicionarán las siguientes etapas del proceso y puede generar la formación de fases vítreas, que variarán las

características finales del material. La figura 1.1 muestra un esquema de los procesos seguidos en la obtención de un material cerámico.

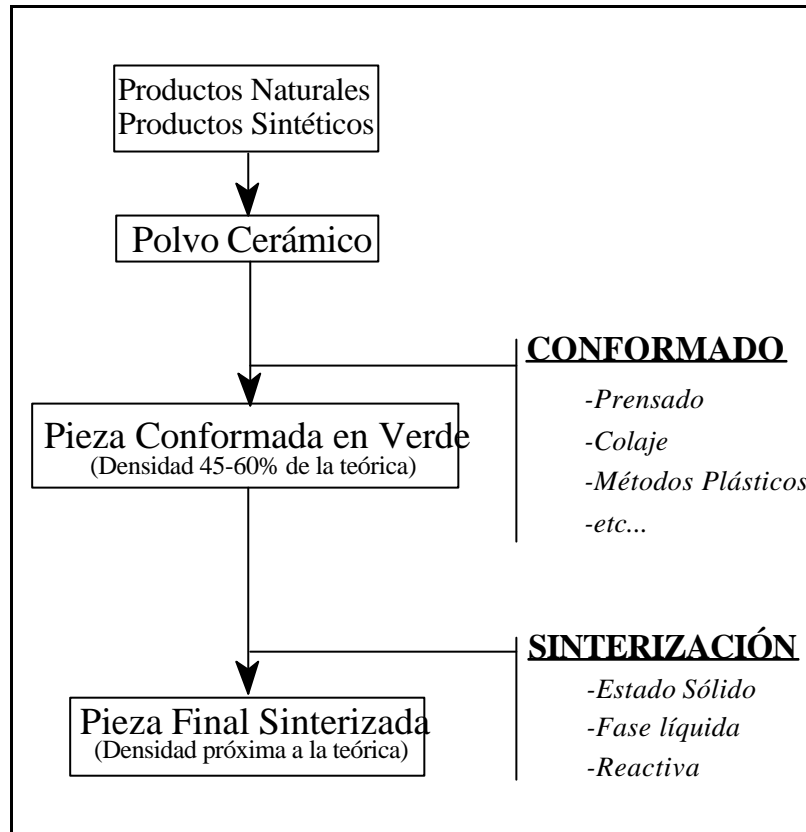


Figura 1.1 Esquema del procesamiento de materiales cerámicos

El estudio y control de todas las etapas del proceso es un requerimiento básico para poder optimizar las propiedades de un material cerámico.

Los **polvos cerámicos** se obtienen bien a partir del tratamiento de materias primas naturales<sup>3</sup> (minerales de roca) o por medio de rutas sintéticas<sup>4</sup> (sol-gel, SHS, precipitación, etc..). Generalmente los polvos cerámicos obtenidos a partir de



---

minerales van a ser utilizados en la denominada cerámica tradicional, mientras que los sistemas particulados obtenidos por vías de síntesis van a tener mayor aplicación en la denominada cerámica avanzada, donde el control de impurezas y defectos es más importante en la aplicación final de la pieza. Los materiales de partida para cerámica tradicional necesitan de procesos de beneficiado previos para la eliminación de impurezas y la obtención reproducible de un polvo *activo*, es decir que pueda ser conformado y sinterizado para la obtención de una pieza. Por su parte las cerámicas avanzadas, a pesar de solapar con las tradicionales en muchas aplicaciones, utilizan como polvos de partida productos de elevada pureza, obtenidos en su mayoría por vía sintética. Las rutas de obtención son muy variadas, pero los polvos obtenidos sintéticamente presentan unas características comunes, como son: elevada pureza, distribución de tamaños de partícula uniforme, elevada superficie específica, ausencia de aglomerados duros o agregados que no pueden romperse con la molienda y mayor uniformidad en las características.

El **conformado** es la etapa del procesamiento mediante la cual un polvo cerámico, debidamente preparado por los procesos de conminución, lavado, homogeneización, etc... se compacta y se le confiere una forma deseada con elevada porosidad y pobres propiedades mecánicas.

La tabla 1.I muestra una clasificación de los más típicos procesos de conformado existentes.

Vía de conformado	Método
Seco	Prendado -Axial -Isostático
Líquido	Colaje -En molde poroso -En Cinta
Plástico	Moldeo -Extrusión -Inyección

*Tabla 1.1 Clasificación de los métodos de conformado en función de la vía de conformado del polvo.*

Cada uno de estos procesos se utilizan dependiendo del tipo de pieza a obtener y de la necesidad de tiempo y costes en los sistemas de producción. El objetivo de los procesos de conformado generalmente consiste en alcanzar un alto empaquetamiento de partículas y una baja porosidad (que será eliminada parcial o totalmente durante los procesos de sinterización). El empaquetamiento, además de poseer un elevado número de coordinación, debe de ser lo más homogéneo posible para evitar defectos microestructurales, que supondrán una disminución en las propiedades del material final. Para ello hay que controlar una serie de parámetros tales como el tamaño de partícula y su distribución, el nivel de aglomeración y el flujo del polvo durante el proceso de conformado.

Existen otros métodos para la obtención de piezas en verde conformadas que no son los explicados anteriormente. Bajo el nombre de métodos no tradicionales se engloban aquellos que no parten del polvo cerámico como tal o que tras el conformado

---

necesitan algún tipo de tratamiento antes de la sinterización. Algunos de los métodos más citados son:

- Sol Gel.
- Prensado en caliente (Axial e isostático).
- SHS (siglas en inglés de síntesis autopropagada a alta temperatura).
- Deposición de partículas fundidas.
- Deposición en fase vapor (CVD).

Una vez obtenida la pieza en verde con la forma deseada, dos son los procesos más importantes que se producen antes de la densificación del material. Dichos procesos son:

- Secado. Es el proceso de eliminación del disolvente empleado por medio del transporte y evaporación en un medio gaseoso no saturado. En los materiales formados por vía húmeda el disolvente se evapora tras el conformado. Si no se controla puede generar defectos y romper la pieza debido a dos causas principales, a saber, generación rápida de gases del disolvente y contracciones diferentes en el material.

La contracción de la pieza durante el secado ocurre debido a la eliminación del líquido entre las partículas del material conformado, Esta debe de ser lo más uniforme posible, ya que diferencias en la contracción generan tensiones que producen grietas en el material. El control en el secado de la pieza en verde se realiza en cámaras de atmósfera y temperatura controlada.

- Eliminación de orgánicos. Gran parte de los aditivos utilizados durante el procesamiento de los materiales cerámicos son de tipo orgánico. La eliminación de dichos compuestos orgánicos debe de ser progresiva de fuera hacia dentro, por lo que, cuanto mayor es el espesor de la pieza obtenida más difícil resulta su eliminación. Los procesos de eliminación de los aditivos orgánicos son varios: evaporación, extracción química con disolventes, extracción catalítica, o bien descomposición térmica<sup>5</sup>.

El término **sinterización** define los procesos que ocurren cuando el material compactado, en verde, se somete a una temperatura suficientemente elevada como para que tengan lugar los fenómenos de transporte de masa a los intersticios entre partículas y se produzca la densificación del compacto. Conforme progresa la sinterización, la fase porosa se convierte en discontinua y se elimina, quedando solamente poros remanentes ocluidos en la matriz de material cerámico y que no se pueden eliminar. La densidad inicial de la pieza en verde suele ser del 40-60% de la densidad teórica, mientras que la densidad final es del 85-?100%. La sinterización puede tener lugar a través de tres mecanismos:

- Sinterización en estado sólido.
- Sinterización en presencia de una fase líquida.
- Sinterización reactiva.

---

## **1.2 COLAJE DE SUSPENSIONES CERÁMICAS**

### **1.2.1 GENERALIDADES**

El colaje de suspensiones, junto con el moldeo plástico son seguramente las dos técnicas de procesamiento cerámico más antiguas que se conocen. La aplicación más importante del colaje, ha sido la obtención de materiales ornamentales y vajillas a partir de suspensiones de arcillas. La aplicación de esta técnica a la obtención de sanitarios y su utilización a escala industrial fue un paso cualitativo, ya que se precisó del control del proceso de filtración y de la estabilidad de las suspensiones utilizadas<sup>6</sup>.

La aplicación del colaje de suspensiones en materiales no arcillosos se realizó por primera vez en 1910, centrándose principalmente en materiales oxídicos (alúmina, circonita, etc...)<sup>7,8</sup>. En los últimos años se está dando un creciente interés en la aplicación de esta técnica a materiales no oxídicos, tales como  $\text{Si}_3\text{N}_4$  o  $\text{SiC}$ <sup>9,10</sup>. También se han obtenido piezas utilizando como vehículo líquido disolventes no acuosos de modo que se eviten las posibles reacciones de los productos con agua.

El proceso del colaje de suspensiones consta de los siguientes pasos:

- Obtención de una suspensión estable (1).
- Colado de dicha suspensión sobre un molde poroso para formar la pieza en verde (2).
- Eliminación de líquido remanente y posterior extracción de la pieza (3).

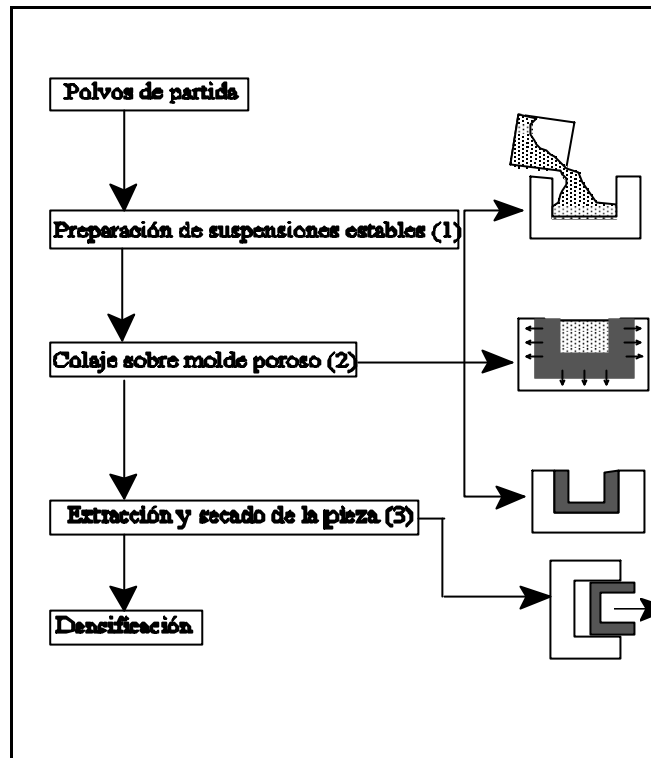


Figura 1.2 Esquema del proceso para la obtención de materiales cerámicos por colaje de suspensiones sobre molde poroso

La figura 1.2 muestra un esquema de los pasos definidos anteriormente. De este proceso general existen algunas variaciones, que afectan sobre todo a la etapa de filtración, a saber:

- Colaje con presión<sup>11</sup>.
- Colaje de piezas huecas.
- Colaje con centrifugado<sup>12</sup>.
- Colaje en vacío.
- Colaje secuencial de suspensiones<sup>13</sup>.

Las ventajas que aporta la técnica del colaje de suspensiones

---

son:

- Obtención de piezas de forma compleja por medio del diseño de moldes.
- Alta homogeneidad del material obtenido.
- Bajo coste.
- Control del espesor de las piezas obtenidas.
- Control de la composición de las piezas en verde.

Las tres etapas que definen el proceso de colaje de suspensiones son igualmente importantes y por ello se han realizado amplios estudios sobre cada una de ellas<sup>14</sup>. St. Pierre<sup>15</sup> estudió el proceso de la filtración y determinó cuales son los factores que influyen, de un modo crítico, en el proceso de obtención de una pieza por el método de colaje de suspensiones. Dichos factores se exponen a continuación.

a.-La suspensión ha de tener una viscosidad lo suficientemente baja para que el molde se pueda llenar completamente. Además, cuanto menor es la viscosidad, mayor es la densidad en verde obtenida. Este aumento en la densidad a menores viscosidades, se justifica por el hecho de que una viscosidad baja permite un mejor desplazamiento de las partículas en suspensión y por tanto un mejor empaquetamiento en la pieza conformada.

b.-La alta estabilidad de la suspensión también es deseable ya que evitará que el espesor de la pared formada, así como la distribución de partículas a través de la suspensión, sea inhomogéneo. Del mismo modo, la inestabilidad de la suspensión, y más concretamente su proximidad al punto isoeléctrico tiene

un efecto importante en la formación de aglomerados<sup>16</sup>. De lo expuesto anteriormente se desprende que un estudio del comportamiento reológico de la suspensión, así como de su comportamiento superficial van a ser fundamentales para el diseño y control del proceso de filtración de la pieza.

c.-Los componentes básicos de una suspensión son material suspendido y vehículo de suspensión. El material suspendido tiene que ser de tamaño pequeño con el fin de que las fuerzas que lo mantienen en suspensión nunca sean superadas por el peso y evitar de ese modo los fenómenos de sedimentación.

d.-El vehículo de la suspensión ha de cumplir también unos requisitos, como son, estabilidad y baja volatilidad, baja viscosidad, ausencia de reactividad con el polvo y los aditivos, posibilidad de disolver los aditivos y es recomendable que presente baja presión de vapor y baja toxicidad. Los vehículos más comúnmente utilizados son líquidos polares, como el agua y el alcohol. Para vehículos no polares, el mecanismo de defloculación es distinto ya que no se produce ionización del electrolito<sup>17</sup>.

### **1.2.2 ESTABILIDAD DE SUSPENSIONES**

Cuando las partículas de óxidos cerámicos se sumergen en una suspensión, la superficie de dichas partículas se carga superficialmente. La generación de dicha carga superficial va a determinar el comportamiento y estabilidad de la suspensión. Este proceso ha sido estudiado por varios autores<sup>18,19,20</sup>. La estabilidad de una suspensión depende del signo y magnitud de las energías total de interacción entre partículas ( $V_T$ ). La ecuación general que describe dicha interacción consta de términos atractivos ( $V_A$ ) y repulsivos ( $V_R$ ), y es de la forma:



$$V_T ? SV_A? SV_R$$

Cuando el término  $V_T$  sea mayor de cero, las fuerzas atractivas (convencionalmente de signo positivo) van a ser mayores que las repulsivas (de signo negativo) y el sistema tiende a formar agregados. Por su parte cuando  $V_T$  sea menor de cero, las fuerzas repulsivas serán de mayor magnitud que las atractivas y por tanto el sistema tenderá a no formar aglomerados ni agregados de partículas.

Las fuerzas atractivas son debidas principalmente a los fenómenos de London-Van der Waals y dependen de las propiedades dieléctricas de las partículas y el disolvente. En los sistemas coloidales la atracción entre partículas viene dada por el efecto de inducción de los momentos dipolares, conocido por efecto de London y cuya acción se extiende a distancias similares a las dimensiones de las partículas.

La fuerza de repulsión está causada por la interacción entre dobles capas eléctricas que rodean a las partículas dispersas. Dichas interacciones pueden ser debidas a diversos fenómenos, principalmente:

- a - Repulsión electrostática.
- b - Repulsión estérica.
- c - Repulsión electrostérica.

Cada uno de estos mecanismos de repulsión se pueden estudiar por medio de la energía potencial del sistema frente a la distancia de separación entre las partículas. Estos estudios se

basan en la teoría denominada DLVO que fue propuesta por Derjaguin-Landau<sup>21</sup> y Verwey-Overbeek<sup>22</sup>.

a.- Repulsión electrostática.

Cuando las partículas de óxidos cerámicos se encuentran suspendidas en un medio polar, sobre la superficie aparece una distribución de cargas por reacción entre el disolvente y la partícula. Dicha distribución de cargas depende del medio de suspensión y de los electrolitos presentes. La partícula habitualmente presenta una carga global negativa y se rodea de un cierto número de iones de signo contrario, formando una doble capa eléctrica que se encarga de mantener la neutralidad. Las repulsiones entre estas dobles capas van a ser las responsables de la componente electrostática de la repulsión. De este modo, controlando la doble capa formada por la adición de electrolitos se puede controlar la estabilidad de las suspensiones<sup>23</sup>.

En la figura 1.3 se muestra el esquema de energía en un sistema defloculado mediante el mecanismo electrostático. En esta, la estabilidad de las suspensiones se debe al máximo de potencial que produce la repulsión entre las dobles capas eléctricas. Además del máximo de energía potencial, se observa que existen dos mínimos. El mínimo primario se da en el rango de distancias moleculares. Es debido principalmente a fuerzas de atracción electrónicas. Cuando alcanza valores lo suficientemente pequeños, se produce la coagulación de las partículas. El mínimo secundario aparece a distancias mayores, en el rango del tamaño de partícula. Este mínimo es el responsable de la floculación de las suspensiones por efecto de aglomeración de partículas.

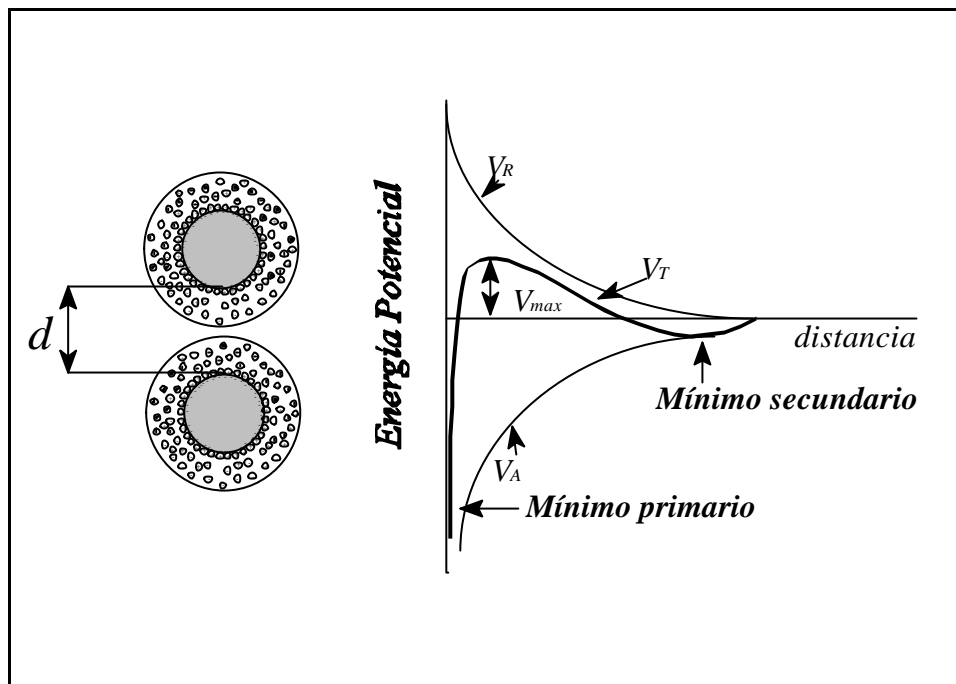


Figura 1.3 Energía potencial de interacción para la repulsión electrostática según la teoría DLVO.

La estabilización electrostática se basa en aumentar el valor de este mínimo de modo que se puedan prevenir los fenómenos de aglomeración. Para ello se pueden utilizar dos tipos de defloculantes. Un ión determinante del potencial (generalmente  $H^+$ ) o un ion contrario, preferentemente monovalente. Los iones contrarios son los que van a determinar el espesor de la doble capa, de modo que iones monovalentes generarán dobles capas de mayor espesor que los divalentes y mucho mayor que los trivalentes. El efecto del ion contrario se suele medir en función de la concentración necesaria para producir la floculación. Esta concentración se denomina valor de floculación. Para iones monovalentes dicho valor varía entre 25 y 150 mmol/l, mientras que para divalentes está entre 0.5 y 2 mmol/l y para los trivalentes está entre 0.01 y 0.1 mmol/l.

Dentro de las series de iones de la misma carga, el valor de floculación decrece al aumentar el tamaño de los mismos. Para cationes monovalentes y divalentes el orden de los valores de floculación es:

$[\text{Li}^+] > [\text{Na}^+] > [\text{K}^+] > [\text{NH}_4^+]$  -----> Monovalentes

$[\text{Mg}^{2+}] > [\text{Ca}^{2+}] > [\text{Sr}^{2+}] > [\text{Ba}^{2+}]$  -----> Divalentes

b.- Repulsión Estérica.

La estabilización polimérica precisa de la adición de compuestos orgánicos solubles en el medio de la suspensión<sup>24,25</sup>. Dichas cadenas son de elevado peso molecular y pueden actuar por dos mecanismos distintos<sup>26</sup>: a.- Las moléculas se fijan a la superficie de la partícula (mecanismo estérico) y b.- Las moléculas se disuelven en el líquido e interfieren la tendencia al agrupamiento por interposición entre las partículas (mecanismo de deflexión).

La repulsión estérica se produce cuando únicamente existen fenómenos de interacción entre cadenas que rodean las partículas, que evitan el reagrupamiento de las mismas. En este mecanismo la energía potencial total solo presenta un mínimo secundario, es decir, el contacto entre partículas no es posible (figura. 1.4).

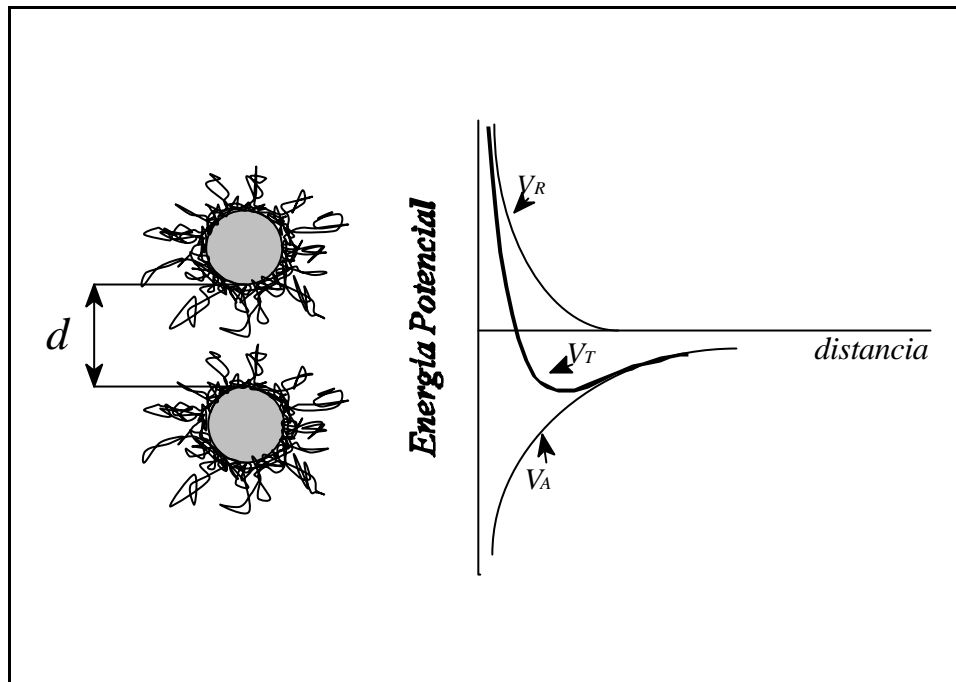


Figura 1.4 Energía potencial de interacción para la repulsión estérica según la teoría DLVO.

### c.- Mecanismo Combinado de Repulsión.

La repulsión electroestérica consiste en una mezcla de las anteriores, en la cual se da una repulsión de las cadenas poliméricas de gran peso molecular junto con la repulsión electrostática debida a la carga de dichas cadenas. La energía potencial de este sistema es también una mezcla entre los otros dos sistemas. En la figura. 1.5 se muestra la curva de estabilización de tipo electrostérico. Como se aprecia, la combinación de los dos tipos de repulsión hace que desaparezca el mínimo primario de la curva evitando así totalmente la coagulación, ya que a distancias cortas el mecanismo de repulsión que actúa es el estérico, mientras que a distancias largas el que actúa es el electrostático. Los polímeros que se

utilizan cuando se desea este tipo de estabilización son polielectrolitos orgánicos tales como sales amónicas de ácidos policarboxílicos.

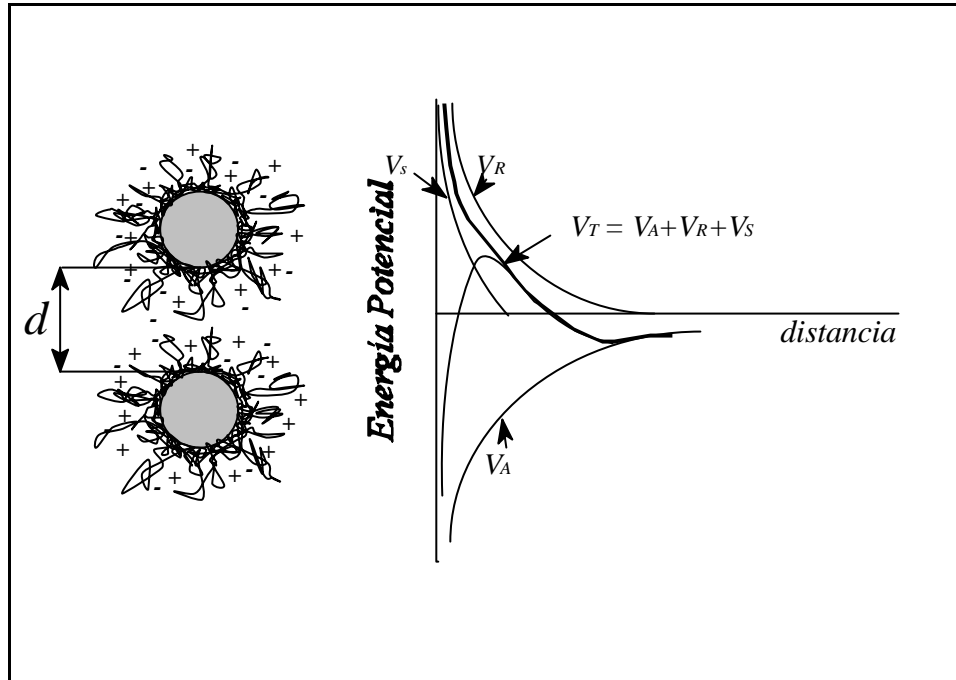


Figura 1.5 Energía potencial de interacción para la repulsión electrostática según la teoría DLVO.

Además de los defloculantes ya mencionados existen otros denominados agentes activadores de superficie<sup>27</sup> (surfactans en la literatura inglesa). Son moléculas orgánicas o inorgánicas de bajo peso molecular que se fijan sobre la superficie. Al no ser moléculas de gran longitud no se pueden considerar como estabilizadores estéricos puros.

---

### **1.2.1.1 Reacciones superficiales de óxidos cerámicos**

La superficie de una partícula tiene una distribución de posiciones positivas y negativas. En el caso de los óxidos cerámicos, la superficie se encuentra cargada negativamente debido a que el anión oxígeno es más voluminoso y se encuentra en mayor número. Al sumergir las partículas en un líquido polar, se genera una diferencia de potencial entre la partícula y el líquido.

En consecuencia, la superficie de la partícula se rodea de iones de signo contrario para mantener la neutralidad eléctrica, formándose a su alrededor la doble capa eléctrica. Stern propuso un modelo de doble capa que es el más ampliamente aceptado. Dicho modelo postula la formación de una capa de iones de signo contrario fuertemente adheridos a la superficie de la partícula. Tras esta comienza la capa difusa, en la que la concentración de iones contrarios decrece con la distancia a la superficie.

Stern identificó tres valores de potencial que determinan el estado de la doble capa: 1) potencial de Nernst  $\phi_0$ , que determina el potencial superficial de la partícula, 2) Potencial de Stern, que define el potencial en el plano paralelo a la superficie que pasa por el centro de los iones hidratados y 3) Potencial electrocinético o potencial zeta, que es el potencial entre la capa rígida y la capa difusa de la doble capa (figura. 1.6). El potencial de Stern determina la carga de la partícula y es la medida que define el espesor de la doble capa.

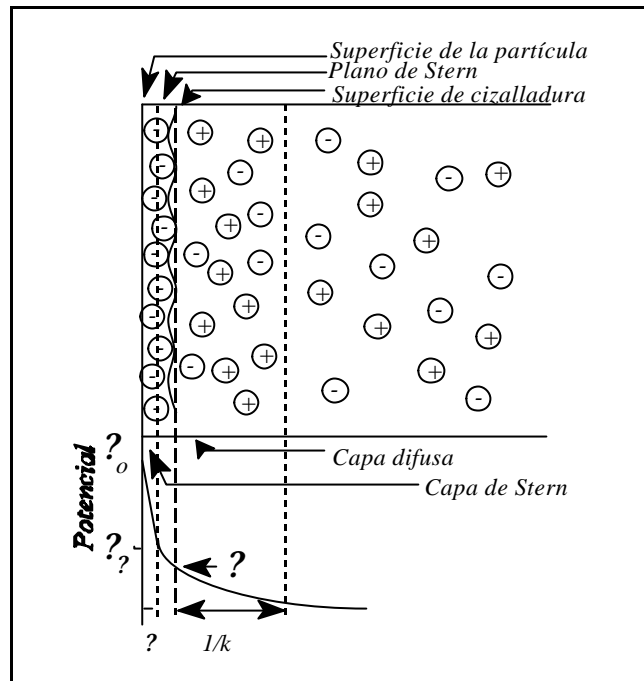


Figura 1.6 Esquema del modelo de doble capa de Stern

Ante la imposibilidad de medir el espesor de la doble capa eléctrica ni el potencial de Stern, se recurre a otro parámetro que dé una idea del valor de la carga de la partícula en suspensión. Dicho parámetro es el **potencial zeta**.

Cuando una partícula rodeada de su doble capa eléctrica se mueve a través del líquido en el que se halla, la capa de Stern y la capa difusa se mueven con ella. El potencial en el plano de cizalla se denomina potencial zeta. Experimentalmente, el valor del potencial zeta se obtiene a través de medidas electroforéticas, en las cuales se aplica un campo eléctrico tangencial a la superficie cargada. La superficie cargada y el material unido a ella tienden a moverse en una dirección u otra dependiendo de cual sea la carga de la superficie, mientras que los iones de la



doble capa que están fuera de la superficie de cizalla se moverán en sentido contrario.

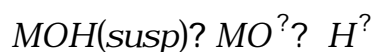
La relación entre la movilidad electroforética ( $u_e$ ) y el potencial zeta ( $\zeta$ ) viene definida por la ecuación de Henry<sup>28</sup>:

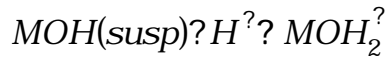
$$u_e = \frac{\epsilon \zeta}{1.5 \eta} f(\kappa r_p)$$

donde  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del medio,  $\eta$  es la viscosidad del medio y  $\kappa r_p$  es la relación entre el radio de la partícula y el espesor de la doble capa. De esta ecuación se deduce que la movilidad electroforética aumenta con la carga eléctrica de la partícula, o lo que es lo mismo, con el espesor de la doble capa. Por otro lado, cuanto menor sea la constante dieléctrica del líquido, menor será la movilidad electroforética.

Cuando varía la concentración del ión determinante del potencial, varía la adsorción relativa de iones positivos y negativos en la superficie y con ella el potencial superficial. Cuando la concentración de cargas positivas y negativas en la superficie de la partícula es la misma nos hallamos en el punto isoeléctrico (i.e.p.), en el cual no existe doble capa y por tanto el potencial eléctrico es nulo.

Las reacciones superficiales de un óxido cerámico en suspensión acuosa son:<sup>29</sup>





En virtud de estas ecuaciones es el pH el que determina el signo del potencial superficial de la partícula.

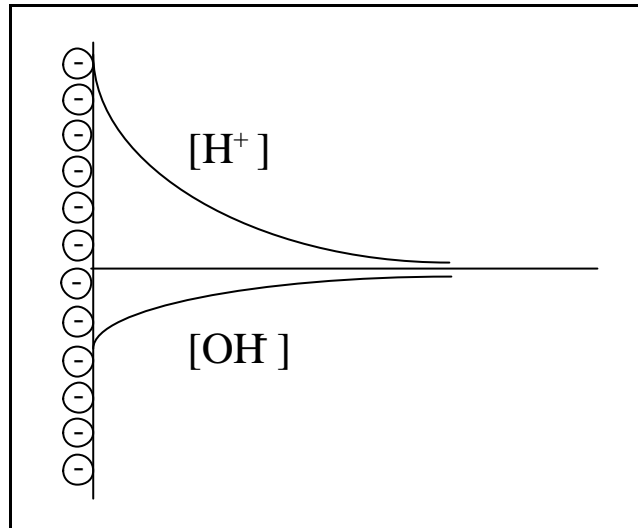


Figura 1.7 Gradiente de concentración de iones  $H^+$  y  $OH^-$  en las proximidades de una partícula de óxido metálico en un medio polar.

En los sistemas oxídicos en agua los iones  $H^+$  y  $OH^-$  se fijan a la superficie, formando la capa de Stern. La concentración de dichos iones varía al alejarnos de la superficie hacia el seno del líquido hasta alcanzar la concentración de equilibrio (figura 1.7).

Cuando el balance de cargas llega a ser nulo, el potencial superficial es cero. Esta concentración se define como la concentración del punto isoeléctrico. El conocimiento del punto isoeléctrico permite determinar cuales son los dominios de pH que corresponden a potenciales zeta positivos y negativos.

En el caso de materiales oxídicos:

$pH < pH_{i.e.p.}$ , el potencial zeta es positivo.

$pH > pH_{i.e.p.}$ , el potencial zeta es negativo.

Los óxidos cerámicos presentan una tendencia como la que representa la figura 1.8.

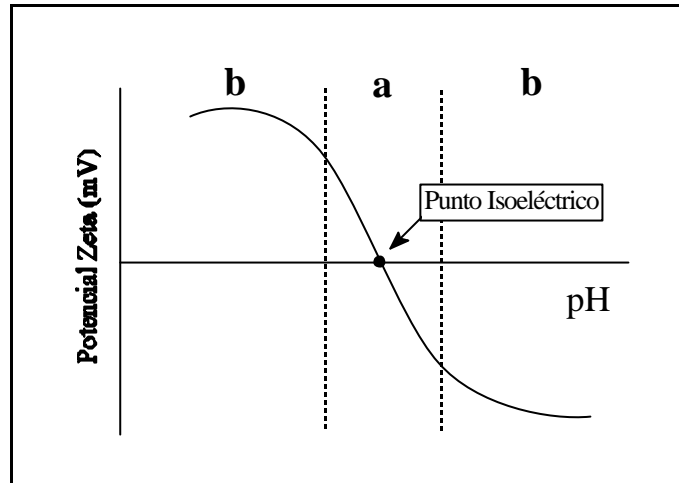


Figura 1.8 Forma característica de la gráfica de potencial zeta frente al pH.

En esta curva se pueden diferenciar tres zonas principales: la zona "a" es aquella en la que mayor variación sufre el potencial zeta con el pH. Esto se puede relacionar con el espesor de la doble capa. En el punto isoelectrico, el espesor de la doble capa solo corresponde a la capa rígida fuertemente adherida a la superficie de la partícula.

A partir de ese punto pequeñas variaciones en el pH van a provocar importantes variaciones en el potencial zeta y como consecuencia aumentará el espesor de la doble capa eléctrica. Tras esto, llega un momento en el que la doble capa alcanza un valor límite y las variaciones en pH se manifiestan en pequeñas variaciones en el potencial zeta (zona "b").

### **1.2.3 REOLOGÍA DE SUSPENSIONES**

La reología es la ciencia que estudia el comportamiento de los fluidos en movimiento. En el caso de la obtención de materiales por colaje de suspensiones, este es un parámetro que influye en el desarrollo del proceso. En los factores que más influyen son:

- Llenado y vaciado del molde poroso sobre el que se va a formar la pieza.
- Movimiento de las partículas en el seno de la suspensión y por tanto facilidad de acomodarse llenando los huecos que quedan en la misma.

La propiedad más característica de la reología es la viscosidad, que mide la resistencia interna que ofrece un líquido al movimiento de sus distintas partes. Cuando un líquido se mueve con una velocidad determinada, se genera un gradiente de velocidad ( $dv/dx$ ) entre dos planos consecutivos del mismo. Debido a este gradiente de velocidad, se generará una tensión de cizalladura ( $t$ ) entre ellos y se define la viscosidad ( $\eta$ ) como la constante de proporcionalidad que los relaciona (figura. 1.9).

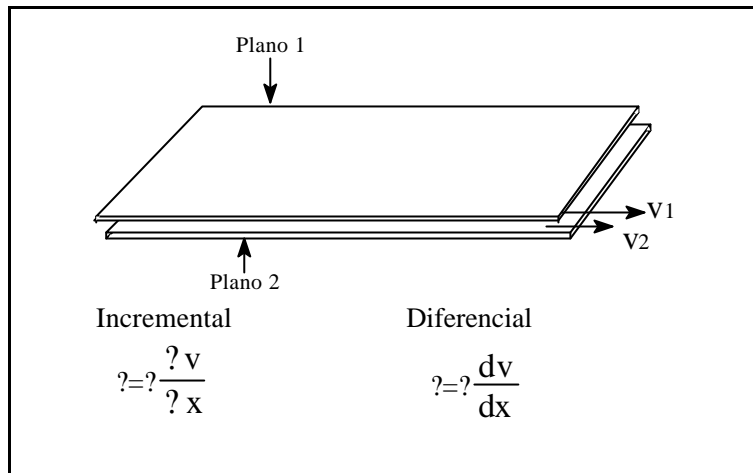


Figura 1.9 Esquema del fenómeno de transmisión de la energía cinética entre dos planos de un fluido. Definiciones incremental y diferencial de la viscosidad.

En el caso de que la viscosidad sea independiente del gradiente de velocidad aplicado al fluido nos encontramos en la viscosidad de tipo newtoniano (figura 1.10).

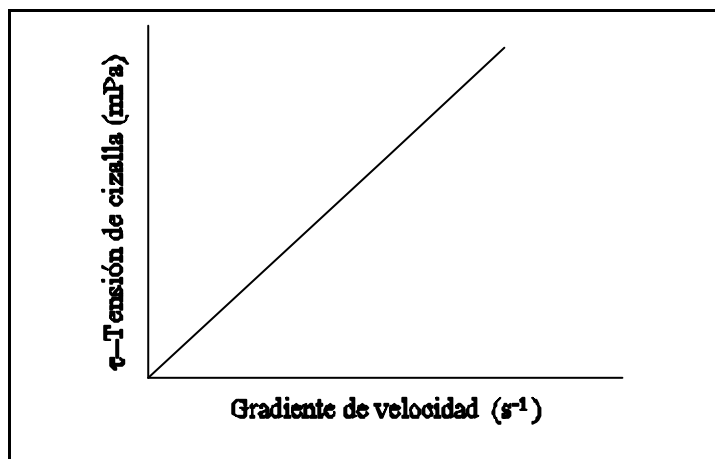


Figura 1.10 Curva de fluidez newtoniana.

Este tipo de curvas se denomina curvas de fluidez y su

pendiente determina el valor de la viscosidad. Para partículas esféricas en suspensión, Einstein hizo un cálculo de la viscosidad en función de las perturbaciones de las líneas de flujo. La ecuación para las suspensiones muy diluidas ( $<0,02m$ ) es:

$$\eta = \eta_0(1 + k\phi)$$

donde  $\eta_0$  es la viscosidad del medio,  $\phi$  es la fracción en volumen de esferas y  $k$  es una constante. En el caso de suspensiones más concentradas, se han propuesto algunas modificaciones a este modelo<sup>30</sup>.

Los casos de suspensiones con comportamiento newtoniano se dan en algunas sustancias puras, como agua, petróleo y aceites. Sin embargo algunos sistemas presentan variaciones que se clasifican en:

- a.- Independientes del tiempo
- b.- Dependientes del tiempo

a.- Fenómenos independientes del tiempo

Estos son los procesos en los que la viscosidad sufre variación al variar el gradiente de velocidad. Dentro de este apartado se distinguen:

- Pseudoplasticidad. En este tipo de comportamiento la viscosidad disminuye al aumentar el gradiente de velocidad. Se debe a la existencia de estructuras débiles que se rompen al comenzar la aplicación de la cizalla.

- Plasticidad. El sistema no comienza a fluir hasta que no se supera una barrera de tensión de cizalladura (llamada punto de

fluencia). Este fenómeno se debe a la existencia de redes estructuradas que se tienen que romper para que el sistema fluya.

- Dilatancia. Este fenómeno consiste en el aumento de la tensión de cizalla (y por tanto de la viscosidad) de las suspensiones al aumentar el gradiente de velocidad. Se debe a la orientación de partículas en el seno del fluido.

La figura 1.11 muestra la curva de fluidez para cada uno de estos comportamientos.

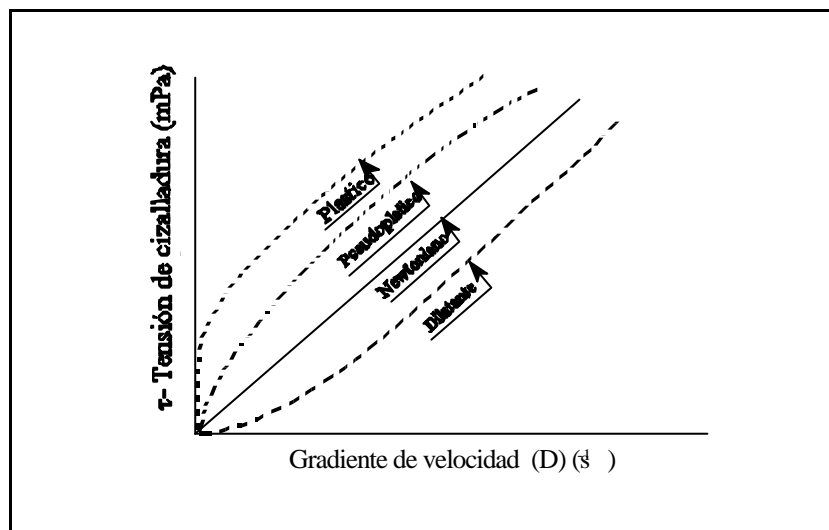


Figura 1.11 Representación de los distintos comportamientos reológicos independientes del tiempo.

#### b.- Fenómenos dependientes del tiempo

Dentro de este apartado se pueden distinguir dos comportamientos diferentes:

- Tixotropía. El fluido no recupera la viscosidad inicial inmediatamente después de finalizar el cizallamiento, sino que

necesita de un período de tiempo. Estos líquidos suelen presentar comportamientos plásticos o pseudoplásticos. El fenómeno está relacionado con la formación de estructuras en el seno del fluido. Si el sistema deformado se deja en reposo, tras haber destruido la estructura interna, esta tiende a reorganizarse y por tanto la viscosidad vuelve a aumentar. De este modo se obtienen curvas con ciclo de histéresis al variar el gradiente de velocidad

- Reopexia. Mecanismo en el que la viscosidad aumenta con el tiempo cuando el sistema se encuentra sometido a velocidad constante. La viscosidad original solo se recupera transcurrido un tiempo del final de la cizalla.

Las curvas de fluidez de estos sistemas presentan ciclo de histéresis cuando el gradiente de velocidad aumenta y disminuye. Las figura 1.12 y 1.13 muestran el comportamiento tixotrópico y reopéxico de un líquido.

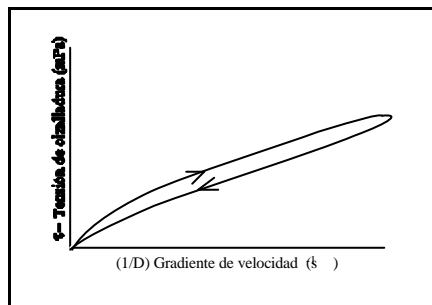


Figura 1.12 Curva de fluidez con comportamiento tixotrópico.

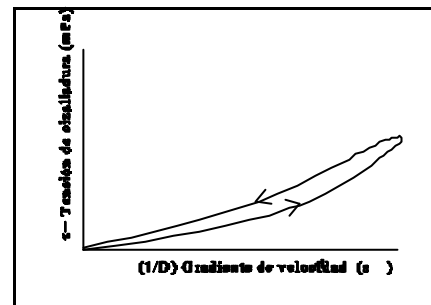


Figura 1.13 Curva de fluidez con comportamiento reopéxico.

El **potencial zeta y la reología** de las sustancias están interrelacionadas entre si. Varios han sido los autores que han determinado la influencia del potencial zeta en la viscosidad de



las suspensiones para óxidos cerámicos<sup>31,32</sup>. Cuando una suspensión se encuentra a valores de pH en los que el potencial zeta es superior a 20 mV las partículas se encuentran bien dispersas y la posibilidad de movimiento de dichas partículas en el medio de la suspensión es alta. Como consecuencia, la viscosidad del medio es baja. Al acercarnos al punto isoeléctrico y disminuir el espesor de la doble capa, las partículas tienen mayor tendencia a agruparse y flocular, debido a que las interacciones entre ellas son mayores. Esto se manifiesta en aumentos de la viscosidad y en la histéresis que presentan los ciclos tixotrópicos. Si se representa la variación de la viscosidad aparente frente al pH para suspensiones de óxidos cerámicos, la curva que se obtiene es del tipo de la mostrada en la figura 1.14.

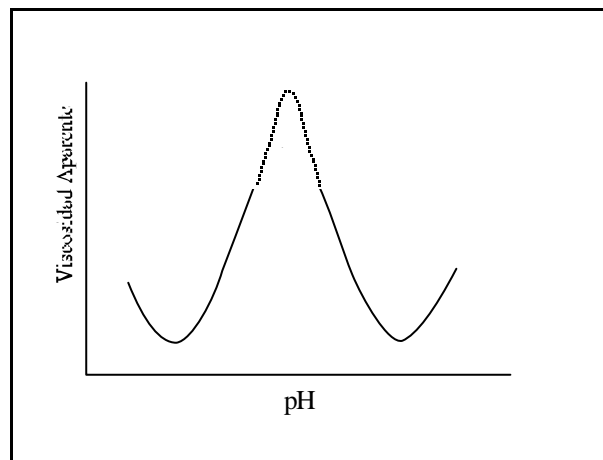


Figura 1.14 Forma general de la viscosidad aparente frente al pH para suspensiones cerámicas.

En esta curva, el máximo corresponde al pH del punto isoeléctrico. En las zonas próximas a dicho pH, la viscosidad aumenta rápidamente y los fenómenos de floculación y sedimentación hacen que no se puedan obtener datos

experimentales fiables<sup>33</sup> (Zona punteada).

Las suspensiones para colaje suelen estar molidas en las condiciones de mayor dispersión antes de verterlas sobre el molde. De este modo se aumenta la homogeneidad y se disminuye el tamaño medio de las partículas en suspensión. Estos dos factores son importantes ya que favorecen la homogeneidad en el proceso de filtración y permiten la obtención de suspensiones estables por medio de las repulsiones electrostáticas, estérica y electrostérica. Al no necesitar de posteriores procesos de secado y tamizado, una vez molido y homogeneizado el polvo, es fácil obtener materiales con ausencia de aglomerados que, tras la sinterización, degradarán las propiedades del material<sup>34</sup>. El uso de polvos submicrónicos tiene una serie de ventajas a la hora de preparar materiales por colaje de suspensiones<sup>35,36</sup>. Algunas de estas propiedades son:

- Alta uniformidad del compacto formado.
- Facilidad de dispersión.
- Baja viscosidad y comportamiento reológico uniforme.

Con objeto de obtener elevada compactación y alta densidad en verde, es necesario el uso de suspensiones con alto contenido en sólidos, lo cual favorece la extracción del líquido y formación de la pieza con elevada densidad en verde. Como consecuencia del elevado empaquetamiento de las partículas, la contracción de la pieza durante el secado es menor, lo que evita la generación de tensiones, que degradan la consistencia y resistencia del material tanto en verde como una vez sinterizado.

---

#### **1.2.4 CINÉTICA DEL COLAJE**

Una vez que la suspensión se ha optimizado para que tenga el mayor contenido en sólidos posible, junto con la mayor estabilidad y apropiada viscosidad, se procede a su vertido sobre el molde poroso. A partir de aquí el agua es extraída por la presión capilar de la pared del molde, dejando una capa de material conformado en la superficie del molde.

Para el proceso de filtración se han desarrollado varios modelos, algunos basados en observaciones empíricas y otros por medio de consideraciones teóricas. Johnson y Norton<sup>37</sup> concluyeron a partir de datos experimentales que el estado de floculación de la pared de material formada y de la suspensión original era el mismo y que la única diferencia entre uno y otro consistía en la cantidad de agua que existía entre la partículas. Esta conclusión descartó las teorías anteriores, en las que se postulaba que la formación de pared sobre el material era debida a la floculación de la suspensión debida a su vez a la exolución de iones desde el molde. Posteriormente, Hind<sup>38</sup> encontró que la densidad de la suspensión era la misma antes y después del proceso de colaje. Woodward<sup>39</sup> y posteriormente Dietzel y Mostetzky en una serie de trabajos<sup>40</sup> encontraron que entre el sólido y el líquido existe una interfase muy estrecha en todos los estados del colaje.

Los factores que controlan la velocidad de crecimiento de la pared, establecidos por Hind son:

- Permeabilidad de la capa colada
- Densidad de las suspensión
- Capacidad de absorción del molde.

También observó que al mantener constantes estos factores, la velocidad de formación de la pared es función de la raíz cuadrada del tiempo. Dietzel y Mostetzky por un lado y Deeg<sup>41</sup> por otro, demostraron experimentalmente que el principal factor que determina la velocidad de crecimiento de pared es la permeabilidad de la capa formada, que es lineal frente a la raíz cuadrada del tiempo. En estos trabajos se consideró que el colaje era básicamente un proceso de difusión.

En 1957 Adcock y Mc Dowall<sup>42</sup>, utilizando como base de sus estudios la ecuación de Kozeny-Carman y los trabajos de Carman sobre filtración bajo presión<sup>43</sup>, trataron el proceso como el flujo del líquido de la suspensión a través de la capa de material formada en las paredes del molde partiendo de la base de que el proceso era debido a la presión capilar del molde, que es a su vez la fuerza conductora del proceso de colaje. En su trabajo llegaron a una ecuación que relaciona el tiempo de colaje con el espesor de la capa consolidada sobre las paredes del molde.

$$\frac{L^2}{t} = \frac{2PgE^3}{4S_p^2 \eta (1-E)(1-E)^2}$$

donde L es el espesor de la capa consolidada,  $\eta$  es la viscosidad del fluido, P es la presión capilar,  $S_p$  es la superficie específica del polvo, E es la porosidad de la capa formada, g la aceleración de la gravedad e "y" es el volumen de suspensión que contiene un volumen de sólidos (1-E). Aparte de las consideraciones teóricas, Adcock y Mc. Dowall en el mismo trabajo observaron experimentalmente que:

- No hay cambios en la porosidad de la pieza al alejarse de la pared del molde.
- No se aprecian cambios en la porosidad debidos a la absorción de agua por la superficie de la partícula.
- No hay cambios en la permeabilidad debidos a capas floculadas en la pared del molde, es decir que los efectos del colaje se deben a la capilaridad del molde de escayola.

Dal y Deen<sup>44</sup> perfeccionaron el modelo anterior de filtración introduciendo la influencia de la resistencia hidráulica del molde al paso del agua. Aksay y Schilling<sup>45</sup> demostraron que el modelo descrito por Dall y Deen se reduce al de Adcock y Mc. Dowall si se ignora la resistencia hidráulica del molde. Tiller y Tsai<sup>46</sup> establecieron que la forma general de espesor de la capa consolidada en el proceso del colaje de suspensiones es:

$$L^2 \propto \frac{2Ct}{\eta}$$

donde  $\eta$  es la viscosidad de la suspensión y  $c$  es una constante de proporcionalidad que depende de las propiedades del molde (permeabilidad y presión capilar), de la pared consolidada (porosidad, permeabilidad, etc..) y de la fracción en volumen de sólidos de la suspensión y de la pared consolidada. Kosti $\eta$  y colaboradores han desarrollado un modelo matemático para el proceso de colaje de suspensiones en el cual se introducen dos coeficientes que indican cual es la progresión del proceso de colaje y demuestran matemáticamente que es independiente de la forma del molde<sup>47</sup>.

### 1.3 MATERIALES LAMINADOS CERÁMICOS

La Naturaleza frágil de los materiales cerámicos ha forzado a buscar vías de reforzamiento que permitan su aplicación en condiciones de uso cada vez más extremas, así como ser sustitutos de otros materiales (metales y plásticos), donde su natural dureza y refractariedad puedan ser mejor aprovechados. Esta búsqueda de vías de reforzamiento ha conducido al desarrollo de nuevos materiales y técnicas de procesamiento que permitan el "diseño de materiales" para satisfacer unas necesidades concretas. Tal es el caso de:

- Materiales reforzados con fibras, whiskers o platelets<sup>48,49</sup>
- Materiales de circona parcialmente estabilizada<sup>50</sup>
- Materiales con segundas fases dispersas en una matriz cerámica<sup>51</sup> (compuestos).

Los materiales compuestos se dividen en tres tipos claramente diferenciados:

- Sistemas con partículas dispersas
- Sistemas reforzados por fibras
- Sistemas laminados

Dentro de los materiales cerámicos, los sistemas más ampliamente estudiados y desarrollados hasta la fecha son los sistemas de partículas dispersas y los reforzados por fibras. En este aspecto caben destacar los trabajos de Niihara<sup>52</sup> los que se ha obtenido el mayor valor de resistencia mecánica a la flexión descrito hasta hoy en día para materiales cerámicos mediante el uso de nanocomposites. Dentro del campo de materiales reforzados, los laminados presentan un gran campo de estudio y

---

desarrollo. Los materiales laminados ofrecen ventajas tanto para aplicaciones estructurales como funcionales. Al menos hay tres razones importantes que ha hecho que el interés en los laminados cerámicos sea cada vez mayor. Estas razones son:

- Mejor comportamiento mecánico que los materiales monolíticos.
- Permite el diseño de microarquitecturas con diferentes propiedades y campos de aplicación.
- Es un modelo real para el estudio de las reacciones que se producen entre sistemas incompatibles.

Sin embargo, el uso de estructuras laminadas no es una técnica nueva, sino que la naturaleza lleva utilizándola desde mucho antes de la aparición del hombre sobre la tierra.

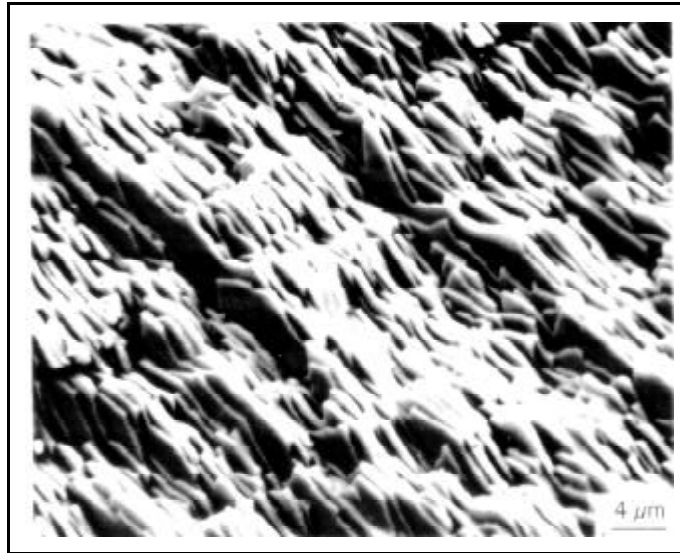
### **1.3.1 BIOMIMÉTICA**

La biomimética consiste en el estudio de estructuras naturales y su intento de reproducción para materiales creados por el hombre. La naturaleza ha desarrollado a lo largo del tiempo estructuras complejas para, utilizando los medios a su alcance, incrementar la resistencia mecánica de sus tejidos frente a las agresiones externas. Las estructuras jerarquizadas están presentes en todos los órdenes de la vida natural. Un ejemplo de esta organización jerarquizada es la unión de los músculos a los huesos por los tendones. Esta jeraquización se encuentra organizada a 6 niveles, que van desde la estructura en hélice de los polipéptidos hasta la organización fibrilar macroscópica de 2 o 3 bloques de tendones uniéndose al hueso<sup>53</sup>. Cuando los tendones se someten a una tensión excesiva, los elementos individuales fallan independientemente, evitando así la ruptura

---

total de la unión del músculo al hueso.

En el caso de las conchas de los moluscos, la naturaleza ha ordenado sistemas laminares para incrementar la resistencia de los materiales. La estructura de dichas conchas marinas, así como la de las perlas está compuesta de capas de cristales de aragonito ( $\text{CaCO}_3$ ) unidos entre si por una matriz orgánica de proteínas organizadas alrededor de un entramado de fibras de chintin<sup>54</sup>. La figura 1.15 muestra una micrografía obtenida por MEB de una concha de molusco (oreja de mar mediterránea).



*Figura 1.15 Micrografía por MEB de la sección perpendicular de una concha marina*

Las láminas de aragonito se tienen espesores muy regulares de aproximadamente  $0.8\text{-}0.5\mu\text{m}$ . Estas láminas se adhieren entre si por una capa nanométrica de proteína de  $10\text{nm}$  de espesor. El compuesto resultante, con un 95% de material inorgánico y un 5% restante de fase orgánica, es un excelente diseño de material laminado a nivel nanométrico, cuyo objetivo es el de aumentar las propiedades mecánicas (resistencia al impacto, a la flexión y



tenacidad). La tabla 1.II muestra las propiedades mecánicas de una concha marina (*Haloititis rufescens*) junto con las de un monocristal de aragonito<sup>55</sup>.

	Monocristal de aragonito	Concha marina
$K_{IC}$ (MPa m <sup>1/2</sup> )	1	10
$s_f$ (MPa)	30	300

Tabla 1.II Propiedades mecánicas de un monocristal de aragonito y de una concha marina

Los estudios de propagación de la grieta<sup>56</sup> indican que hay dos mecanismos que juegan una misión importante en el aumento de la tenacidad: (i) la disipación de energía durante el deslizamiento de las capas de aragonito que genera una deformación del material; (ii) disipación de energía debida al amortiguamiento de las capas de chintín. Basado en los estudios de sistemas laminados naturales, Pyzik y Aksay desarrollaron compuestos metal-cerámica y cerámica/polímero orgánico<sup>57,58</sup>.

La figura 1.16 representa los resultados obtenidos por estos autores para sistemas laminados y monolíticos de la misma composición. Se observa la mejora en las propiedades mecánicas cuando el está procesado en forma de laminados frente otros métodos de procesamiento.

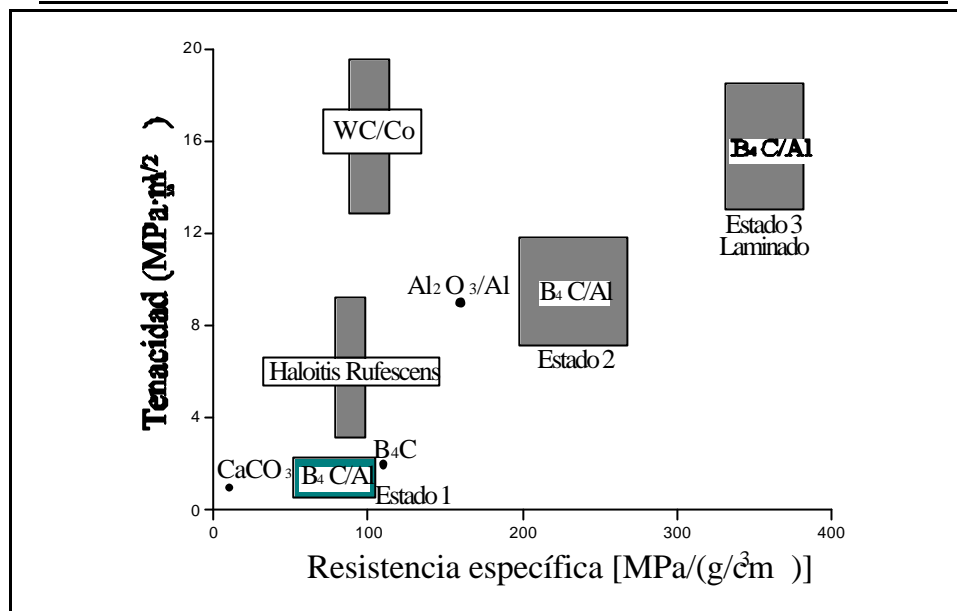


Figura 1.16 Propiedades mecánicas de algunos laminados cerámicos y naturales. Los estados 1 y 2 indican material monolítico de la misma composición que el laminado obtenido por prensado en caliente y por infiltración respectivamente. El estado 3 es un material procesado por colaje en cinta y laminación en caliente.

### 1.3.2 MATERIALES CERÁMICOS MULTICAPA

Los materiales cerámicos laminados deben su desarrollo a los avances en los circuitos integrados utilizados en microelectrónica, así como a su uso masivo. Dichos circuitos, en los cuales se deben combinar capas conductoras (metal) y aislantes (cerámica) solidariamente unidas, tienden a ser cada vez más pequeños por lo que se necesitan modos de obtención que disminuyan los costes, a la vez que aumenten las propiedades y disminuyan el tamaño. A raíz de esta demanda cada vez mayor de sistemas apilados, se desarrollaron los procesos de obtención de materiales cerámicos planos y de espesor controlado que permitieran su manipulación para un posterior empaquetamiento. Schwarz y Willox<sup>59</sup> describieron un proceso de obtención de sustratos para circuitos que constaba de los siguientes pasos: (1)

Colaje en cinta de láminas cerámicas con propiedades termoplásticas, (2) Perforación de las láminas para la posterior integración de los circuitos, (3) Serigrafiado de la superficie de la lámina de material cerámico, en verde, con pasta metálica, (4) Laminación de las placas, (5) Forma final del material, (6) Sinterización para obtener un laminado compacto. El proceso de laminación (paso 4) consiste en aplicar presión a la vez que calor a varias placas apiladas en verde (termopresión). De este modo, al fundirse el termoplástico, las láminas forman un único compacto. Ettre y Castels describieron un método en continuo para la obtención de multicapas haciendo pasar las cintas de material cerámico en verde, obtenidas por colaje en cinta, a través de unos rodillos que aplicaban la presión y de este modo obtener el material laminado<sup>60</sup> (roll to roll). Estos métodos precisan de cintas que tengan gran cantidad de plastificantes que le confieran la flexibilidad necesaria, así como de cintas que tengan un comportamiento termoplástico. Mistler en 1973<sup>61</sup> describió una técnica de colaje en cinta múltiple, en la cual se disponía de varios depósitos con distintas suspensiones que se colaban a la vez. De este modo se obtenían multicapas en verde sin necesidad de termopresión (figura 1.17).

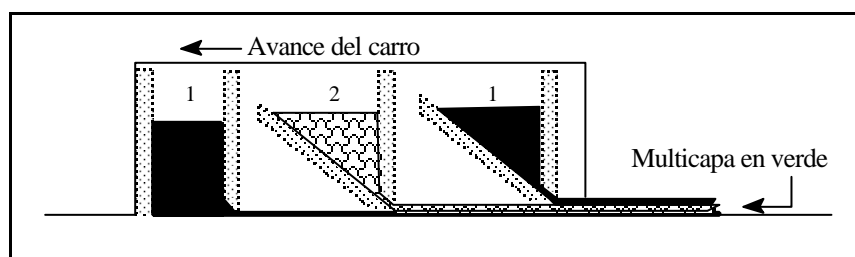


Figura 1.17 Esquema del método descrito por Mistler para la obtención de materiales multicapa por colaje en cinta.

---

En este trabajo cada suspensión contenía un tipo distinto de alúmina, de modo que las capas exteriores tenían menor tamaño de grano que la interiores. De este modo se pretendía obtener mejoras en las propiedades mecánicas del compacto final<sup>62</sup>. En los sistemas laminados con distintas microestructuras combinadas, se encontró que la resistencia a la flexión era mayor en los laminados que en los monolíticos que lo formaban. También observó que laminando tres suspensiones del mismo material se obtenían mejores propiedades mecánicas que cuando el material se obtenía como bloque monolítico desde el principio. Este trabajo fue el primero en el cual se intentaron mejorar las propiedades de los materiales cerámicos por medio de su disposición en una estructura multicapa.

Basados en el mismo concepto Russo y colaboradores obtuvieron, por colaje en cinta, materiales con tres capas de un compuesto de alúmina y titanato de aluminio con la misma composición, en los que las capas externas presentan distintas homogeneidad a la interna<sup>63</sup>. Los materiales en verde se empaquetaron por termopresión para formar un material tipo sandwich con el compuesto inhomogéneo en el centro y el material homogéneo a los lados. Optimizaron el espesor para obtener la mejor resistencia a la fractura, así como tolerancia de defectos y tenacidad. De este modo obtuvieron un material que a cargas bajas se comportaba como el homogéneo y a cargas altas como el inhomogéneo, obteniendo en ambos casos la mayor resistencia a la fractura posible.

Claussen y Steeb<sup>64</sup> propusieron el reforzamiento de materiales por medio de la generación de microgrietas debidas a las tensiones residuales. Para ello obtuvieron estructuras duplex

constituidas por dos láminas de alúmina, cada una con distintas cantidades de circonia (10 y 15% en volumen)(figura 1.18). La capa que contiene 15% de  $ZrO_2$  se encuentra sometida a compresión, mientras que la capa que contiene 10% de circonia se encuentra a tracción. Esto induce a la generación de microgrietas<sup>65</sup> orientadas en la interfase. En la capa que se encuentra sometida a tensión las microgrietas se generan en dirección paralela a la de avance de la grieta. Sin embargo en la capa sometida a compresión las microgrietas se generan perpendiculares a la dirección de avance de la grieta.

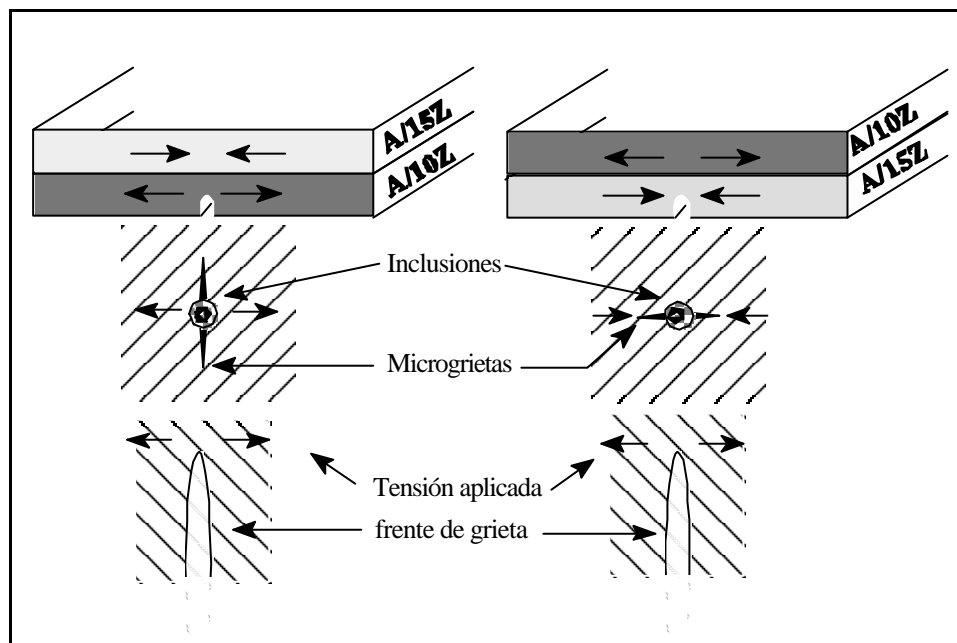


Figura 1.18 Representación esquemática de la nucleación orientada de microgrietas en el frente de grieta según Claussen y Steeb

Estos autores demostraron que existía un aumento en el  $K_{IC}$  de la capa comprimida, mientras que en la capa que actuaba a tensión el  $K_{IC}$  disminuía al acercarse a la interfase.

---

Apoyados en estos trabajos, Boch y colaboradores<sup>66</sup> obtuvieron, en 1986, materiales multicapa de alúmina y alúmina con distintas proporciones de circonita (híbridos) por la técnica de colaje en cinta con apilamientos por termopresión. Posteriormente midieron las propiedades mecánicas de estos materiales<sup>67</sup>. Como ya había mostrado Mistler, se observó que el hecho de obtener materiales laminados en los que todas las capas tenían la misma composición aumentaba la resistencia a la flexión de los mismos; este hecho se justificó en base a la distinta morfología que presentan las capas de los materiales obtenidos por colaje en cinta<sup>68</sup>. Las mejores propiedades mecánicas se obtuvieron para materiales laminados compuestos del tipo A/B/A/B..., en los que A era alúmina con el 10% en volumen de circonita, B alúmina con el 5% de circonita y el espesor de las capas se mantenía a un valor constante de 200 $\mu$ m. El valor de  $K_{IC}$  y de resistencia a la flexión fue de 8 MPa·m<sup>1/2</sup> y 560 MPa respectivamente. Estos valores son superiores a los de los materiales monolíticos individuales. Sin embargo el  $K_{IC}$  es aparente, ya que fue medido según la técnica SENB (flexión con entalla) que no es válida para materiales anisótropos, siendo el ensayo de resistencia a la tensión el que daría los resultados mecánicos más fiables.

Posteriormente, Plucknett y colaboradores<sup>69</sup> han obtenido materiales laminados de alúmina con circonita por medio de la técnica de colaje en cinta y posterior empaquetamiento con termopresión. En las láminas se apreció que la capa superior de las cintas presenta mayor densidad que el resto, de modo que al empaquetar y sinterizar se obtuvieron sistemas multicapa de alúmina con circonita de distinta densidad. El sistema multicapa observado estaba formado por finas capas de mayor densidad

---

entre una matriz de densidad normal (97-98%). Esta observación justifica los datos obtenidos por Mistler y por Boch, en los que la distinta morfología de las cintas crea sistemas laminados de igual composición, pero distinta morfología.

Sbaicero y Evans<sup>70</sup> obtuvieron materiales laminados de matriz cerámica reforzada con fibras de carburo de silicio. Con ellos estudiaron el comportamiento que presentan los materiales reforzados con fibras dependiendo de la dirección de las mismas. Los laminados se obtenían empaquetando alternativamente láminas con las fibras orientadas a 0° y con las fibras orientadas a 90°. En estos materiales se observa el distinto comportamiento de los laminados a los ensayos de tracción o de flexión. Este trabajo fue completado en 1992 por Beyerle y colaboradores<sup>71</sup> en los cuales modelizaron los comportamientos de crecimiento de las grietas y de avance de las mismas, comprobando que el comportamiento de los materiales laminados reforzados con fibras orientadas a 0 y 90° era similar al descrito por Sbaicero y Evans para los ensayos a tensión. En dichos ensayos el comportamiento inicial del material es lineal y el módulo de Young sigue la regla de las mezclas (de los módulos de Young de las fibras y la matriz) hasta un punto en el que la pendiente varía, tomando como valor el del módulo de Young de las fibras puras.

En 1990 se publicó uno de los trabajos que más impacto han tenido en el ámbito de los materiales cerámicos laminados<sup>72</sup>. En este trabajo, Clegg y colaboradores obtienen láminas de carburo de silicio con láminas de grafito intercalados y miden el valor de desplazamiento en función de la carga aplicada. La curva obtenida presenta una forma de dientes de sierra, con

comportamiento lineal hasta que se obtiene la primera deflexión de la grieta, punto en el que disminuye la carga. Luego prosigue el aumento lineal hasta que de nuevo rompe la siguiente lámina. Como consecuencia de este comportamiento el trabajo de fractura del material aumenta 100 veces con respecto al de una muestra monolítica de SiC. Posteriormente Clegg obtuvo este mismo tipo de materiales por extrusión del SiC y posterior laminación con láminas de grafito intercaladas<sup>73</sup>. La medida de la tenacidad aparente de estos materiales es de  $17.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , frente a los 3.6 que presenta el material monolítico. El incremento en el trabajo de fractura es de 28 a  $6150 \text{ Jm}^{-2}$ . El valor de la tenacidad aparente aumenta cuando aumenta el espesor de la lámina de grafito hasta un máximo de  $3\mu\text{m}$ . El ensayo de resistencia a la flexión mostró que la resistencia es la misma para los materiales laminados que para los monolíticos hasta que la ruptura ocurre en la primera lámina. La figura 1.19 muestra el esquema de ruptura de estos materiales.

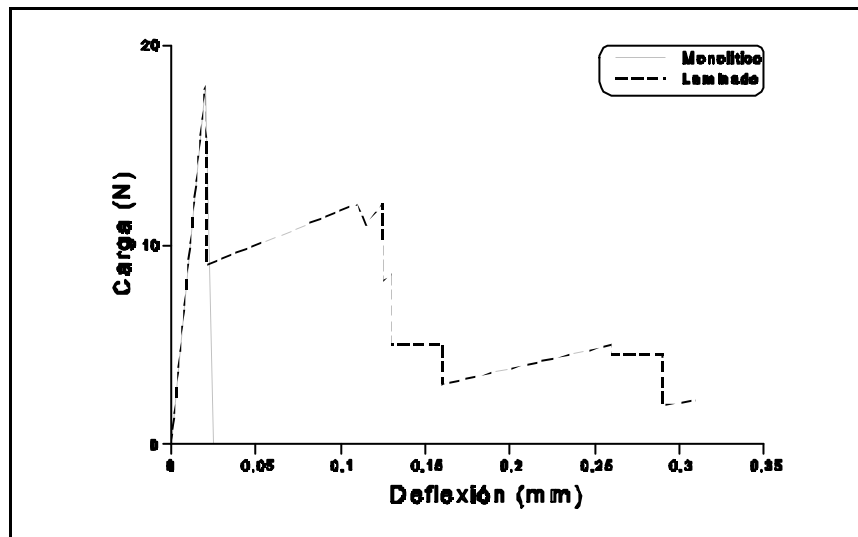


Figura 1.19 diagrama de ruptura de los materiales monolíticos y laminados con grafito según Clegg



---

En 1991 Wu y colaboradores procesaron materiales laminados de mullita reforzada con whiskers (fibras cortas monocristalinas) de SiC por medio del colaje en cinta<sup>74</sup>. Anteriormente se había visto la preferencia de los whiskers a orientarse en la dirección de las cintas al utilizar la técnica de colaje en cinta. En el trabajo mencionado se estudió el comportamiento de las grietas perpendiculares y paralelas a las capas por medio de indentaciones Vickers. Se observó que las grietas que se propagaban en dirección perpendicular a las láminas son más cortas que las que lo hacen paralelamente a las mismas. También obtuvieron valores de  $K_{IC}$  y  $s_f$  en la dirección paralela y perpendicular a las capas. En todos los casos tanto el valor del  $K_{IC}$  como el del modulo de rotura fue mayor cuando la grieta se propagaba en dirección perpendicular a las capas que cuando lo hacía de forma paralela a éstas. Kim y colaboradores<sup>75</sup>, en materiales similares, midieron las tensiones residuales de dos tipos de laminados con distinta distribución de capas. La tensión residual, calculada utilizando los coeficientes de expansión térmica de los materiales que forman el sistema híbrido, está de acuerdo con la medida experimentalmente. También se midió la resistencia a la flexión para ambos tipos de híbridos, que es mayor que la de los monolíticos de composición similar a la de cualquiera de las capas que forman el híbrido.

Dentro de los sistemas laminados con alguna de las capas reforzadas con fibras, Folksom y colaboradores en 1992 obtuvieron materiales laminados de alúmina y resina reforzada con fibras de carbono<sup>76</sup>. Estos materiales se obtuvieron por termopresión de los compactos cerámicos densos con las láminas de resina intercaladas. Las propiedades se midieron en las tres direcciones del espacio y se observó que el que presentaba una mayor

---

resistencia a la flexión era el que tenía tanto las láminas como las fibras perpendiculares a la dirección de avance de la grieta. Este material también presenta el comportamiento de reforzamiento típico de los laminados. En los otros dos ensayos, la curva de tensión/deformación no presenta el reforzamiento de tipo curva R y en el caso de que las fibras se encontraran paralelas a la dirección de avance de la grieta, se daban los valores más bajos de ruptura del material. En este trabajo también se realizaron ensayos a tracción en los que la tensión se aplicó en la dirección de las fibras. En estos se observa que el módulo elástico inicial corresponde al calculado según la regla de las mezclas hasta que la alúmina rompe. A partir de ahí es el epoxi reforzado el que rige el proceso.

Katsuky y colaboradores han obtenido materiales laminados multicapa de alúmina y mullita con vidrio por medio de la sinterización reactiva de multicapas, cuya composición en verde era alúmina y caolín<sup>77,78</sup>. Las capas de alúmina de espesor constante de 1mm se obtuvieron por extrusión, mientras que las de caolín, de dos espesores distintos (50 y 100 $\mu\text{m}$ ), se obtuvieron mezclando el polvo con una resina adhesiva. Tras la sinterización reactiva, el material obtenido son multicapas de alúmina con mullita y vidrio de sílice. Las capas de mullita presentan dos microestructuras distintas dependiendo de si la capa inicial de caolín es de 50 o 100 $\mu\text{m}$ . La capa de 50 $\mu\text{m}$  genera una estructura rígida con pilares de mullita, mientras que en la de 100 $\mu\text{m}$  la mullita tiene una zona acicular de menor rigidez y por tanto mayor capacidad para deflectar la grieta. Esto se refleja en el comportamiento a la flexión de dichos materiales, tanto en los valores como en el hábito de rotura. En los materiales de 50 $\mu\text{m}$ , el valor de ruptura es superior al de la alúmina monolítica, aunque el comportamiento es similar al de un monolítico, sin

---

apenas deflexión de las grietas. Para los materiales de 100 $\mu$ m de espesor, los valores son similares a los del laminado de 50 $\mu$ m presentando reforzamiento del tipo curva R. El trabajo de fractura de estos materiales es 3 veces superior al de los monolíticos de alúmina y laminados de 50 $\mu$ m. La forma de la curva no es tan clara como en los trabajos de Clegg, pero si presenta un comportamiento similar.

Por medio de una técnica de colaje de suspensiones junto con centrifugación, Takebe y Morinaga en 1988 obtuvieron materiales cerámicos laminados alternos de alúmina densa y alúmina porosa con distintos espesores de capa y estudiaron la resistencia a la flexión y el comportamiento de la grieta en el material<sup>79</sup>. En este trabajo se obtienen valores de flexión de 470 MPa para alúmina densa con un 10% de alúmina porosa distribuida en 2 capas, mientras que un bloque monolítico de la misma alúmina densa tiene una resistencia a la flexión de 330 MPa. Para sistemas con más capas el comportamiento de la grieta al avanzar a través del material es distinto en función del número de capas y la distribución interna de las mismas. Los comportamientos caminos ondulatorios que sigue la grieta se justifican debido a los sistemas de tracción-compresión que se generan entre las capas. En el caso del material monolítico, al no existir dichas tensiones residuales, la grieta avanza siguiendo una trayectoria recta.

Utilizando el método de colaje de suspensiones, estos mismos autores obtuvieron materiales laminados de tipo sandwich con una capa gruesa de Y-TZP recubierto por dos capas delgadas de alúmina<sup>80</sup>.

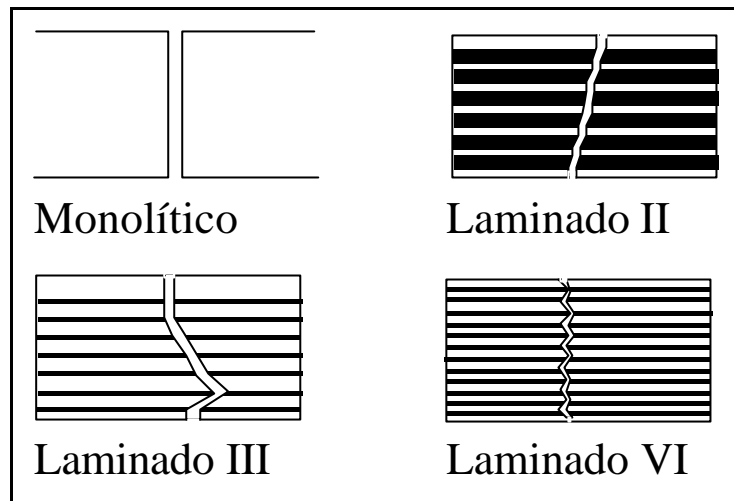


Figura 1.20 Distintos comportamientos de la grieta observados por Takebe en materiales laminados de alúmina densa (blanco) y alúmina porosa (negro)

Virkar, Cutler y colaboradores procesaron este tipo de materiales utilizando alúmina con circonita tetragonal como núcleo y dos capas de alúmina con circonita monoclinica a los lados<sup>81</sup>. En este tipo de materiales obtenidos bien por colaje de suspensiones, bien por prensado uniaxial<sup>82,83</sup>, probaron que existía reforzamiento en este tipo de materiales frente a los monolíticos de composición similar a la de cualquiera de las capas. También se observó un aumento en el módulo de Weibull de estos materiales que fue justificado por la compresión a la que estaban sometidas las capas externas. El estudio de las tensiones residuales mostró que estas disminuyen al aumentar el espesor de las capas externas, al igual que ocurre en la resistencia a la flexión. Estos autores no señalan ningún tipo de reforzamiento tipo curva R. Los valores de  $s_f$  obtenidos para los laminados de tres capas son de 7825 MPa, mientras que para los materiales monolíticos interior y exterior los valores son de 530 y 450 MPa para las composiciones de alúmina con el 15% de circonita

---

tetragonal y monoclinica respectivamente. Tras la sinterización, el tanto por cien de circona sin transformar en las capas externas fue del 60% aproximadamente. Requena y colaboradores obtuvieron materiales laminados de alúmina y alúmina con circona por colaje secuencial de suspensiones, estableciendo como método de control del espesor de cada capa el tiempo de colaje de las correspondientes suspensiones<sup>13</sup>. Utilizando esta misma técnica se obtuvieron sistemas laminados para el estudio de reacciones de interfase en sistemas de interés cerámico<sup>84</sup>.

Por medio del centrifugado secuencial de suspensiones, Marshall, Ratto y Lange obtuvieron materiales laminados de Ce-TZP y Ce-TZP reforzada con alúmina<sup>85,86</sup>. En estos materiales se logró variar la forma de la zona de transformación de la circona parcialmente estabilizada con ceria y, de ese modo, aumentar la tenacidad del material de 5 a 17MPa m<sup>1/2</sup>. La variación se produce al insertar las láminas de Ce-TZP con alúmina (50/50 en volumen) en la matriz de Ce-TZP pura. En los materiales laminados se obtuvo un comportamiento de curva R durante el ensayo de fractura. La figura 1.21 muestra el esquema de la zona de transformación de la Ce-TZP monolítica y de la zona de transformación si se introduce una lámina de material con el 50% en volumen de alúmina. La variación en la forma de la zona de transformación hace que el reforzamiento aumente 3 veces aproximadamente. Cuando el sistema es multicapa, el comportamiento de la tenacidad es el que se muestra en la figura 1.22, en el cual, al avanzar la grieta, aumenta la tenacidad. Este comportamiento de curva R no se observa cuando la grieta avanza paralelamente a las capas, ya que la zona de transformación se ve poco influenciada por la presencia de las capas de material compuesto con alúmina.

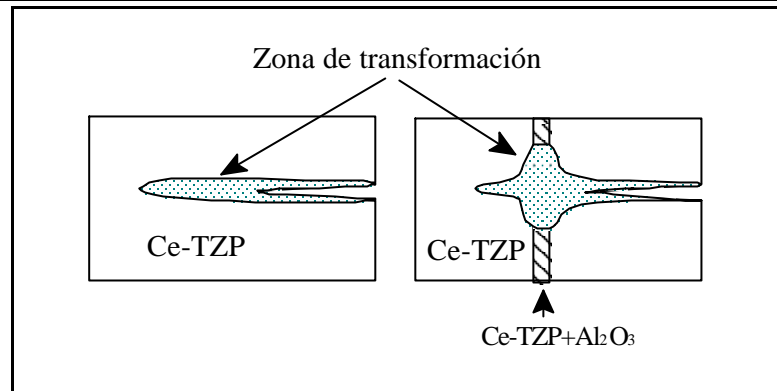


Figura 1.21 Esquema de la zona de transformación de la circona tetragonal a monoclinica en un material monolítico y en un laminado según Marshall y colaboradores.

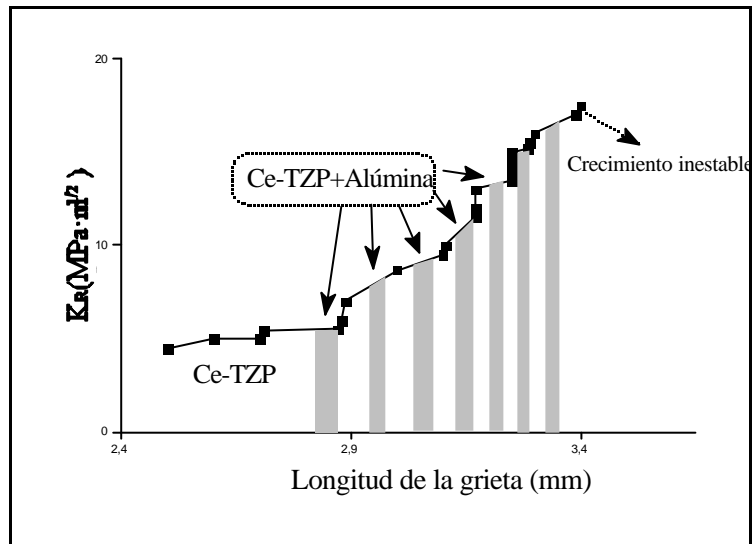


Figura 1.22 Curva de tenacidad con comportamiento de curva  $R$  para los materiales laminados descritos por Marshall.

En 1992 Sakar, Haung y Nicholson obtuvieron materiales microlaminados de alúmina y circona puras por medio de la técnica de deposición electroforética<sup>87</sup>. En este trabajo se presentaron los materiales multicapa de menor espesor de capa (2 $\mu$ m) descritos hasta la fecha y obtenidos por medio de una técnica de procesamiento cerámico. La técnica de procesamiento consiste en sumergir unos electrodos en una suspensión del polvo cerámico y aplicar una diferencia de potencial entre ellos.

---

Las partículas de polvo se depositan sobre uno de los electrodos, compactándose y dando lugar a la pieza cerámica en verde. Para cada capa se sumergieron los electrodos alternativamente en las suspensiones de circona y alúmina y se aplicó el campo eléctrico para obtener la pieza final (con 80 microláminas en algunos de los casos). Posteriores trabajos de los mismos autores han sido publicados, aunque no presentan datos mecánicos relevantes o suficientemente contrastados<sup>88</sup>. Para la obtención de los materiales laminados por esta técnica es necesario el control de los parámetros coloidales de la suspensión así como de los parámetros eléctricos en los electrodos. Han obtenido multicapas micrométricas de distintos materiales con números de capas elevados (100-250). En dichos trabajos se observa sin embargo la tendencia al reforzamiento por causa de la estructura laminar, aunque los reforzamientos no son tan significativos como en el caso de los materiales obtenidos por colaje en cinta o alguno de los métodos descritos anteriormente. Es de destacar que en los laminados obtenidos por esta técnica la separación entre unas capas y otras es muy definida (menor de  $1\mu\text{m}$ ) y no se aprecian delaminaciones. En los materiales obtenidos, principalmente laminados de alúmina y circona tetragonal, bien puros o en distintas proporciones, no se observan comportamientos del tipo de curva R en las gráficas de carga frente a desplazamiento, seguramente debido a la ausencia de interfases blandas que permitan la deflexión de las grietas.

---

### **1.3.3 MATERIALES CON FUNCIÓN GRADIENTE**

La selección de materiales para aplicaciones aeroespaciales, especialmente en misiles y aviones, es un tema al que en los últimos años se ha dado gran importancia. Ello es debido a que las elevadas temperaturas alcanzadas en los vuelos de alta velocidad necesitan de recubrimientos cerámicos que actúen como barreras térmicas en la estructura metálica. Las condiciones en las que tienen que trabajar estas barreras son drásticas, es decir, grandes variaciones de temperatura en periodos muy cortos de tiempo y por tanto, elevados gradientes de temperatura. Estos gradientes de temperatura generan tensiones entre la cubierta cerámica y la estructura metálica de la aeronave. Con objeto de mitigar estas tensiones residuales que degradan las propiedades mecánicas de los materiales que conforman las estructuras de las futuras aeronaves, y dado el previsto avance de las nuevas tecnologías, en 1984 la agencia espacial japonesa lanzó la idea de un nuevo tipo de materiales denominados **materiales con función gradiente** (FGM). Dichos materiales presentan un gradiente en composición de una cara a la otra. Este gradiente en composición hace que las propiedades también varíen de una cara a otra. La concentración se varía aumentando la fase dispersa de un material en el otro, que se considera matriz hasta el caso extremo en que, esta fase dispersa pase a convertirse en matriz por la otra cara. El concepto de composición variable fue revisado en 1992 por Hirai, ampliando el rango de los FGM a aquellos materiales en los que el cambio no sólo es composicional, sino también microestructural, es decir, cambia la microestructura de la fase dispersa y por ende las propiedades del material<sup>89</sup>. La figura 1.23 muestra el esquema de este tipo de materiales, así como la evolución de dos propiedades en el material.



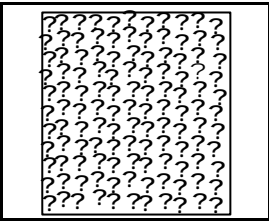
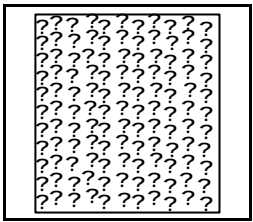
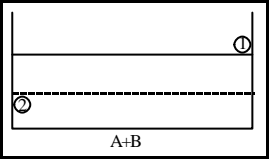
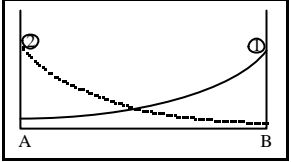
Tipo de material	Monolítico	Función Gradiente
<u>Estructura</u> Compuesto A?? Compuesto B??		
<u>Propiedad</u> Resistencia a la fractura (1) Conductividad térmica (2)		

Figura 1.23 Esquema de las tres combinaciones de que pueden dar dos compuestos (A y B) y del comportamiento de dos propiedades en cada uno de los materiales.

En 1987 dio comienzo en Japón, un proyecto a nivel nacional bajo el título "Investigación en la tecnología básica para el desarrollo de materiales con función gradiente para la relajación de tensiones térmicas"<sup>90</sup>. Las previsiones de trabajo para dichos materiales estiman, que la superficie en contacto con la zona caliente debe de soportar temperaturas superiores a los 1800°C, mientras que el gradiente de temperatura está sobre los 1000°C<sup>91</sup>. La idea de FGM, propuesta en 1984, se utilizó para preparar un FGM compuesto de una superficie refractaria en la zona de alta temperatura, y un metal tenaz con elevada conductividad térmica en la zona de baja temperatura, existiendo una variación gradual de la concentración de la fase cerámica en la metálica. En la estructura descrita, los coeficientes de

expansión térmica pueden ser ajustados controlando la composición de la zona intermedia, y de ese modo relajar las tensiones térmicas residuales.

Este tipo de materiales ha generado gran interés en la comunidad científica, ya que sus características los hacen no solamente aplicables con fines estructurales como barrera térmica, sino también en aplicaciones funcionales como sensores de gases, materiales piezoeléctricos<sup>92</sup>, pilas de combustible<sup>93</sup>, etc... En la actualidad, en Japón, se ha comenzado otro gran proyecto que intenta utilizar el concepto de FGM para el diseño de convertidores de energía en los cuales se pueden alcanzar altos rendimientos<sup>94</sup>. La figura 1.24 muestra el esquema del proceso que se sigue en el diseño de un material con aplicaciones y requerimientos concretos.

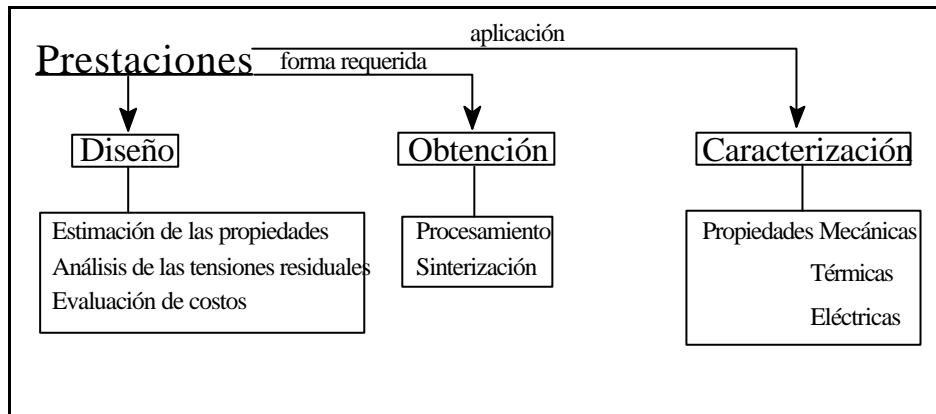


Figura 1.24 Esquema del diseño y obtención de un material para una aplicación.

Partiendo como base de las prestaciones requeridas, se diseña el material que se desea obtener con la selección de los compuestos más adecuados, así como de la estructura y microestructura adecuadas. Esta selección y la forma de la pieza

---

final son las que determinarán la ruta de procesamiento del polvo, de la obtención de la microestructura y el acabado requerido para la aplicación seleccionada. Cuando se obtiene el material final, se evalúan las propiedades que sean más importantes para dicha aplicación.

Las rutas de procesamiento utilizadas para la obtención de estos materiales han sido distintas en función de qué sistema se pretendiera estudiar. También los compuestos que forman los FGM han sido distintos, sobre todo cuando el rango de aplicaciones ha sido ampliado a otras que no son aeroespaciales, pero que si necesitan de la eliminación de tensiones residuales (como pueden ser las uniones metal cerámica en automóviles o las uniones cerámica-cerámica en las pilas de combustible).

Para la **obtención** de los materiales con función gradiente el mayor problema consiste en el control de sus espesores, así como en conseguir la composición gradiente en función de lo previsto en la etapa de diseño para así amortiguar las tensiones residuales y de este modo obtener piezas con elevada resistencia mecánica. También hay que conseguir que las uniones entre las zonas del material con distinta composición no degraden las propiedades por debilidad de las interfases.

Las técnicas pulvimetalúrgicas, en las cuales se conforma la pieza en verde con el gradiente deseado y posteriormente se sinteriza con o sin presión<sup>95</sup>, han sido las técnicas que hasta el momento ha dado los mejores resultados en la obtención de estos materiales. El método más simple de conformado de estos laminados es por prensado secuencial de las distintas

composiciones premezcladas<sup>96</sup>. De este modo se han obtenido FGM de Ni-  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC-AlN-Mo,  $\text{ZrO}_2$ -Acero, Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>97</sup>, etc... La figura 1.25 muestra el proceso de obtención de un material gradiente por medio de un prensado en caliente secuencial y los posteriores métodos de sinterización.

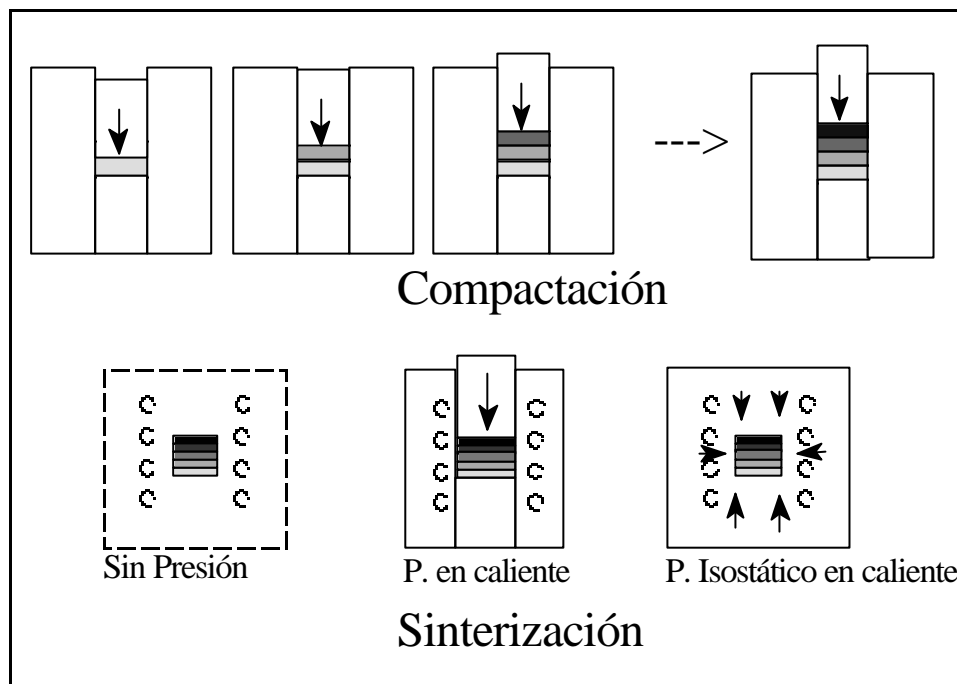


Figura 1.25 Esquema de los procesos utilizados en la fabricación de materiales con función gradiente por compactación de polvos.

Esta técnica tiene el inconveniente de que la fijación de las capas sobre sustratos son difíciles de realizar además de que el grosor de las capas es relativamente elevado (superior a 0.2 mm) frente al obtenido por otras técnicas.

Dentro de las técnicas pulvimetalúrgicas, también se han obtenido FGM por inmersión de un sustrato poroso en suspensiones de distinta composición asociado con prensado

---

isostático en frío<sup>98</sup>. La técnica de colaje de suspensiones ha permitido la obtención de materiales laminados con función gradiente tanto en el sistema metal-cerámica<sup>99</sup> como en sistemas cerámica-cerámica<sup>100</sup>. Por medio de esta técnica se permite el control del espesor y composición de cada capa lo que facilita el diseño de estos materiales<sup>101</sup>. Una característica de esta técnica es la gran definición que se obtiene en las interfases entre una capa y otra, lo que los hace potencialmente útiles en aplicaciones funcionales como guía de onda, etc... Sin embargo las técnicas de filtración coloidal y de presado de las mezclas ya preparadas presenta el inconveniente de que no se puede obtener espesores menores de 100-200µm adecuadamente controlados, además de que la estructura laminada genera tensiones en las interfases que, aunque amortiguadas, son mayores que en los mismos materiales en los que no existen interfases tan definidas. Por medio de las técnicas de procesamiento de suspensiones se han obtenido también materiales con función gradiente continua, es decir sin interfases definidas. Chu y colaboradores obtuvieron materiales de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W con función gradiente continua por medio de un proceso de filtración y sedimentación<sup>102</sup>. También se han obtenido materiales con función gradiente continua por medio de deposición de una suspensión pulverizada (spray deposition). En este sentido se preparan dos suspensiones de los materiales puros y se difuminan sobre un sustrato por dos difusores distintos de modo que cambiando la cantidad de suspensión que sale por cada difusor se varía la concentración en la pieza formada, creando la estructura gradiente<sup>96</sup>. Posteriormente Marple ha desarrollado un sistema de colaje sobre molde poroso para la obtención de materiales con función gradiente en continuo<sup>103</sup>. En este método se preparan las suspensiones independientes y se

---

mezclan en las distintas proporciones de un modo continuo antes de pasar por el molde donde se fijan y conforman la pieza en verde.

Se han desarrollado más métodos para la obtención de los FGM's, donde se intenta minimizar la zona de composición gradiente. Algunos de estos métodos son: deposición química en fase vapor (CVD), deposición física en fase vapor (PVD), infiltración química en fase vapor (CVI), laminación de capas delgadas, pulverización de plasma, síntesis autoprogramada a alta temperatura (SHS), difusión superplástica, etc... Gran parte de estas técnicas se encuentran descritas en los libros de comunicaciones de los distintos simposiums internacionales sobre materiales con función gradiente<sup>104,105,106</sup>. Algunos de estos métodos logran grandes controles en espesor y composición y generalmente evitan la generación de interfases entre las láminas. El mayor problema que presentan es su elevado coste.

#### **1.4 CERÁMICOS LAMINADOS: PROPIEDADES MECÁNICAS**

Tanto los materiales cerámicos como los metales se han considerado habitualmente materiales isótropos para su estudio a escala macroscópica. Por el contrario, los materiales laminados con o sin función gradiente deben de tratarse como materiales anisótropos a escala macroscópica y precisamente es su caracter anisótropo el que marcará su comportamiento estructural y funcional.

El hecho de que las propiedades mecánicas aumenten en los materiales laminados se debe a dos procesos fundamentales:

- 
- La generación de tensiones residuales en las capas debido a la diferencia de los coeficientes de expansión térmica de uno y otro material.
  - La presencia de interfases entre las capas que deflectan las grietas generadas en una lámina antes de que pueda alcanzar la otra capa. Dicha deflexión previene de la ruptura catastrófica del material.

Cada uno de estos fenómenos tiene un comportamiento distinto y se tratan de distinto modo.

#### **1.4.1 TENSIONES RESIDUALES**

La determinación de las tensiones residuales permite el análisis de la variación en las propiedades mecánicas en función del espesor, la secuencia de apilamiento y la composición de las capas. El efecto de estas tensiones y sus consecuencias está muy bien descrito y estudiado en la literatura para recubrimientos esmaltados en azulejos y otros tipos de recubrimientos<sup>107,108</sup>.

El caso más simple lo constituye el estudio de las tensiones residuales generadas por dos materiales es un sistema de dos componentes con distintos coeficientes de expansión térmica, considerando que los cuerpos a la temperatura de sinterización no tienen tensiones, debido a su plasticidad. Al enfriar, dependiendo de los coeficientes de expansión térmica, la contracción será distinta en uno u otro material, de modo que se generarán tensiones que podrán ser de tracción o de compresión. Si los materiales no estuvieran unidos, cada uno de ellos contraería de un modo distinto, y tras la sinterización tendrían una longitud distinta que vendrá dada por la fórmula:

---


$$l_f = l_0(1 + \alpha \Delta T)$$

Si los materiales se encuentran unidos, al final del enfriamiento ambos tienen la misma longitud. Como resultado, el que tenga mayor coeficiente de expansión estará sometido a tensión, mientras que el que tenga menor coeficiente de expansión se verá sometido a compresión. La figura 1.26 muestra un esquema del estado de tensiones durante el enfriamiento para dos materiales unidos durante la sinterización.

Durante el proceso de enfriamiento y cuando los materiales están unidos y permanecen planos, se pueden dar una serie de fenómenos que degradan el material:

- Si la interfase que une los materiales es débil, no puede soportar el estado de tensión/compresión y los materiales se separan (deslaminación).
- Si la resistencia del material a compresión es menor que la de la tensión generada, el material se desconcha.
- Si la resistencia del material que actúa a tracción es menor que la tensión generada, se producen grietas en dicho material aunque sin desprendimiento.



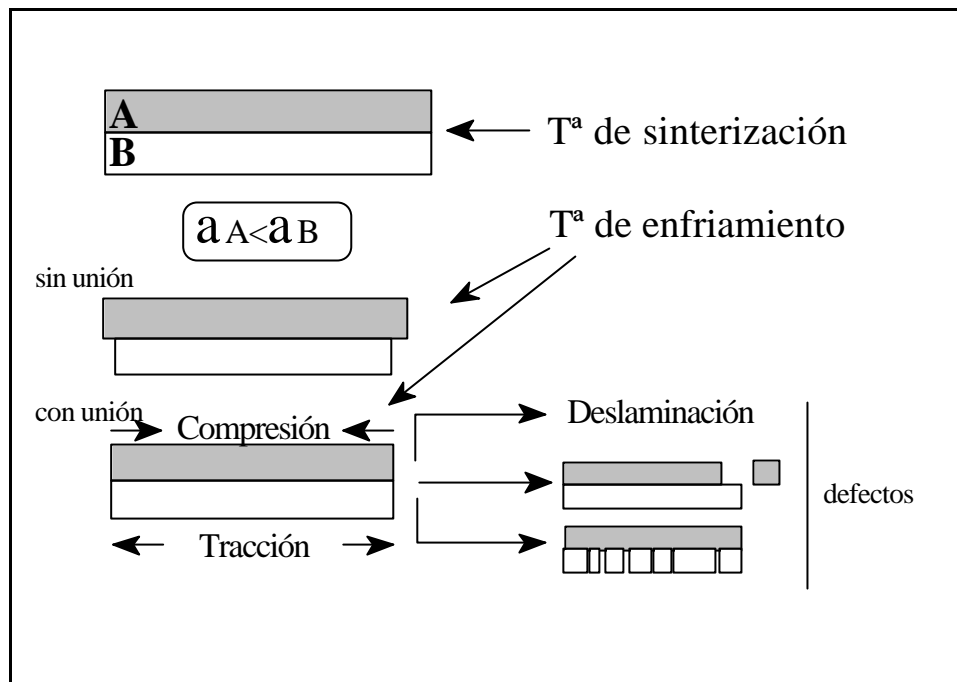


Figura 1.26 Esquema de las tensiones generadas durante el enfriamiento en un sistema formado por dos materiales A y B, donde el coeficiente de expansión térmica de A es menor que el de B, y de los defectos que pueden aparecer al ser mayor las tensiones que la resistencia de los materiales o de la interfase.

Las tensiones generadas se ven afectadas por múltiples factores, como son los coeficientes de expansión térmica, espesor de capas, módulo de Young de los materiales, presencia de defectos, velocidad de enfriamiento, transformaciones polimórficas, etc... En algunos materiales (especialmente en aquellos con presencia de fases vítreas) las tensiones residuales se pueden eliminar por medio de recocidos a temperatura inferior a la de sinterización en los que la plasticidad de los materiales reduce las tensiones.

### 1.4.1.1 Evaluación de las tensiones residuales

Durante el enfriamiento, la deformación debida a las diferencia en los coeficientes de expansión térmica se acomoda en los sistemas debido a su plasticidad. Cuando la temperatura disminuye por debajo de un cierto valor crítico, temperatura de unión<sup>109</sup>, las diferentes capas están unidas y comienzan a aparecer tensiones internas. Para los compuestos laminados A/B/A/B/...../A con empaquetamiento simétrico, el estado de tensiones perpendiculares al plano de laminados es 0, es decir el tensor  $s_{33}=0$ . En este tipo de configuraciones el sistema además es simétrico respecto a las direcciones 1 y 2, por lo que estos ejes son equivalentes (sistema romboédrico), luego  $s_{11}=s_{22}$  y  $e_{11}=e_{22}$ . Tras la sinterización, la deformación total de una capa del laminado es la suma de la componente elástica y de la térmica, de modo que

$$e_{11}^A = \frac{1}{E_A} s_{11}^A + \alpha_A \Delta T \quad \text{constante}$$

donde  $\Delta T$  es la diferencia entre la temperatura de unión y la temperatura a la que se consideran las tensiones.

Si las capas están unidas y son rígidas, esta deformación constante es la misma en todas, bien sean A o B. Al tener que ser el balance de fuerzas internas igual a cero, para un sistema simétrico de  $2n+1$  capas alternativas A y B tenemos que:

$$(n+1)s_{11}^A d_A - ns_{11}^B d_B = 0$$

Como consecuencia de las dos ecuaciones anteriores y teniendo en cuenta que la deformación de los dos sistemas ha de

ser la misma al estar unidos se obtiene que las tensiones a las que se ven sometidas cada una de las láminas son:

$$s_{11}^A = \frac{n E_A E_B d_B (\alpha_B - \alpha_A) T}{n E_B d_B + (n-1) E_A d_A}$$

$$s_{11}^B = \frac{(n-1) E_A E_B d_A (\alpha_B - \alpha_A) T}{n E_B d_B + (n-1) E_A d_A}$$

La magnitud de las tensiones residuales es una función de la diferencia de los coeficientes de expansión térmica y del espesor relativo de las capas. Habitualmente se diseñan los materiales de modo que las capas exteriores estén sometidas a compresión, y así en los ensayos a flexión se opongan a la tensión aplicada en la cara a tracción. En los ensayos a tracción, según este análisis, el reforzamiento debido a la compresión en unas capas se ve anulado por la tensión a la que se ve sometidas las otras. Este resultado es consistente con los datos ofrecidos por Virkar<sup>110</sup>. Utilizando este desarrollo, Chartier y colaboradores han evaluado las tensiones residuales en los sistemas de alúmina y alúmina con circona, obteniendo que las mayores tensiones residuales se obtienen para materiales multicapa de alúmina con 10 y 5% en volumen de circona. En estos materiales experimentalmente se ha observado la mayor resistencia a la flexión.

Las tensiones residuales se pueden medir por varios métodos, de los cuales la indentación Vickers tal vez sea el más utilizado, debido a su simplicidad. Esta técnica se basa en el hecho de que la longitud de las grietas se ve influenciada por las tensiones residuales. En la figura 1.27 se muestra el comportamiento de

las grietas generadas por medio de una indentación tipo Vicker en las secciones perpendiculares al plano de las capas.

Las tensiones residuales en materiales laminados con función gradiente han sido objeto de estudio por Itoh y Kashiwaya<sup>111</sup>. Dichos autores han distinguido tres tipos de materiales con función gradiente: (a) material con función gradiente de una superficie a la opuesta; (b) recubrimiento con función gradiente y (c) unión de dos materiales distintos por con función gradiente. Cada uno de estos sistemas necesitan tratamientos distintos al analizar las tensiones residuales, ya que las condiciones de contorno del FGM varían en cada caso.

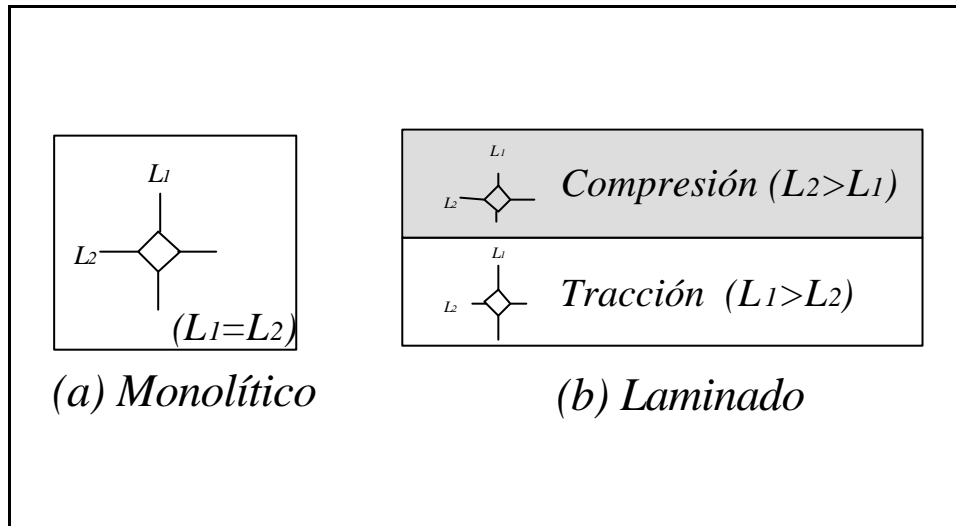
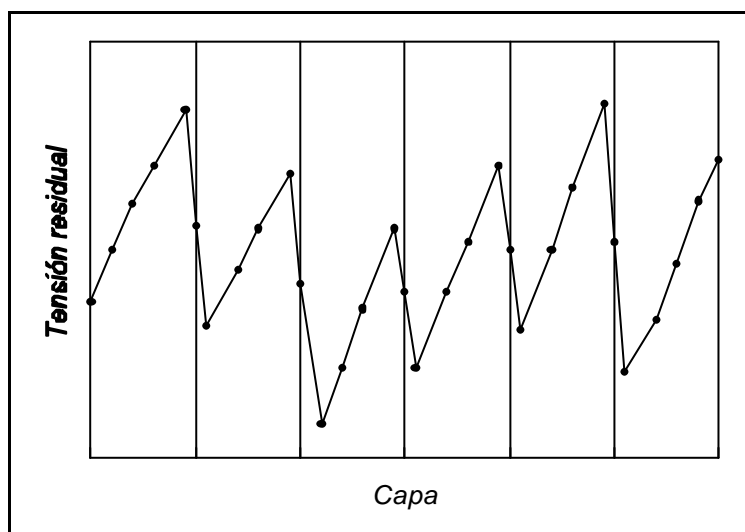


Figura 1.27 Representación del comportamiento de una grieta en (a) un material monolítico y (b) un material laminado con tensiones residuales.

El método más utilizado, para calcular las que se generan en los casos espuestos, es el analisis por el método de elementos finitos. Utilizando este método, en 1993, Nagaro y Wakai<sup>112</sup> evaluaron las tensiones residuales en un material laminado con función gradiente de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  obtenido por deformación plástica. En este trabajo se evaluaron por una partes las tensiones residuales internas en el material y por otra se estimó

su comportamiento mecánico anisotrópico durante el ensayo de fractura por ambas caras. Ya se el material ensayado a tensión o a compresión por la cara de la alúmina, existe reforzamiento frente a los materiales monolíticos. También se observó que la distribución de las tensiones era del tipo de diente de sierra como se muestra en la figura 1.28. El reforzamiento que se obtenía debido a las tensiones residuales era de 1,04 cuando el ensayo se realizaba sometiendo la capa de alúmina a tensión y de 1,79 cuando se ensayaba sobre la capa de circonia. Sin embargo no se han evaluado por este método hasta ahora las tensiones residuales en materiales laminados con función gradiente obtenidos por colaje secuencial de suspensiones y sinterizado sin aplicación de presión.



*Figura 1.28 Distribución de tensiones residuales obtenida por Nagano y Wakai utilizando FEM en un material laminado con función gradiente.*

Las tensiones residuales se han evaluado en los materiales con función gradiente utilizando el método de indentación Vickers. Así, para un material con función gradiente de mullita y alúmina

---

con seis capas, se pudo observar que la alúmina se encuentra a compresión mientras que la mullita está a tracción<sup>113</sup>.

Desde el punto de vista de los mecanismos de fractura, el hecho que más distingue a los FGM es su inhomogeneidad, no solo en sus características termomecánicas, sino también en sus propiedades relacionadas con los comportamientos mecánicos. Dentro del material, las variaciones en la composición conducen a variaciones en diversas propiedades como son: la resistencia a la flexión, a la tracción, a la deformación bajo carga, fatiga, etc... Por ejemplo la tenacidad de un material con función gradiente es una función de la composición y por tanto de la longitud de la grieta. Consecuentemente el material presenta en un sentido una curva de aumento de la tenacidad con la distancia de la grieta, es decir presenta comportamientos de curva R<sup>114</sup>.

#### **1.4.2 ENSAYOS A FLEXIÓN**

Este es el ensayo generalmente más utilizado para medir la resistencia mecánica de los materiales laminados, aunque en la literatura también viene indicado el uso de la resistencia a la tracción. Los datos que proporciona cada uno de estos ensayos son distintos, como consecuencia de la naturaleza anisótropa de dichos materiales. En particular la resistencia mecánica que se obtiene cuando se ensaya un material laminado a flexión es superior que la obtenida cuando el ensayo se realiza a tracción. Esto es debido a que en los ensayos a tensión todas las capas son sometidas a la misma fuerza de tracción, mientras que en los ensayos a flexión se generan gradientes de tensiones en las capas, de modo que es necesario el estudio de los fenómenos que ocurren en ambos casos. Desde el punto de vista mecánico, los

---

materiales laminados se pueden clasificar en tres grupos. Esta clasificación atiende a las propiedades de las interfases existentes entre las distintas capas<sup>115</sup>:

- Las capas están fuertemente unidas entre si. El sistema se comporta esencialmente como un monolítico, y las grietas en una capa se propagan sin interferencias hacia capas adyacentes.
- El segundo tipo son los materiales en los que una capa desliza sobre otra anterior a la generación de la grieta. Esto ocurre cuando la resistencia al deslizamiento de la interfase es baja.
- El tercer tipo de comportamiento es aquel en el cual la interfase es suficientemente fuerte como para evitar el deslizamiento, pero también lo suficientemente débil como para permitir la deflexión de la grieta.

El modelo más ampliamente estudiado desde el punto de vista teórico es este último<sup>116, 117</sup>, que se ha comparado con sistemas formados por capas de SiC y grafito. El grafito en estos casos es el que actúa como interfase encargada de la deflexión de las láminas. El estudio de las propiedades mecánicas a flexión, también se ha realizado en otros tipos de materiales, bien puramente cerámicos, como Mullita-Alúmina<sup>77, 78</sup>, bien en materiales mezcla de cerámicos y vidrio o cerámicos y polímeros o resinas<sup>76</sup>.

El modelo teórico de fractura de materiales frágiles propuesto por Folksom, Zok y Lange<sup>115</sup>, fija como condición que cada interfase defleca la grieta y que la tensión en las capas una vez

---

rotas es nula, es decir, no existe resistencia de la interfase a la propagación de la grieta. Esta asunción es también la adoptada en el modelo de fractura de Phillips y colaboradores<sup>116, 117</sup>



**Capitulo 2**  
**EXPERIMENTAL**



## **2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS DE PARTIDA**

La caracterización de los polvos de partida se ha llevado a cabo mediante las siguientes determinaciones:

### **2.1.1 DENSIDAD**

La densidad se midió por medio de un multipicnómetro Quantachrome. El método determina el volumen de una cantidad de polvo de masa conocida, por medida de la diferencia de presión cuando a una cantidad de He a una presión  $P_1$ , se le permite fluir desde un volumen de referencia conocido a la célula de medida que contiene el polvo, cuyo volumen se quiere determinar. Al final del proceso se obtiene una segunda presión  $P_2$ . Aplicando la ecuación de los gases perfectos se obtiene la fórmula:

$$V_p = V_c \left[ \frac{P_1}{P_2} - 1 \right] V_R$$

donde  $V_p$  es el volumen del polvo,  $V_R$  es el volumen de referencia,  $V_c$  es el volumen de la celda y  $P_1$  y  $P_2$  las presiones del gas en la célula de referencia y en el total del volumen respectivamente.

### **2.1.2 SUPERFICIE ESPECÍFICA**

La medida de la superficie específica de los polvos de partida se determinó por adsorción de  $N_2$  a la temperatura de  $N_2$  líquido sobre la superficie del polvo. Este método determina la cantidad de  $N_2$  adsorbido mediante método dinámico, consistente en la variación de conductividad térmica de una mezcla de He/ $N_2$  al producirse la adsorción/desorción del  $N_2$  sobre la muestra. La determinación del volumen se hace por medio de la aproximación de un punto a la teoría de BET<sup>118</sup> (Brunauer, Emmet, Teller). El error estimado según este método es del 7%. La calibración del

aparato se realiza mediante la inyección de un volumen conocido de  $N_2$  (1 ml). El aparato utilizado es un medidor de volumen Monosorb de la marca Quantachrome. Las muestras se degasificaron por medio de una corriente del gas durante 1 hora a  $180^\circ C$ . El volumen medido  $V_m$  se relaciona con la superficie específica  $S_s$  por medio de la expresión  $S_s = V_m S_o$ , siendo  $S_o$  la superficie ocupada por 1 ml de  $N_2$  a la temperatura de  $N_2$  líquido ( $S_o = 4,37 \text{ m}^2/\text{ml}$ ).

### **2.1.3 TAMAÑO DE PARTÍCULA**

Para medir el tamaño de partícula se utilizó un analizador Coulter LS 130 con un láser sólido de 750 nm y una lámpara de tungsteno-halógeno como fuente de luz polarizada. El medio de dispersión utilizado para medir el tamaño de partícula fue agua. El polvo cuyo tamaño de partícula se quiere medir se añade en suspensión acuosa en un módulo de fluido con agua, que se encarga de mantener el polvo en suspensión y de pasarla a través de la célula de medición.

La célula de medición utiliza dos principios para determinar el tamaño de partícula del polvo:

-Difracción de un haz de luz láser. Este método es válido para medir polvos con tamaños entre 0,5-800  $\mu\text{m}$ . La radiación láser pasa a través de la célula (de 3 mm de espesor) por la que fluye la suspensión acuosa. La luz, al incidir con la suspensión, difracta, y los ángulos de difracción son medidos por detectores. Dichos ángulos son función del tamaño de partícula del polvo en suspensión.

-Dispersión diferencial de la luz polarizada. Este método se

utiliza para medir tamaños de partícula comprendidos entre 0,1-0,5  $\mu\text{m}$ . Se utiliza un haz de luz polarizada obtenido con una lámpara de tungsteno-halógeno y un polarizador. Para partículas de tamaño cercano al de la longitud de onda de la luz, la diferencia entre la dispersión de la luz polarizada vertical y horizontalmente depende fuertemente de la relación entre el tamaño de partícula y la longitud de onda de la luz. Se utilizan 3 longitudes de onda distintas (450, 600 y 900 nm). La intensidad de la luz dispersada se mide con distintos detectores dependiendo de la polarización y la longitud de onda y se relaciona con el tamaño de partícula.

#### **2.1.4 ANÁLISIS TÉRMOGRAVIMÉTRICO**

El análisis termogravimétrico de los polvos de partida se realizó con un termoanalizador simultaneo NETZSCH STA 409 con controlador de temperatura NETZSCH TASC 414/2 en el que el proceso de calentamiento y pesada está controlado por un ordenador. El material de referencia es alúmina y los crisoles de trabajo y de referencia son de platino. El rango de temperatura fue de 30 a 1500°C y la velocidad de calentamiento de 10°C/min.

#### **2.1.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

Se utilizó un difractómetro SIEMENS 5000, que dispone de un generador KRISTALLOFLEX 710, utilizando la  $K_{\alpha}$  del Cu ( $\lambda=1,5418\text{\AA}$ ) con filtro de Ni en las siguientes condiciones: Intensidad 30 mA, Voltaje 50 Kv y velocidad de barrido 0,5°/min. Los espectros se registraron entre 15 y 75°, no siendo necesaria la eliminación de la  $K_{2\alpha}$  dado que en el análisis no fueron necesarios los picos que se encuentran a ángulos superiores a 60°. El difractograma recogido se procesó por medio de un ordenador.

## **2.2 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA Y COLAJE DE MATERIALES**

Como parte preliminar al proceso de colaje se procedió a la caracterización reológica de las suspensiones. Para dicha caracterización se utilizan dos indicadores de la estabilidad de las suspensiones, que son el potencial zeta y la viscosidad. Si bien el potencial zeta es una característica de los polvos de partida, tradicionalmente se incluye en los apartados de caracterización reológica ya que es un parámetro que define la estabilidad de las suspensiones en un líquido. El potencial zeta medido en materiales puros es un dato fiable, sin embargo los datos obtenidos para materiales compuestos no son indicativos de los fenómenos superficiales en suspensión.

La viscosidad es uno de los parámetros que influye directamente en la cinética del colaje. La medida de la viscosidad determina las condiciones en las que posteriormente se procederá al colaje de los materiales. Con los datos reológicos optimizados se preparan las suspensiones y se cuelan sobre los moldes de escayola. Tras el colaje de los materiales, estos se dejan secar en el molde hasta que es posible su extracción y posteriormente se secan para eliminar el líquido remanente en el interior del material.

### **2.2.1 POTENCIAL ZETA**

El potencial zeta se midió con un analizador de transferencia de masa marca Micromeritics en el que se puede ajustar tiempo e intensidad de corriente. El proceso se basa en la variación de masa dentro de una célula, que contiene el sistema a estudiar, por aplicación de una intensidad de corriente conocida. En la

figura 2.1 se muestra el esquema del sistema utilizado. Tanto el depósito como la célula se encuentran llenos de una suspensión acuosa con contenidos en sólidos del 25% en peso del polvo objeto de estudio. El conjunto de la cámara se mantiene en rotación durante la medida para mantener la homogeneidad del sistema. Tras mezclar el polvo y el agua con agitación de palas, la suspensión se sometió a un agitador de alta cizalla durante 3 minutos. El pH de la suspensión obtenida se varió con HCl o NH<sub>4</sub>OH. Tras añadir el ácido o la base se mantuvo la agitación mecánica durante un tiempo mínimo de 3 minutos con objeto de alcanzar el pH de equilibrio. Tras la estabilización, se llenaron la célula y la cámara con la suspensión y se procedió a la medida, aplicando una intensidad de corriente durante un tiempo determinado. En este proceso las partículas migran hacia la célula, aumentando la concentración en sólidos dentro de esta y variando el peso de la suspensión dentro de la célula. Una vez acabado el proceso, se retira la célula con la suspensión y se pesa.

En el procedimiento de análisis se consideran los siguientes parámetros:

- Fracción volumétrica de sólidos en la suspensión.
- Peso inicial de la célula llena.
- Medida de la resistencia de la suspensión.
- Control y medida de la corriente que pasa a través de la suspensión.
- Tiempo de aplicación de esa corriente
- Peso final de la célula llena.

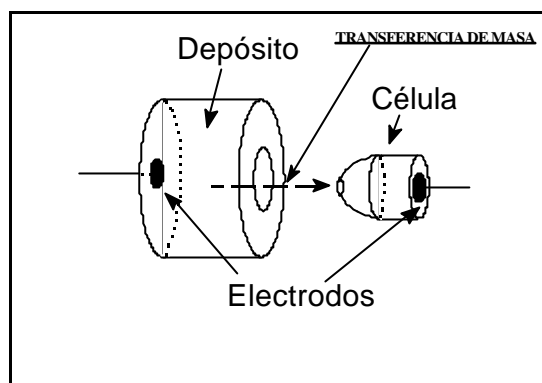


Figura 2.1 Esquema de la célula utilizada para medir el potencial zeta de los polvos de partida.

Con estos datos se calcula la movilidad electroforética ( $\mu_e$ ) por medio de la siguiente expresión:

$$\mu_e = \frac{K_c \Delta P}{R I t f (\rho_s - \rho_l)}$$

donde  $\Delta P$  es el cambio en peso de la célula,  $K_c$  es la constante de la célula (calibrado con una disolución patrón de KCl  $10^{-2}N$ ),  $R$  es la resistencia de la suspensión,  $I$  es la intensidad de corriente,  $t$  es el tiempo de aplicación de la corriente,  $f$  es la fracción volumétrica, y  $\rho_s$  y  $\rho_l$  la densidad del sólido y el líquido respectivamente.

Una vez conocida la movilidad electroforética, el potencial zeta ( $\zeta$ ) se calcula mediante la expresión:

$$\zeta = \frac{1,131 \cdot 10^6 \mu_e}{D}$$

donde  $\eta$  es la viscosidad del líquido y  $D$  es su constante



dieléctrica.

La ventaja de este método, frente a los nuevos métodos de medida de la velocidad de las partículas en suspensión, estriba en que la suspensión utiliza contenidos en sólidos mayores y por tanto se asemeja más a las condiciones reales en las que se realiza la operación de colaje.

### **2.2.2 PREPARACIÓN DE LAS SUSPENSIONES**

Las suspensiones se prepararon en agua destilada. El contenido en sólidos utilizado para el colaje de los materiales monolíticos, multicapa y con función gradiente fue del 70% en peso. También se realizaron pruebas con contenidos en sólidos mayores (75 y 80 % en peso) para la obtención de piezas de mayor grosor. El polvo se añadió sobre el líquido con agitación mecánica usando un agitador de palas. Si el agente de dispersión es el pH, el ácido se añadía a la vez que el polvo hasta alcanzar el pH deseado. Cuando se utilizó Dolapix CE-64 como dispersante, se disolvió en el líquido antes de añadir el polvo. Tras la agitación y la molienda el pH se ajustó de nuevo. Las suspensiones se molieron en molino de alúmina con bolas del mismo material.

### **2.2.3 VISCOSIDAD**

Para la medida de la viscosidad se utilizó un viscosímetro rotacional de cilindros concéntricos marca Haake, modelo Rotovisco RV20, conectado y controlado por un ordenador. Este sistema de medida es del tipo Searle en el que el gradiente de velocidad se logra por medio de dos cilindros, uno exterior, en reposo, y otro interior rotatorio que gira con un número de revoluciones fijo o variable (figura 2.2).

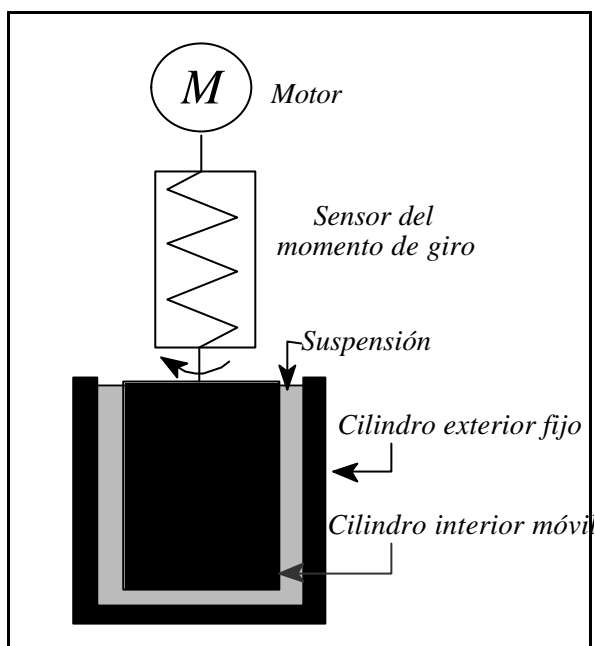


Figura 2.2 Esquema de un viscosímetro de cilindros concéntricos del tipo Searle

El giro del cilindro interior provoca el flujo del líquido que se encuentra en la ranura anular que forman los dos cilindros. La resistencia del líquido cizallado es proporcional al momento de giro dependiente de la viscosidad. Entre el motor de accionamiento y el eje del cilindro interior está colocado un elemento de medición del momento de giro.

Todas las medidas se termostataron a 25°C. El sistema de medida utilizado fue el MV1, que consta de un vaso fijo con diámetro interno de 41,85 mm y un rotor giratorio de diámetro 40,11 mm. El gradiente de velocidad en todos los casos fue de 0 a 1000 s<sup>-1</sup> en 2 minutos, manteniendo a 1000 s<sup>-1</sup> durante 1 minuto y bajada de 0 a 1000 s<sup>-1</sup> en 2 minutos. La cantidad mínima de suspensión necesaria para la medida es de 50 ml.

---

La medida se realiza de un modo automático y por medio de un programa se representa el esfuerzo de cizalladura ( $t$ ), en mPa, frente al gradiente de velocidad ( $D$ ), en  $s^{-1}$ . Este tipo de gráficas se denomina curvas de fluidez. El dato de la viscosidad aparente ( $\eta$ ), dado en mPa·s, se calcula al dividir el esfuerzo de cizalladura entre el gradiente de velocidad.

#### **2.2.4 MOLDES**

Los moldes de escayola se prepararon utilizando escayola comercial de la casa Hebor S.A. tipo Alamo 70. La relación escayola/agua fue de 100/70 que ha sido descrita en la literatura como la más idónea para el colaje de suspensiones de óxidos cerámicos. El método de preparación de los moldes también ha sido descrito previamente en la literatura<sup>119</sup>. Para el colaje de las placas tanto monolíticas como multicapas, se diseñaron moldes de superficies planas con los laterales cubiertos por metacrilato, de modo que en estas superficies no se producía filtración y por tanto no se depositaba material (figura 2.3). Este molde se diseñó en dos piezas para facilitar la extracción de las dos placas obtenidas cada vez que se colaba.

#### **2.2.5 COLAJE DE LOS COMPACTOS MONOLÍTICOS**

Las suspensiones, obtenidas después de ser optimizados sus parámetros reológicos, se vertieron sobre los moldes de escayola cuidando no originar burbujas durante el llenado. Una vez alcanzado el espesor deseado se retiró el exceso de suspensión. En el caso de piezas macizas, se llenó la cavidad del molde procediendo al relleno a medida que progresaba la filtración, con objeto de evitar meniscos y cavidades en el interior de la pieza. Antes de reutilizar la suspensión en exceso, ésta se mantuvo un mínimo de 10 minutos con agitación de palas a baja velocidad con

objeto de eliminar las burbujas y redispersar la suspensión.

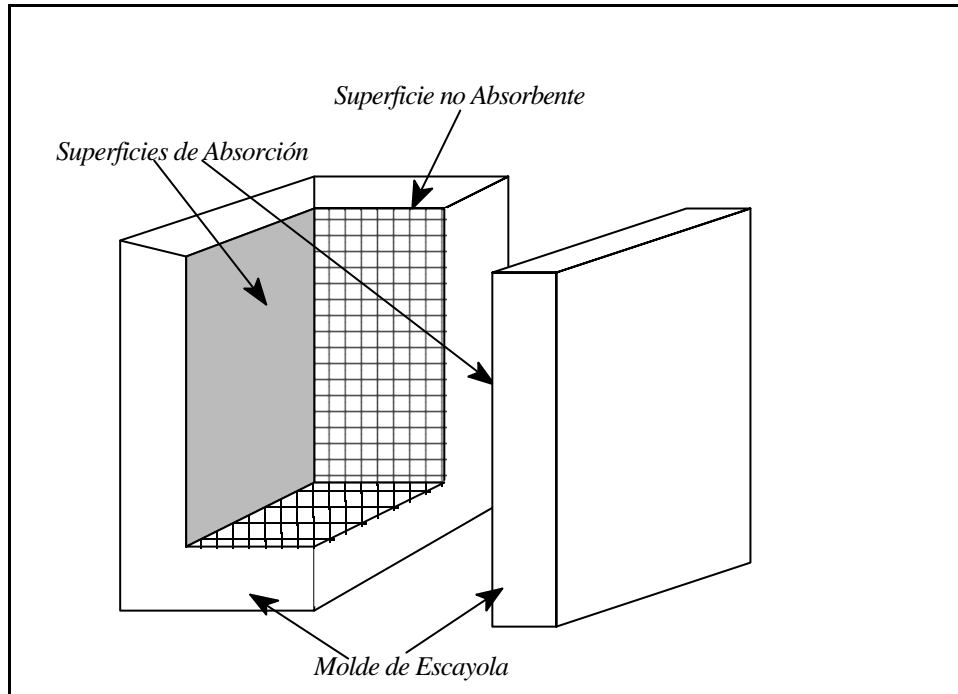


Figura 2.3 Esquema de los moldes empleados para la obtención de placas por medio del colaje secuencial de suspensiones.

### **2.2.6 MEDIDA DEL ESPESOR DE PARED**

La velocidad de formación de pared se determinó colando en moldes de tamaño menor que los que se utilizaron para el colaje de placas. Se siguieron los siguientes pasos:

- 1- La suspensión estable se volcó sobre las paredes del molde hasta su llenado completo.
- 2- Cuando la suspensión alcanzó la parte superior del molde, se comenzó a medir el tiempo con un cronómetro.
- 3- Transcurrido el tiempo deseado se vació el molde y la suspensión se mantuvo con agitación para su posible reutilización.

- 4- La pieza colada se dejó secar en el molde hasta su extracción. Tras la extracción se secó durante un mínimo de 3 días en condiciones ambientales.
- 5- Se rompió la muestra obtenida en verde y se midió el espesor de la capa con un calibre.

El crecimiento de espesor de pared es función de la raíz cuadrada del tiempo. Con objeto de facilitar el ajuste por mínimos cuadrados se representó el espesor al cuadrado frente al tiempo, de modo que se obtuvo una recta, cuya pendiente está relacionada directamente con la velocidad de formación de pared.

### **2.2.7 COLAJE DE LOS COMPACTOS LAMINADOS**

El colaje de los materiales laminados se realizó por medio del colaje secuencial de las distintas suspensiones cerámicas controlando en cada caso el tiempo de colaje. Una vez que se había establecido la curva de crecimiento de pared de las suspensiones se calcularon los tiempos de colaje para cada uno de los materiales. Se calculó el tiempo de colaje requerido, utilizando en todos los casos la curva de crecimiento de pared de la primera suspensión utilizada. El proceso consiste en colar una capa inicial de material; una vez vaciado el molde se cuele otra suspensión, de modo que la nueva capa se forme sobre la ya colada. Se repite el proceso tantas veces como sea necesario de modo que, controlando los tiempos de colaje, se controla el espesor de las capas en el material. Este control de composición, espesores y distribución de las capas, permite diseñar la microarquitectura del material laminado. La figura 2.4 muestra un esquema del proceso anteriormente descrito.

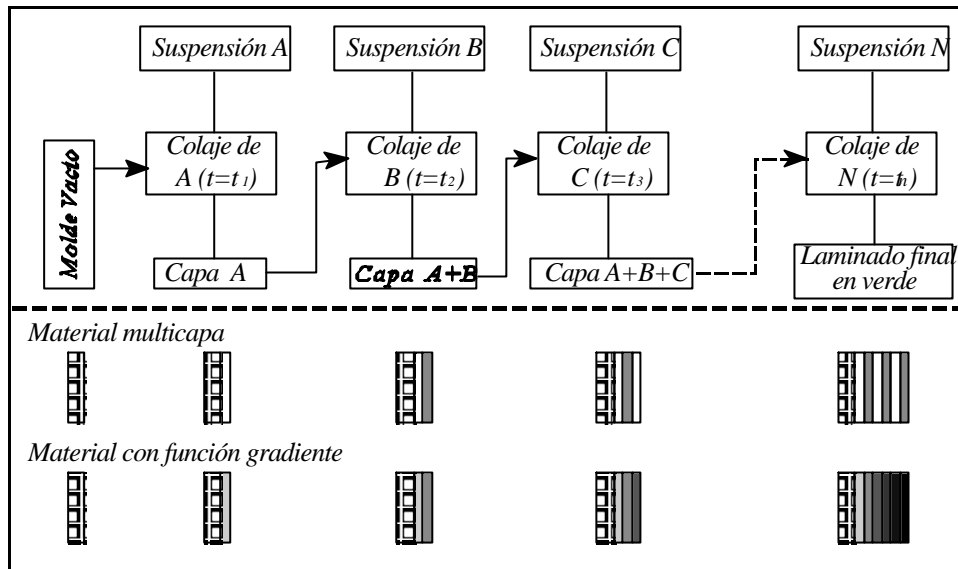


Figura 2.4 Esquema del proceso del colaje secuencial de suspensiones.

## 2.3 SINTERIZACIÓN

La curva de sinterización más apropiada para cada material laminado se estableció teniendo en cuenta los datos obtenidos por dilatometría (sinterización dinámica), tanto en los compuestos monolíticos como laminados.

### 2.3.1 MEDIDA DE LA DENSIDAD

Las densidades se determinaron por inmersión en mercurio y en agua para las muestras en verde y sinterizadas respectivamente. Para los materiales compuestos, la densidad teórica se calculó por medio de la ley de la mezclas. Para los laminados la densidad teórica se calculó aplicando la siguiente fórmula:

$$\rho_t = \frac{\sum X_i \cdot \rho_i}{X_t}$$

donde  $X_i$  es el espesor de la capa "i",  $\rho_i$  es la densidad de la capa

"i" y  $X_t$  es el espesor total de la muestra.

### **2.3.2 HORNOS**

Con el fin de permitir la manipulación de los materiales colados se procedió a la presinterización de las muestras utilizándose un horno de baja temperatura. Las dimensiones de la cámara son de 25 x 25 x 25 cm, el aislamiento es cerámico y la temperatura máxima de funcionamiento de 1400°C. Los elementos calefactores son 9 resistencias de hilo de FeCrAl bobinados sobre tubos cerámicos y dispuestas en las paredes laterales y el suelo. La temperatura está controlada por un programador Eurotherm 902P y el termopar es de Pt-Pt/Rh. Dado que la inercia térmica de este tipo de hornos es alta, las muestras se cubrieron con crisoles de alúmina para evitar calentamientos bruscos.

Las sinterizaciones en aire y a temperaturas inferiores a 1600°C se realizaron en un horno de cámara de sección rectangular con resistencia de MoSi<sub>2</sub> (Superkanthal). Este horno posee un recubrimiento refractario de fibra de circona que forma una cámara de 20 x 15 x 15 cm. Los ocho elementos calefactores se hayan junto a las paredes de la cámara y en la pared posterior se haya el termopar de Pt-Pt/Rh. El horno está controlado por un programador Eurotherm. En este horno también se realizaron los ataques térmicos.

Para las sinterizaciones a alto vacío se utilizó un horno Breu con resistencias planas de W conectado a una bomba difusora de alto vacío. Este horno permite alcanzar temperaturas superiores a 2000°C y vacío de  $2 \times 10^{-6}$  torr. La cámara es tubular de 15 cm de diámetro y 25 cm de profundidad. Los elementos calefactores delimitan la cavidad de la cámara. Las placas, antes de ser

---

introducidas en la cámara de sinterización de este horno, fueron cortadas en cuadrados de 60 x 60 mm y debastadas, para obtener superficies plano-paralelas. En cada sinterización se colocaron varias placas separadas entre si por láminas de W y placas de alúmina presinterizadas. Sobre todas las placas se colocaron pesos de W, para evitar que las placas se curvaran. La presión que soportaron las placas estuvo comprendida entre 20 y 50 Pa.

### **2.3.3 ESTUDIO DINÁMICO**

Para realizar los estudios dinámicos de sinterización se ha empleado un equipo Adamel-Lhomargy modelo DI-24, con palpador y soporte de alúmina (hasta 1500°C). La contracción o dilatación se registra mediante un captador lineal de desplazamiento inductivo (LVDT); la señal que este envía junto con la del termopar del horno (Pt-Pt/Rh) se registran con un ordenador tipo PC.

La dilatometría nos da información respecto al proceso de sinterización a velocidad de calentamiento constante, a través de la variación de la contracción frente a la temperatura. Las medidas de contracción se realizaron con probetas en forma de barras cilíndricas de dimensiones aproximadas de 6 mm de diámetro y entre 7-10 mm de longitud con caras plano paralelas. La velocidad de calentamiento y enfriamiento elegida fue de 5°C/min y la temperatura final de los ensayos fue de 1500°C y 1550°C. El mismo equipo fue utilizado para la determinación de los coeficientes de expansión de las muestras sinterizadas.



---

## **2.4 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL**

### **2.4.1 PULIDO**

La observación de las muestras al microscopio requiere un tratamiento previo de pulido. El proceso seguido fue el siguiente:

a) Embutido de las muestras en una resina epoxy de fraguado a temperatura ambiente (Epofix Resin (EPOES) + Endurecedor Epofix (EPOAR)), la cual no presenta apenas retracción y adquiere una dureza apropiada que permite la manipulación de las muestras para el pulido.

b) Desbastado. Se realiza en primer lugar un desbastado grueso en un disco de diamante de 65  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano, utilizando agua como lubricante, seguido de un desbastado fino en un disco de diamante con 20  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano, quedando las muestras preparadas para el pulido propiamente dicho.

c) Pulido. Se llevó a cabo en tres etapas utilizando polvo de diamante de 6, 3 y 1  $\mu\text{m}$  respectivamente y usando como lubricante una mezcla comercial de alcohol y aceite. El tiempo mínimo de pulido es de una hora en cada etapa. Cuando las muestras presentaban dificultad en el pulido fino se utilizó pulido por vibración (Vibromet) con pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ .

### **2.4.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (M.E.B.)**

Se utilizó un microscopio electrónico digitalizado de la marca Zeiss modelo DSM-950, con un poder de resolución de 70 Å, que permite profundidades de campo del orden de 500 Å. El voltaje de aceleración fue de 20 KV.

Para poder observar los bordes de grano, las muestras pulidas se sometieron a un ataque térmico. La temperatura seleccionada para dicho ataque fue un 10% inferior a la temperatura de sinterización para aquellas muestras sinterizadas a 1550°C, o temperaturas inferiores, y de 1500°C para las muestras sinterizadas a 1700°C. El tiempo de tratamiento fue de 1 hora en todos los casos.

Las muestras fueron sometidas a un proceso de metalización, para hacerlas conductoras, mediante evaporación y deposición en vacío de una capa de oro de aproximadamente 100 Å sobre la superficie pulida y atacada.

#### **2.4.3 MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ REFLEJADA (M.O.L.R.)**

El equipo utilizado ha sido un microscopio óptico Carl-Zeiss modelo H-P1 que permite trabajar con luz polarizada, que tiene acoplada una cámara fotográfica y un equipo automático de video con una impresora de imágenes.

### **2.5 PROPIEDADES MECÁNICAS**

#### **2.5.1 PREPARACIÓN DE PROBETAS PARA ENSAYOS DE ROTURA A FLEXIÓN Y A TRACCIÓN**

Las placas, una vez sinterizadas, se desbastaron por ambas caras en una máquina rectificadora automática con piedra de carburo de silicio de 60 y 30 µm. Tras este proceso las caras quedaron plano-paralelas. El desbastado se controló con un microscopio óptico de modo que las caras no fueran biseladas. Para las muestras ensayadas a flexión el espesor final fue de 1,8 mm aproximadamente, mientras que para las probetas ensayadas a tracción el espesor no superó 1 mm. Las placas, una vez

desbastadas, se cortaron en probetas primáticas de 4 x 50 mm.

Por su parte las probetas cilíndricas se obtuvieron directamente colando en moldes de cavidad cilíndrica y sin posterior rectificado. Las probetas obtenidas se sinterizaron en las mismas condiciones que las otras probetas. El diámetro de las probetas cilíndricas fue de 5 mm aproximadamente.

### **2.5.2 ENSAYOS A FLEXIÓN**

La resistencia a la flexión se midió en una máquina universal de ensayos marca Instron, modelo 2511. La distancia entre apoyos fue de 20 y 40 mm dependiendo del tamaño de la muestra. La velocidad de desplazamiento de la máquina fue de 0,5 mm/min. El valor de  $s_f$  se calculó de acuerdo con la expresión:

$$s_f = \frac{3Q}{2} \cdot \frac{l}{a \cdot b^2}$$

donde  $Q$  es la carga de rotura,  $a$  es la anchura de la probeta,  $b$  es la altura y  $l$  la distancia entre apoyos. En el caso de probetas cilíndricas la fórmula utilizada fue:

$$s_f = \frac{8Ql}{\pi d^3}$$

donde  $d$  es el diámetro de la probeta.

### **2.5.3 ENSAYOS A TRACCIÓN\***

Mientras que en el ensayo a flexión en 3 puntos es solamente la línea inferior la sometida a la máxima tracción, en los ensayos a tracción, todo el material se encuentra sometido a la misma tensión de tracción. Esto hace que los valores de resistencia a la

fractura sean más bajos en los ensayos a tracción que en los ensayos a flexión.

Los ensayos a tracción se realizaron sobre probetas de 50 x 4 x 1 mm, con un sistema de fijación especialmente diseñado para evitar concentraciones de tensiones en las zonas de agarre<sup>120</sup> (figura 2.5).

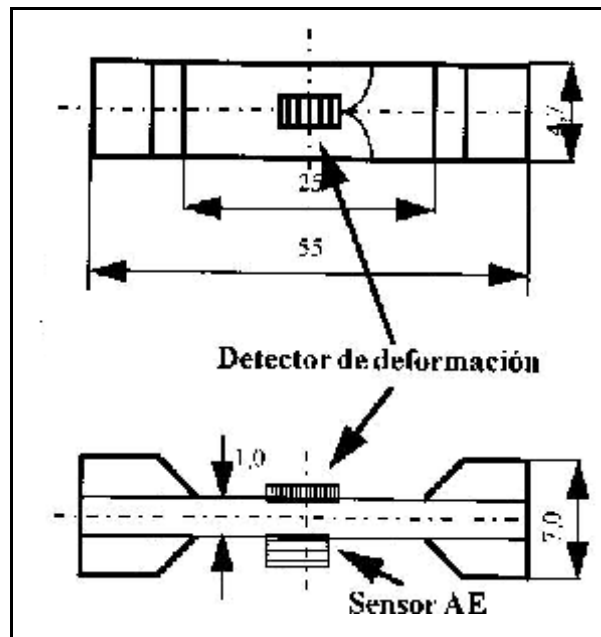
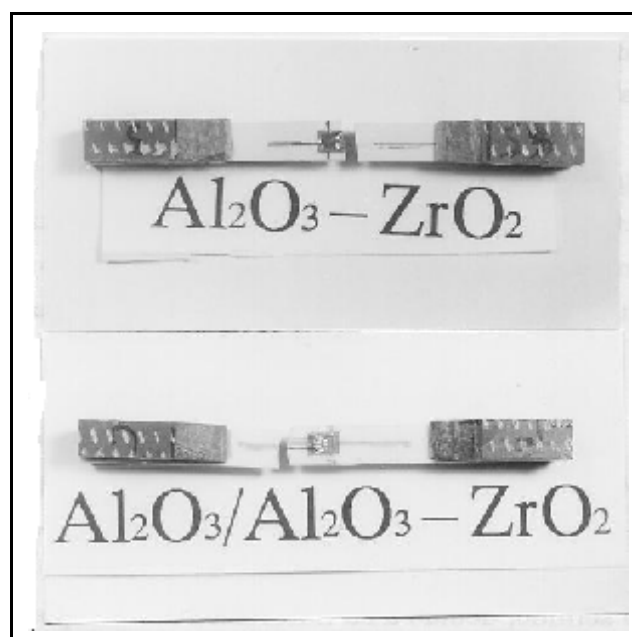


Figura 2.5 Esquema de las probetas utilizadas para la medida de las propiedades mecánicas a tracción tras el ensayo.

Se utilizó una máquina de ensayos Instron 4206. La carga fue aplicada hasta que la probetas fallaron, con una velocidad de la cabeza de 0,5 mm/min. Para este trabajo se diseñó una geometría especial, en la que las muestras se unieron a las mordazas de la máquina por medio de unas bandas intermedias unidas a las probetas por ambos lados. El material seleccionado para dichas bandas fue poliéster reforzado con fibra de vidrio, que es dúctil y blando si se compara con la alúmina. La distribución de las tensiones en la zona de sujeción se calculó por medio del método de elementos finitos para determinar la validez de la

geometría seleccionada<sup>121</sup>. En todas las muestras se montaron sensores de deformación en dos direcciones, paralela y transversal a la dirección de la carga. Estos sensores sirvieron para determinar el módulo de Young y el coeficiente de Poisson. La figura 2.6 muestra dos probetas tras el ensayo de fractura a tracción.



*Figura 2.6 Probetas tras el ensayo de fractura a tracción.*

Durante los ensayos de rotura de los materiales se registró también el espectro de emisión acústica. Este tipo de espectros, registran la emisión acústica que se genera cuando dentro del material se producen grietas. La representación de estos espectros se realiza en 3 ejes, donde se indica, amplitud de la señal, número de sucesos y tiempo.

#### **2.5.4 ENSAYOS FATIGA\***

Los ensayos de fatiga se realizaron con las probetas de dimensiones 55 x 4 x 1 mm. Se utilizaron fijaciones cilíndricas de la misma composición que las descritas en los ensayos de rotura a tracción. La longitud sometida a fatiga cíclica fue de 15 mm, La tensión máxima fue de 34 MPa y la frecuencia fue de 5 Hz. Se registró el número de ciclos hasta la ruptura total del material. Para aplicar el ciclo de tracción-relajación se utilizó una máquina de ensayos electrohidráulicos

#### **2.5.5 ENSAYOS DE INDENTACIÓN**

El factor de concentración de tensiones en un material ( $K_C$ ) se puede medir por varios métodos, siendo el método de entalla el que da un valor más fiable. Sin embargo, la preparación de las muestras para este ensayo es bastante complicada. Se han utilizado otras técnicas para medir la tenacidad. La más extendida es la de indentación, en la que por medio de la longitud de las grietas, generadas por un indentador prismático, se puede estimar el valor de la tenacidad. En el caso de los materiales laminados el cálculo de la tenacidad no tiene demasiado sentido, debido a su naturaleza anisotrópica.

El ensayo de indentación se utilizó para determinar el estado de tensiones residuales, así como para generar grietas que avanzaran a través de capas sometidas a diferentes estados de tensión.

Las indentaciones se realizaron con un durómetro LECO

---

\*Estos ensayos se han llevado a cabo en el Dept. of Mat. Sci. del Shonan Institute of Technology (Fuyisawa, Japón).

---

provisto de un objetivo que permite medir las distancias con un error de  $\pm 1\mu\text{m}$ . La cabeza del indentador es del tipo Vickers. Se utilizaron varias cargas y el tiempo de aplicación fue de 10 segundos. Las muestras a indentar se pulieron con diamante hasta  $1\mu\text{m}$  y, sin extraer de la resina, se cortaron para hacer las caras plano-paralelas.

#### **2.5.6 ANÁLISIS POR ELEMENTOS FINITOS\*\***

El análisis por elementos finitos se realizó por medio del programa ABACUS. La malla ué de 4000 nodos y suponiendo tensiones planas en el material.

---

\*\*El estudio por elementos finitos se ha realizado en el Dpto. de Ciencia de Materiales de la E.T.S.I. Caminos.

**Capitulo 3**  
**RESULTADOS**



### 3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS DE PARTIDA

Se han utilizado tres tipos de materiales de partida (las letras entre paréntesis indican la nomenclatura que se utiliza para nombrarlos):

- Alúmina (**A**), HPA 0,5 de la casa CONDEA (Alemania).
- Circona Tetragonal (**TZ**), TZ-3YS de la casa TOSOH (Japón). La denominación común de este material es Y-TZP (del inglés Ytria Tetragonal Zirconia Polycrystal).
- Circona Monoclínica (**MZ**), Dynazirkon F de la casa DYNAMIT NOBEL (Alemania).

La tabla 3.I muestra la composición química de los polvos utilizados (suministrada por los fabricantes):

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Condea, HPA 0.5)	Y-TZP (Tosoh, TZ-3YS)	ZrO <sub>2</sub> (Dynamit Nobel, Dynazirkon F)
Compuesto	% en peso		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,99	0,005	0,05
ZrO <sub>2</sub>	--	95,00	97,9
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	4,98	--
SiO <sub>2</sub>	0,002	0,002	0,05
Na <sub>2</sub> O	0,003	0,003	0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,001	0,004	0,05
CaO	--	--	0,1
HfO <sub>2</sub>	--	--	1,77

Tabla 3.I Composición química de los polvos de partida

La caracterización fisicoquímica de los polvos de partida se realizó utilizando las siguientes técnicas.:

- Densidad del polvo
- Superficie específica
- Análisis granulométrico
- Análisis térmico diferencial y termogravimétrico
- Difracción de rayos X
- Microscopía electrónica de barrido.
- Potencial Zeta en agua.

Los resultados obtenidos por cada una de estas técnicas se exponen a continuación.

a.- Densidad y superficie específica

La densidad se determinó por el método de diferencia de presiones entre un volumen de referencia y un volumen de polvo de peso conocido, mientras que la superficie específica obtenida por absorción en un punto. Los resultados obtenidos para los tres polvos de partida fueron:

Material	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y-TZP	m-ZrO <sub>2</sub>
Densidad (gr/cc)	3,88	5,81	5,11
Superficie Específica (m <sup>2</sup> /gr)	9,5	6,7	66,7

Tabla 3.II Densidad y superficie específica de los polvos de partida.

Tanto para la alúmina como para la circona tetragonal, el valor de la densidad medida se encuentra en el rango de la teórica, teniendo en cuenta el error experimental del aparato ( $\pm 5\%$ ). Para la circona monoclinica el valor experimental se encuentra por

---

debajo del teórico, como consecuencia de su elevada superficie específica.

Los valores de superficie específica de la alúmina y la circona tetragonal son normales para estos productos cerámicos y bastante coincidentes con los datos suministrados por los fabricantes. Sin embargo el polvo de circona monoclinica presenta una superficie específica muy elevada, presentando un valor mayor al que correspondería para su tamaño de partícula ( $2 \text{ m}^2/\text{g}$  suponiendo superficie esférica).

#### b.- Distribución de tamaños de partícula

La medida de distribución de tamaños de partícula se realizó para cada uno de los polvos de partida tal y como se recibieron (figura 3.1). Se aprecia que la alúmina y la circona tetragonal presentan gran cantidad de aglomerados en el rango de 10-100 $\mu\text{m}$ . Sin embargo la circona monoclinica presenta menos aglomerados en dicho rango. La presencia de estos aglomerados hace necesaria la molienda previa de los polvos.

Por otra parte, y dado que en el proceso de colaje la molienda de los polvos en suspensión no necesita de posteriores procesos de secado y tamizado, el estudio granulométrico se realizó directamente sobre las suspensiones estabilizadas para el colaje en distintos tiempos de molienda.

Tras 2 horas de molienda el número de aglomerados disminuye en todos los casos. A tiempos superiores se observa cómo la alúmina y la circona tetragonal en suspensión no presentan disminución en el tamaño de partícula. La circona monoclinica, por su parte, tras 16 horas de molienda presenta reagrupamiento

de las partículas en aglomerados que han sido justificados en la literatura como debidos a la formación de superficies reactivas durante la molienda<sup>122</sup>. La figura 3.2 muestra la distribución de tamaños de partícula de los polvos en suspensión tras dos horas de molienda. Los tamaños medios de partículas obtenidos son 0,3, 0,4 y 1,1  $\mu\text{m}$  para las muestras A, TZ y MZ respectivamente.

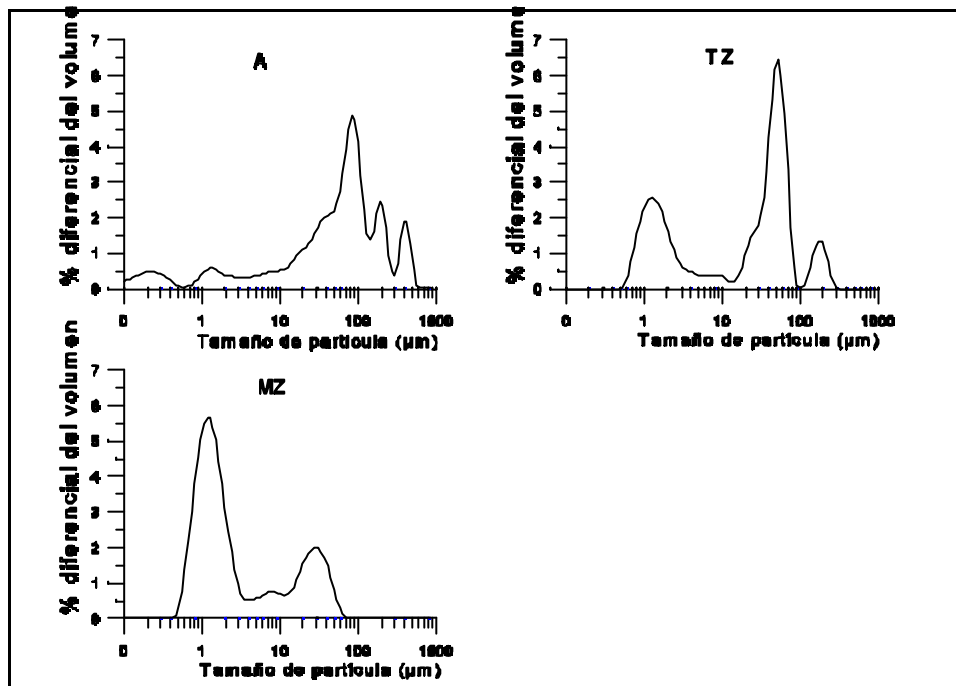


Figura 3.1 Distribución de tamaños de partícula en los tres polvos de partida tal y como fueron recibidos. (A)=  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (TZ)= Y-TZP; (MZ)= m- $\text{ZrO}_2$

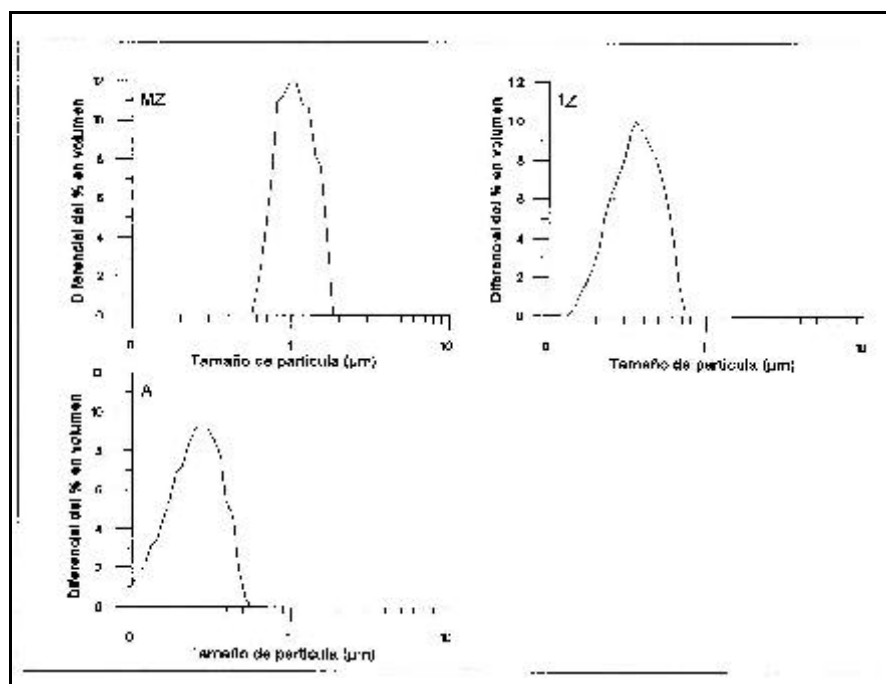


Figura 3.2 Distribución de tamaños de partícula de las suspensiones tras 2 horas de molienda.

#### c.- Análisis termogravimétrico

Todos los materiales presentaron pérdidas de peso en el rango de 25-100°C debidas a la pérdida de moléculas de agua adsorbidas en la superficie de los mismos. Para la alúmina y la circona tetragonal, la pérdida de peso total fue del 0,6%. En el caso de la circona monoclinica la pérdida fue del 4,5%, dato coherente con la mayor superficie específica de este producto. En ninguno de los tres materiales de partida se apreció pérdida de peso posterior debida a aditivos orgánicos o impurezas volátiles.

#### d.- Difracción de Rayos X

Los difractogramas de rayos X de la figura 3.3 corresponden a los polvos de partida utilizados. En el caso de la Y-TZP (TZ en la figura) la transformación a la fase tetragonal no es completa, presentando dos picos (111) y (11 $\bar{1}$ ) correspondientes a la circona

monoclínica. Esta transformación parcial es debida a la incorporación posterior de la ytria a la red de la circona en el proceso de fabricación. Aplicando la ecuación de Garvie<sup>123</sup>, se obtiene que la proporción de circona tetragonal en el polvo Y-TZP de partida es de 65%.

En el caso del polvo de circona monoclínica, esta es la única fase detectada. La anchura de los picos indica una pobre cristalinidad. La alúmina se presenta en su totalidad como alúmina.

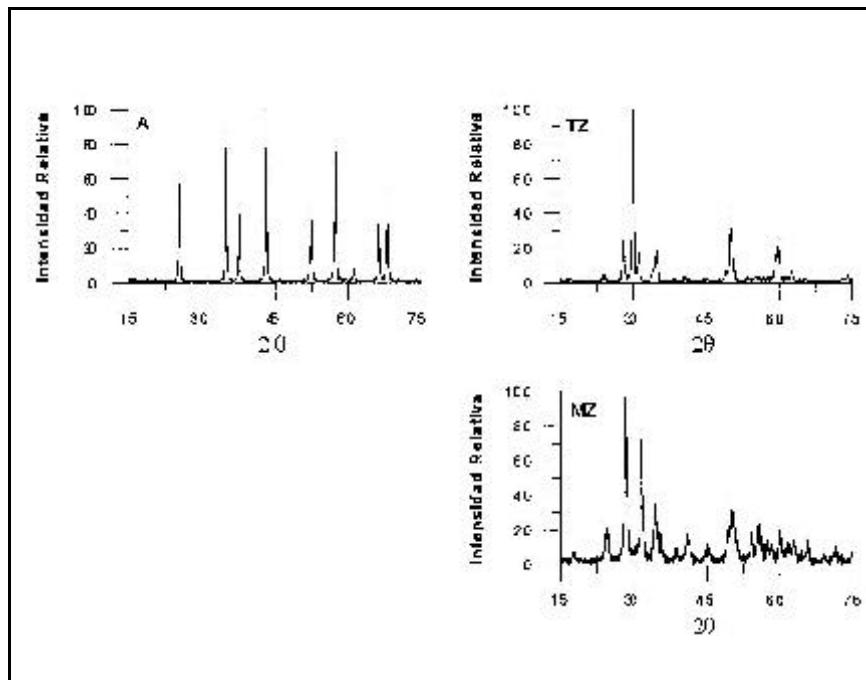


Figura 3.3 Difractogramas de Rayos X de los distintos polvos utilizados.

#### e.- Morfología

En las micrografías de microscopio electrónico de barrido

realizadas a los polvos se aprecia que tanto la alúmina como la circonita tetragonal presentan superficies definidas, lo que es claramente consistente con su alta cristalinidad (figuras 3.4 y 3.5). Por su parte la  $ZrO_2$  monoclinica (figura 3.6) presenta una elevada irregularidad superficial. Este dato junto con la anchura de los picos del correspondiente difractograma de rayos X, su baja densidad y su elevada superficie específica indica claramente que este polvo posee una baja cristalinidad.

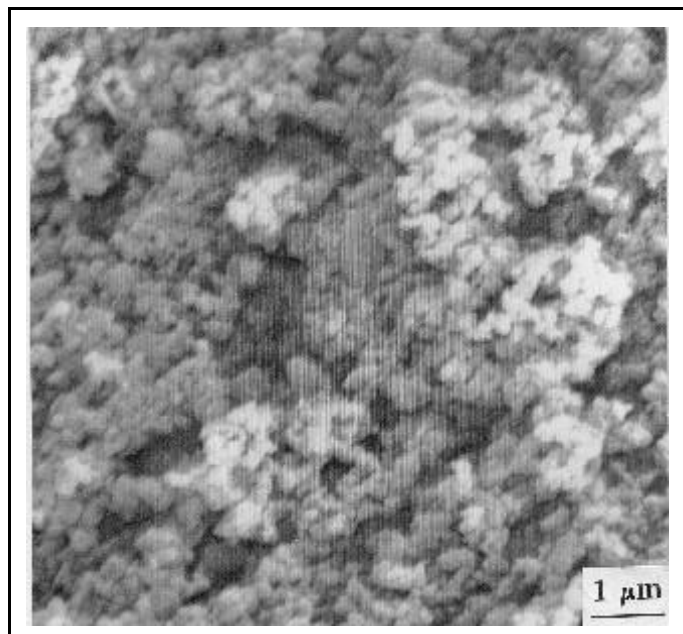
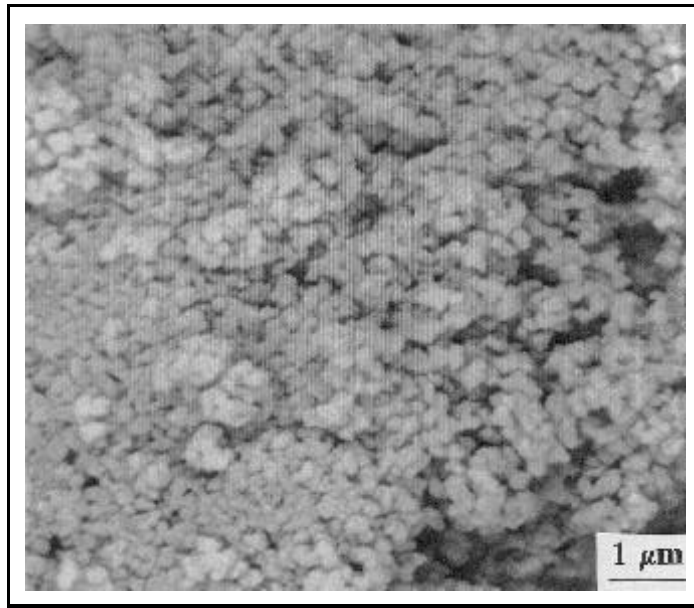
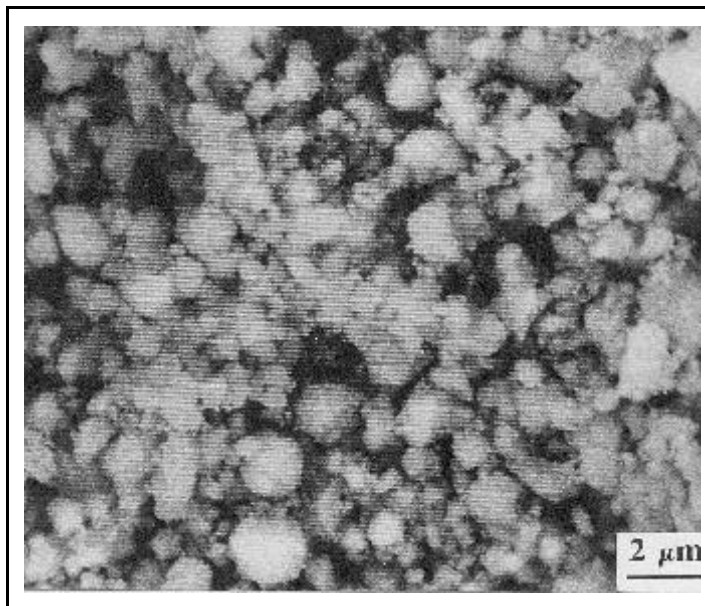


Figura 3.4. Micrografía MEB del polvo de  $Al_2O_3$



*Figura 3.5 Micrografía MEB del polvo de Y-TZP.*



*Figura 3.6 Micrografía MEB del polvo de circona monoclinica.*



#### f.- Potencial zeta en agua

Se estudió el potencial zeta a distintos valores de pH para dos de los polvos utilizados, debido a que esta técnica es una de las que más información da acerca del comportamiento superficial de los polvos cerámicos en suspensión. La figura 3.7 muestra las curvas de potencial zeta frente a pH para alúmina (!), circona monoclinica<sup>124</sup> (?) y circona tetragonal (?).

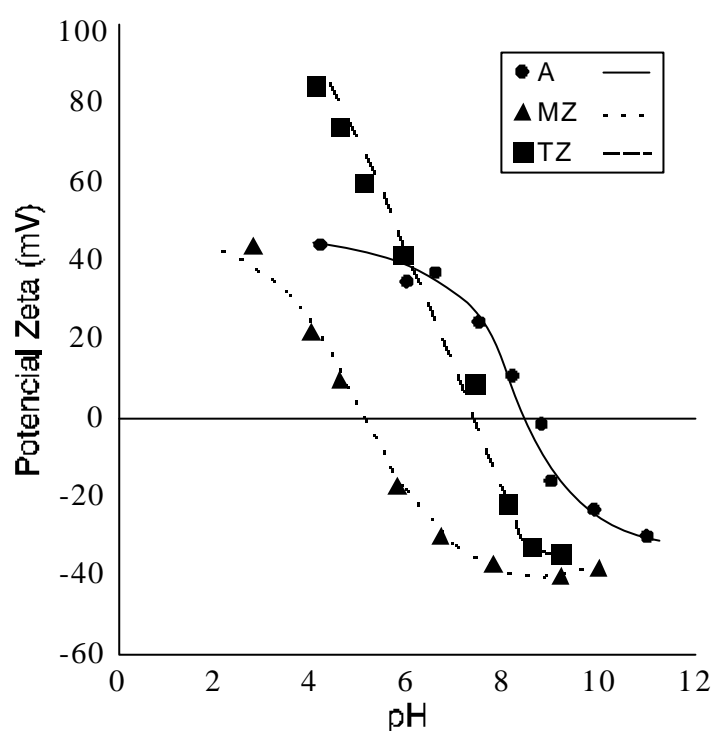


Figura 3.7 Potencial zeta frente a pH para los polvos de partida.

La alúmina tiene el punto isoeléctrico a un pH ? 9. Este valor es coincidente con los referidos en la bibliografía para otros polvos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  de similares características<sup>125,126</sup>. El potencial zeta de la alúmina alcanza un valor superior a 20 mV a valores de pH < 7,5. Este valor de potencial suele tomarse por la mayoría de los

autores como el mínimo para que las suspensiones sean estables<sup>127</sup>. A pH básico el valor absoluto del potencial zeta también es superior a 20 mV a pH > 9,5.

Para la circona monoclinica el punto isoeléctrico se halla a pH entre 5 y 6. Este valor es ligeramente inferior a los referidos en la bibliografía<sup>128,129</sup>. La tendencia de la curva es también la típica para polvos oxídicos. A pH<4 se alcanza un potencial superior a 20mV.

Para la circona tetragonal el punto isoeléctrico se sitúa a pH?8, valor similar al aportado por otros autores<sup>130,131</sup>. La tendencia de la curva es distinta a la que presentan los materiales oxídicos descritos anteriormente, sin embargo el comportamiento es similar al descrito por Khadilkar y colaboradores<sup>132</sup>, en la cual no se observa estabilización en la pendiente de la curva a valores de pH ácidos. Es de destacar que la medida del potencial zeta a distintos pH realizada por Moreno y colaboradores<sup>133</sup> para otro tipo de circona estabilizada con ytria utilizando la misma técnica a la empleada en este trabajo dió un punto isoeléctrico inferior y distinta tendencia de la curva a valores de pH ácidos.

### **3.2 MATERIALES LAMINADOS MULTICAPA**

Para seleccionar la composición de las capas que formarían los laminados se hizo un estudio de los datos referidos en la bibliografía. Según estos , las propiedades mecánicas varían dependiendo de la concentración de circona, tanto tetragonal como monoclinica, añadida a la matriz de alúmina. El reforzamiento que genera la circona en la matriz de alúmina es debido a su transformación martensítica de tetragonal a

---

monoclínica. Esta transformación ha sido ampliamente descrita en la bibliografía.<sup>134,135</sup>

En el caso de la alúmina con circonita tetragonal como fase dispersa, tanto el  $K_{IC}$  como la resistencia a la flexión del material aumentan con la concentración de circonita<sup>136,137</sup> y algunos autores marcan concentraciones entre el 20-30% en peso de  $ZrO_2$  tetragonal como cantidad idónea para el reforzamiento de matrices de alúmina<sup>138</sup>. La cantidad de circonita en la matriz de alúmina se fijó para este trabajo en el 15% en volumen. Esta elección se hizo en base a que por encima del 10% de  $ZrO_2$  la fracción de finos de este material se sitúa entre los intersticios de los granos de alúmina. A concentraciones mayores del 20% en volumen se ha observado una fuerte tendencia a formar agrupaciones de circonita, debido a la mayor dificultad de homogeneización y de total dispersión en la matriz de alúmina<sup>139</sup>. En el caso de la circonita monoclínica, se ha observado que el contenido en el que se obtienen las mejores propiedades mecánicas oscila entre el 5-10%. Mayores contenidos en circonita, suponen un detrimento en las propiedades mecánicas del material<sup>140</sup>, debido a que la circonita alcanza un tamaño crítico a partir del cual la transformación *t? m* no se puede evitar durante el enfriamiento del material conformado. Esta falta de retención de la fase tetragonal conduce a la formación de microgrietas dentro de la matriz de alúmina, lo que degrada sus propiedades mecánicas.

Los materiales obtenidos se han clasificado en tres grupos:

A.- Monolíticos (Placas y Barras)

Alúmina pura

**A**

Alúmina con el 15% en volumen de circonita tetragonal **ATZ**

Alúmina con el 15% en volumen de circonita monoclinica **AMZ**

B.- Multicapa con espesor de capa constante

**A/ATZ**

**A/AMZ**

**ATZ/AMZ**

C.- Multicapa con distinto espesor y número de capas (Matriz ATZ)

**1 fina capa de A**

**6 finas capas de A**

**3.2.1 ESTUDIO REOLÓGICO DE LAS SUSPENSIONES**

Con objeto de optimizar las suspensiones para su uso en el colaje, se estudió la viscosidad de suspensiones acuosas de polvos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con el 15% en volumen de  $\text{ZrO}_2$  tanto monoclinica como tetragonal. Para los materiales laminados de poco espesor, se intentó en todo momento obtener suspensiones con valores similares de viscosidad. Con el fin de obtener materiales de mayor espesor de pared, se estudió la viscosidad en función del pH, de la concentración de dispersante (Dolapix CE-64) y del contenido en sólidos en las suspensiones, dado que mayores contenidos en sólidos aceleran la cinética del colaje<sup>42</sup>, aunque pueden generar inhomogeneidades y aglomerados.

a.- Suspensiones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Se determinó la curva de viscosidad frente al pH para una

suspensión de alúmina con un contenido en sólidos del 70% en peso (37% en volumen). La figura 3.8 muestra el valor obtenido de la viscosidad aparente a varios gradientes de velocidad (100, 500, 1000  $s^{-1}$ ) frente al pH de la suspensión. La viscosidad no sufre grandes variaciones en el margen de pH estudiado, que en todos los casos se mantuvo en la zona ácida. Mientras que a altos gradientes de velocidad no se aprecia variación de la viscosidad aparente con el pH, a menores velocidades de cizalla las variaciones se pronuncian, observándose un mínimo en el rango de pH de 4-4,5. A partir de este punto la viscosidad tiende a aumentar cuando disminuye el pH, debido a una disminución en el potencial zeta a pH muy ácidos (<3).

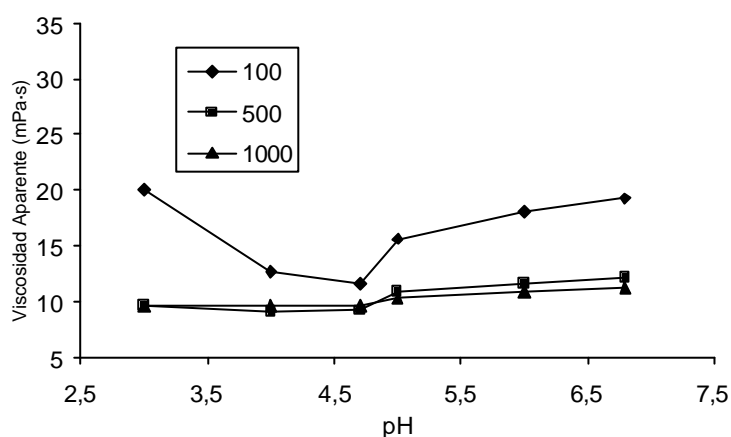


Figura 3.8 Representación de los valores de viscosidad aparente frente a pH a distintos gradientes de velocidad para la alúmina CONDEA HPA0,5.

Se estudió también el comportamiento de las suspensiones de alúmina con pequeñas cantidades de dispersante Dolapix CE-64 (polielectrolito sintético compuesto de un polímero de ácido carbónico), comúnmente utilizado para dispersar materiales oxidicos. La figura 3.9 muestra la variación de los valores de viscosidad aparente en función de la concentración de

dispersante. Se observó que la viscosidad disminuye al aumentar la concentración de dispersante, sin ser los valores de viscosidad en ningún caso tan bajos como los obtenidos con la alúmina a pH=4.

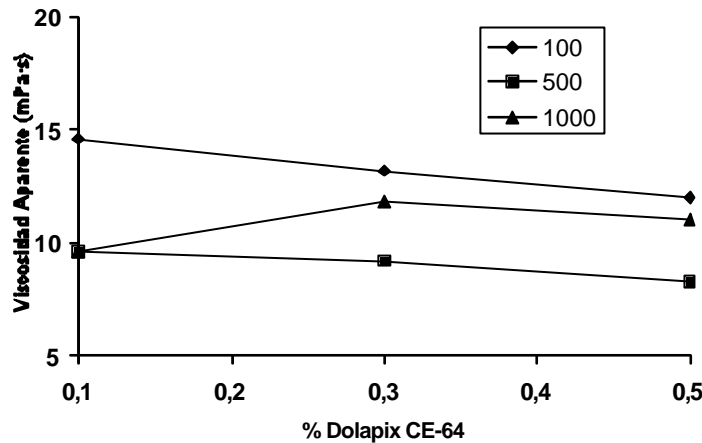


Figura 3.9 Viscosidad aparente frente a concentración de Dolapix a distintos gradientes de velocidad para la alúmina CONDEA HPA 0.5

Como ya se ha indicado, existen varios factores que influyen en la velocidad de formación de pared de las suspensiones. Al aumentar la viscosidad de las suspensiones, disminuye la velocidad de crecimiento de pared, mientras que al aumentar la cantidad de sólidos la velocidad de crecimiento de pared aumenta. Para obtener piezas de elevado espesor por medio del colaje, se intentó aumentar el contenido en sólidos, manteniendo la baja viscosidad de las suspensiones. El uso de HCl como defloculante no permite contenidos en sólidos superiores al 70% en peso para las suspensiones de alúmina, ya que la viscosidad aumenta significativamente y se observan desestabilizaciones y fácil formación de aglomerados. Con el fin de considerar suspensiones con mayor concentración de sólidos se realizaron

---

ensayos a distintos contenidos en sólidos utilizando Dolapix CE-64 como dispersante. En la figura 3.10 se presentan las gráficas de gradiente de velocidad frente al esfuerzo de cizalladura para suspensiones de alúmina con distinta cantidad de defloculante y altos contenidos en sólidos. Para las muestras con el 80% en peso de alúmina, la única cantidad de defloculante a partir de la cual se pudo medir la viscosidad fue del 0,5% respecto al peso del sólido. En las suspensiones preparadas al 75%, la viscosidad se pudo comenzar a medir a partir del 0,3% de defloculante respecto al peso del polvo. El efecto del contenido en sólidos se aprecia claramente si se comparan las suspensiones al 80 y 75% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y con el 0,5% de defloculante.

Contenidos mayores del 0,5% de defloculante no mejoraron la viscosidad de las suspensiones. Con las suspensiones más estables obtenidas con altos contenidos en sólidos se intentó colar piezas de elevado espesor. Esto no fue posible debido a la desestabilización en las suspensiones. Se desechó la técnica de colaje para la obtención de piezas de gran espesor (superior a 1,5 cm).

#### b.- Suspensiones de $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$

La introducción de un segundo componente en la suspensión modifica sus características reológicas. Con el fin de optimizar el comportamiento reológico para el colaje se han estudiado las condiciones de defloculación de las suspensiones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ . Para ello se han preparado suspensiones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con  $\text{ZrO}_2$  monoclinica y de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con  $\text{ZrO}_2$  tetragonal (Y-TZP) con contenidos en sólidos del 70% en peso. En ambos casos la cantidad de circonia fue del 15% en volumen.

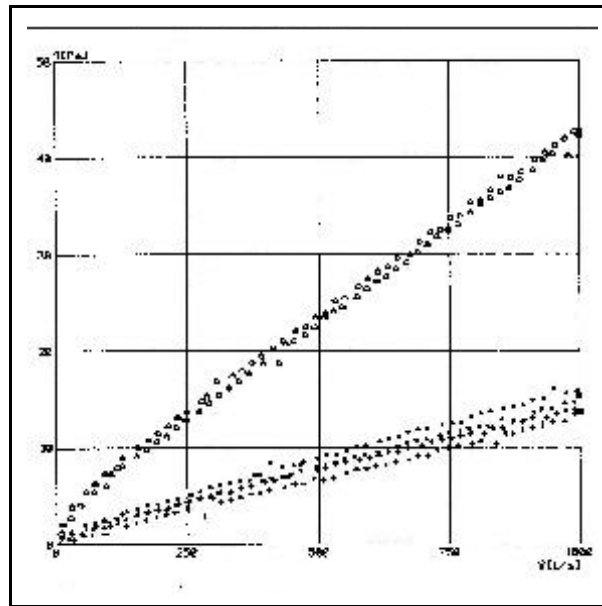
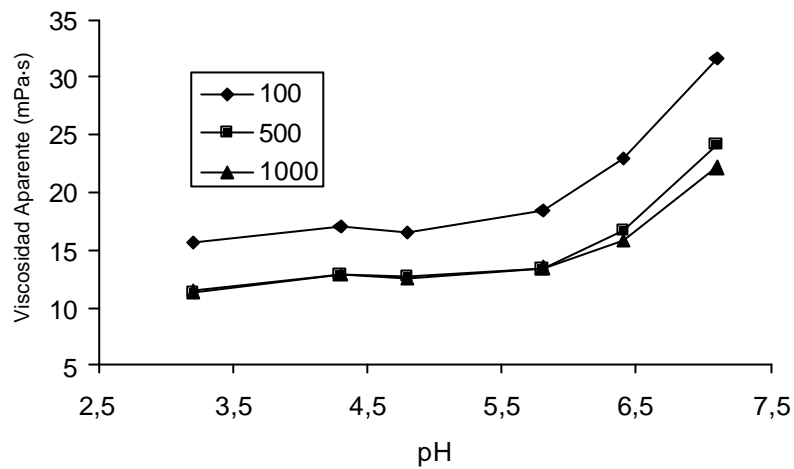


Figura 3.10 Tensión de cizalladura frente a gradiente de velocidad para las suspensiones al 75% en peso de alúmina con 0,3 y 0,5% de defloculante (a, b) y para el 80% con 0,5% de defloculante (c).

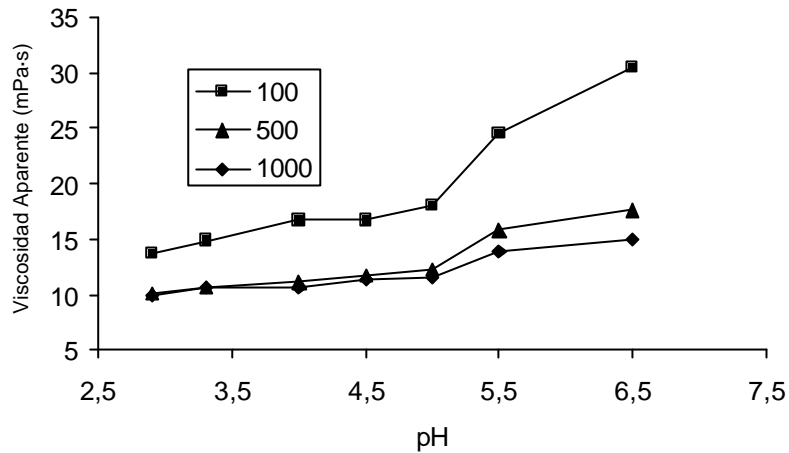
En la figura 3.11 se muestran los valores de viscosidad aparente frente al pH para la suspensión de alúmina con circona monoclinica a distintos gradientes de velocidad. Se puede apreciar que a valores de pH entre 3 y 5 la viscosidad no presenta grandes variaciones con el pH, sin embargo a partir de 5,5 comienza a aumentar. Dicho aumento es mayor que el observado en las suspensiones de alúmina pura. Esto está perfectamente en acuerdo con el hecho de que el punto isoeléctrico de la circona monoclinica se encuentra a pH entre 5,5-6. Al aumentar el pH disminuye el potencial zeta de las partículas que forman la mezcla y la suspensión se desestabiliza como consecuencia de la disminución de la fuerza de repulsión electrostática entre partículas.





*Figura 3.11 Viscosidad aparente frente a pH para la suspensión al 70% de contenido en sólidos de alúmina con el 15% en volumen de circona monoclinica.*

En la suspensión que contiene circona tetragonal (figura 3.12), el fenómeno es similar y a valores de pH ácidos se observa una menor viscosidad aparente. Dicha viscosidad aumenta cuando aumenta el pH por el mismo motivo que en el caso de la circona monoclinica. El comportamiento es muy similar en ambos casos.



*Figura 3.12 Viscosidad aparente de la suspensión al 70% en sólidos de la mezcla de alúmina con 15% en volumen de circonita tetragonal.*

Como el punto isoeléctrico de la suspensión con circonita tetragonal se encuentra a pH superior al de la circonita monoclinica, el aumento en la viscosidad se produce a pH mayores. En la figura 3.13 se representa la viscosidad aparente frente a pH para las tres suspensiones estudiadas a un gradiente de viscosidad de  $100 \text{ s}^{-1}$ . Como se puede apreciar, en los tres casos, la menor viscosidad se obtiene para el rango de pH entre 3,5-4,5. El pH seleccionado para obtener los materiales, tanto laminados como monolíticos fue 4. A este pH los valores de viscosidad son similares para las tres suspensiones. Este pH ha sido seleccionado por otros autores como el idóneo para el colaje de materiales densos de alúmina<sup>141</sup>.

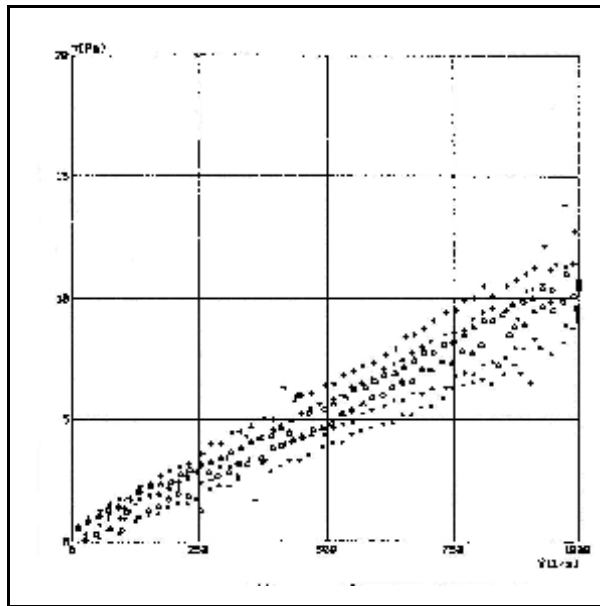


Figura 3.13 Tensión de cizalladura frente a gradiente de viscosidad para las tres suspensiones a pH=4. 1.-Alúmina; 2.- Alúmina 15% circonita tetragonal; 3.- Alúmina 15% circonita monoclinica.

### **3.2.2 OBTENCIÓN DE COMPACTOS**

#### **3.2.2.1 Compactos monolíticos**

##### a.- Colaje

Como se ha visto, tanto en el estudio reológico de las suspensiones como en el estudio de los potenciales zeta de los polvos de partida, la mayor estabilidad para la alúmina se obtiene a pH=4. Del mismo modo, para las suspensiones de alúmina con circonita monoclinica y con circonita tetragonal a pH con valor inferior a 5, la viscosidad y el potencial zeta indican que las suspensiones son estables y que los polvos van a estar bien dispersos. Por tanto las tres suspensiones se prepararon a pH=4.

Una vez establecidas las condiciones de máxima fluidez, se

procedió a estudiar el efecto de la molienda. Tras dos horas de molienda se observó falta de homogeneización, así como pequeños fenómenos de sedimentación. Se aumentó el tiempo de molienda a 4 horas, ya que a estos tiempos la homogeneidad era mayor y se estimó que el tiempo no era tan largo como para favorecer la aglomeración observada a largos tiempos de molienda, como se indicó en el apartado de distribución de tamaño de partícula.

Una vez optimizada la preparación de las suspensiones se determinó la curva de crecimiento de pared en las condiciones descritas. En la figura 3.14 se muestra la gráfica de espesor de pared formada en función del tiempo de colaje para las tres composiciones estudiadas. Tanto la composición A como la ATZ presentan un crecimiento de pared similar, mientras que la suspensión de AMZ presenta una velocidad de formación de pared más lenta, lo que habitualmente es indicativo de que los sistemas son más homogéneos y estables. Sin embargo, el hecho de que la densidad en verde obtenida con la suspensión AMZ sea la menor parece indicar que es una consecuencia de la mayor superficie específica de la circona monoclinica.

De los materiales monolíticos se colaron placas cuadradas de 7,5 cm de lado y barras cilíndricas de 5,2 mm de diámetro de las tres composiciones.

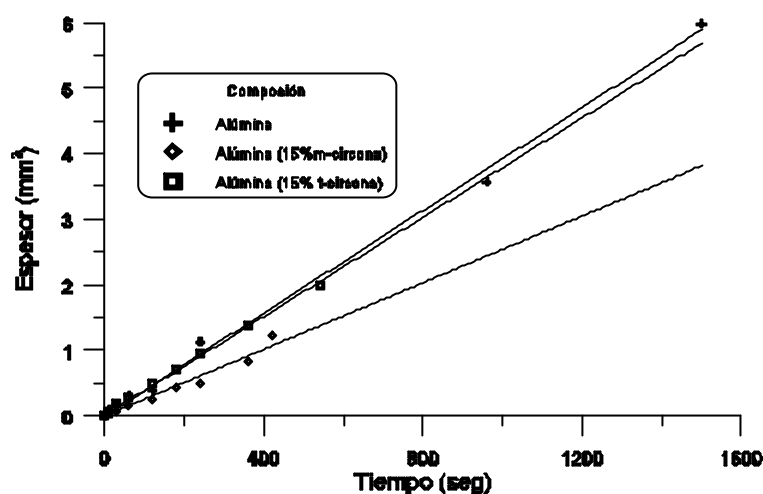


Figura 3.14 Curvas de crecimiento de pared para las suspensiones utilizadas en la obtención de las multicapas.

#### b.- Sinterización

A partir de las barras obtenidas por colaje se llevó a cabo el estudio de sinterización dinámica entre temperatura ambiente y 1510°C (Figura 3.15), con 2 horas de estabilización a esta temperatura y posterior enfriamiento, para cada uno de los compactos estudiados. Mediante la derivada de estas curvas se observa que la contracción comienza a producirse a partir de 950°C para la alúmina y a partir de 1000°C para ATZ y AMZ.

La contracción final de las muestras en este ensayo es del 13,4, 14,6 y 15,2% para A, ATZ y AMZ respectivamente.

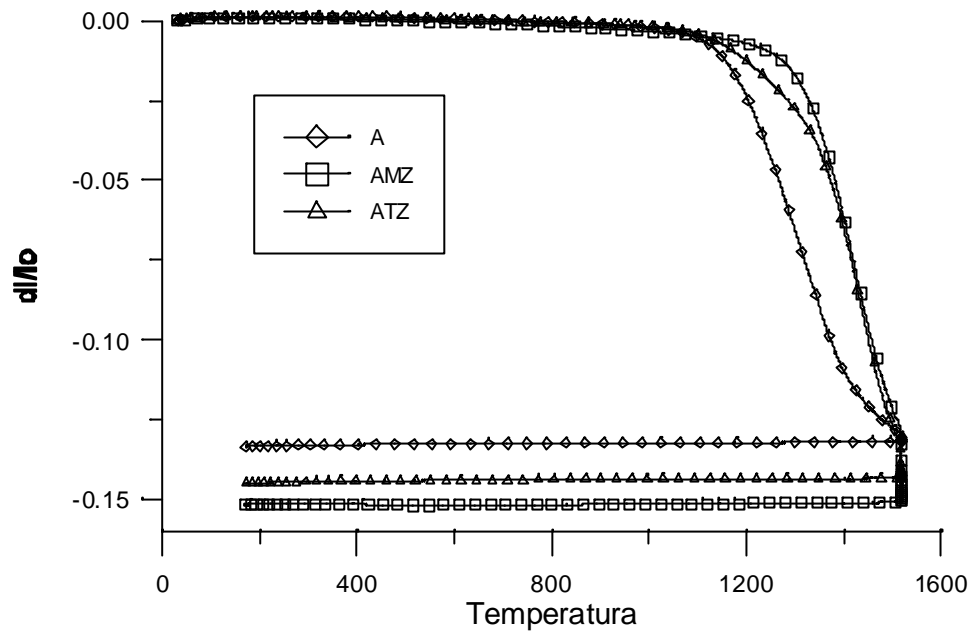


Figura 3.15 Curva dilatométrica realizada en piezas en verde de las tres composiciones seleccionadas.

Los valores más significativos de densidad, contracción y pérdida de peso se recogen en la tabla 3.III.

	A	ATZ	AMZ
Densidad en verde (% teórica)	70,2	67,4	63,6
Densidad sinterizada (% teórica)	99,2	99,5	96,7
Contracción (%)	17	15	16
Pérdida de peso (%)	0,9	0,7	1,6

Tabla 3.III Resultados obtenidos para los materiales monolíticos en verde y tras sinterizarlos a 1550°C durante 2 horas

### c.- Caracterización

Tras la sinterización se realizó el estudio de las fases por difracción de rayos X de las piezas obtenidas (figura 3.16). En el difractograma de AMZ se aprecia que parte de la circona ha retenido la fase tetragonal tras el enfriamiento. Aplicando la ecuación de Garvie se determina que calcula la fracción de circona tetragonal es del 30%. Por otra parte la circona estabilizada con ytria, se mantiene en su totalidad en simetría tetragonal tras la sinterización.

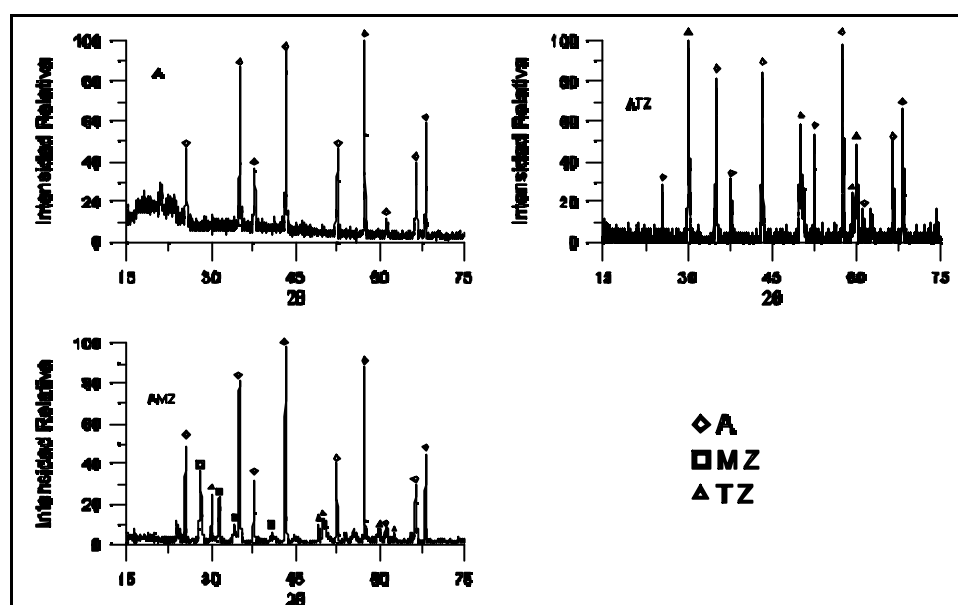


Figura 3.16 Difractograma de Rayos X de los materiales monolíticos sinterizados a 1550°C. Se han marcado los picos correspondientes a: Alúmina?, Circona Monoclínica? y Circona Tetragonal?.

Con estos materiales se determinó también el valor del módulo de rotura por el método de flexión en cuatro puntos de las probetas cilíndricas. La tabla 3.IV muestra los resultados obtenidos en este ensayo.

Material	A	AMZ	ATZ
Modulo de Rotura (MPa)	307±30	225±16	469±47

Tabla 3.IV Módulo de rotura de los materiales monolíticos sinterizados a 1550°C

Mientras que la adición de una baja concentración de circona monoclinica es beneficiosa para la resistencia a la flexión de estos materiales, la incorporación de una cantidad elevada de circona monoclinica (15% en volumen) es perjudicial, ya que la gran cantidad de circona transformada degrada las propiedades de la alúmina en un 27%. Por otra parte la incorporación de circona tetragonal estabilizada con ytria aumenta las propiedades mecánicas debido al reforzamiento por transformación *t?m*, que ha sido ampliamente descrito en la literatura.

### **3.2.2.2 Compactos en multicapa**

#### a.- Obtención de capas del mismo espesor

Conocida la curva de formación de pared para las tres suspensiones, se procedió al colado secuencial de materiales laminados con estructura A/B/A/B/.../A. Para ello se utilizó un molde plano-cuadrado de escayola de 7,5 cm de lado. Los materiales laminados que se obtuvieron fueron del tipo A/ATZ, A/AMZ y ATZ/AMZ. Se utilizó la misma ecuación para determinar los tiempos de colaje de cada capa en los laminados. La curva de alúmina y la de ATZ tienen una pendiente ligeramente distinta, esa diferencia es difícil de controlar ya que se haya dentro del error de la técnica. La ecuación, obtenida a partir de las curvas de crecimiento de pared y utilizada para obtener los tiempos de colaje de cada capa fue:

$$e ? \sqrt{0,004 \cdot t}$$



El espesor de cada capa se fijó en 200  $\mu\text{m}$  en verde, y se colaron materiales con 15 capas empezando y acabando siempre por la misma composición. Los tiempos de colaje de cada capa se muestran en la tabla 3.V.

Espesor acumulado (mm)	Tiempo acumulado (s)	Tiempo de colaje de la capa (s)	Capa
0,2	10	10	A
0,4	40	30	B
0,6	90	50	A
0,8	160	70	B
1	250	90	A
1,2	360	110	B
1,4	490	130	A
1,6	640	150	B
1,8	810	170	A
2	1000	190	B
2,2	1210	210	A
2,4	1440	230	B
2,6	1690	250	A
2,8	1960	270	B
3	2250	290	A

Tabla 3.V Tiempos de colaje de cada capa calculados para obtener espesores en verde de 200 $\mu\text{m}$  por capa .

Con objeto de obtener materiales de referencia, se colaron también placas de material monolítico de las tres composiciones y de similares dimensiones. Dichas placas monolíticas una vez coladas fueron procesadas de igual modo que los laminados.

Una vez coladas las multicapas y los monolíticos se extrajeron del molde y se dejaron secar durante una semana a temperatura ambiente en las condiciones de humedad del laboratorio (40% de humedad relativa). Las placas obtenidas no presentaron deformaciones ni se apreciaron grietas en su superficie. La manipulación de las placas secas se realizó cuidadosamente para evitar roturas, ya que la consistencia de las placas obtenidas era baja, por no haberse usado aglomerantes.

Tras el secado, se presinterizaron a 1100°C durante 1 hora con objeto de darle consistencia a las piezas antes del mecanizado previo a la sinterización. Dicha temperatura fue elegida por ser a la que se empiezan a crear los primeros cuellos de sinterización. No se utilizó mayor temperatura para evitar la sinterización excesiva de la alúmina que podría dejar poros cerrados en la estructura difíciles de eliminar durante la sinterización en vacío. Para evitar el combado de las placas se pusieron pesos encima de las muestras, que ejercían una presión de 5Pa aproximadamente. Las placas obtenidas tras la presinterización tenían forma cuadrada de 6 cm de lado. Estas placas se debastaron para asegurar su plano-paralelismo.

Dichas placas se sinterizaron a 1700°C en un vacío de  $5 \times 10^{-6}$  torr. Tras la sinterización se volvieron a rectificar con objeto de asegurar su plano-paralelismo. Para ello se colocaron las muestras de modo que las capas se pulieran uniformemente y sin formar cuña. De esta forma se obtuvieron placas de 1,80mm de espesor. Estas placas se cortaron en barras de dimensiones 5 x 50 x 1,80 mm que fueron las utilizadas en el ensayo de flexión. Para el ensayo de tensión las barras se debastaron aún más hasta un espesor de 1 mm aproximadamente.

b.- Obtención de capas de distinto espesor

Con objeto de modelizar la propagación de una grieta en materiales laminados, se diseñaron dos tipos de compuestos laminados con la microarquitectura que se muestra en el esquema de la figura 3.17.

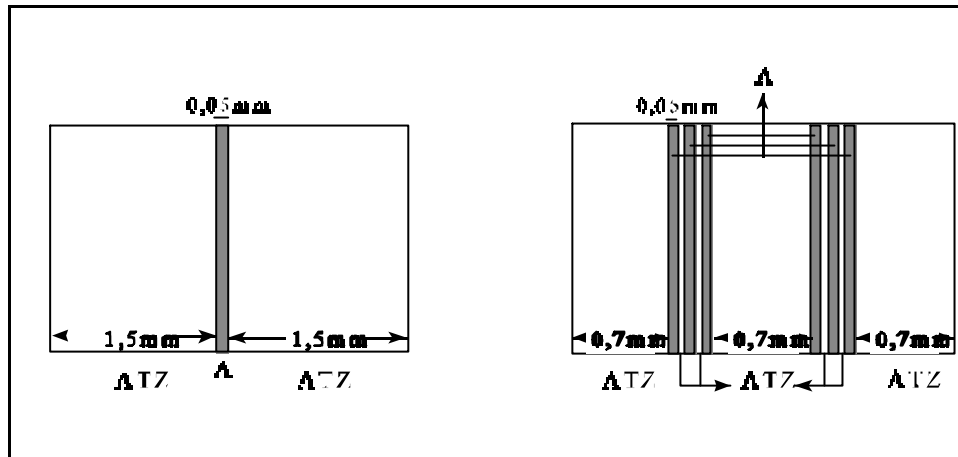


Figura 3.17 Distribución de las capas en el material obtenido para los ensayos de indentación y avance de grieta a través de la interfase

Dichos compactos se colaron siguiendo un proceso similar al descrito previamente. Los tiempos de colaje para cada uno de ellos se exponen en la tabla 3.VI.

Con estos tiempos de colaje se obtuvieron crisoles que, tras ser presinterizados en aire a 1100°C, se sinterizaron a 1700°C en vacío de  $5 \times 10^{-6}$  torr y a 1550°C a presión atmosférica. Estos crisoles se mecanizaron y de su parte inferior se obtuvieron barras de dimensiones 1 x 1 x 50 mm para llevar a cabo ensayos de grieta controlada en flexión.

Muestra con una capa de A			Muestra con varias capas de A		
Capa	Espesor en verde (mm)	Tiempo de colaje (seg)	Capa	Espesor en verde (mm)	Tiempo de colaje (seg)
ATZ	1,5	563	ATZ	0,7	123
A	0,05	32	A	0,05	18
ATZ	2	1725	ATZ	0,05	19
			A	0,05	21
			ATZ	0,05	22
			A	0,05	23
			ATZ	1	455
			A	0,05	42
			ATZ	0,05	43
			A	0,05	44
			ATZ	0,05	46
			A	0,05	47
			ATZ	0,7	788

Tabla 3.VI Tiempos de colaje calculados para obtener materiales multicapa con distinto espesor y distribución de capas.

### **3.2.3 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL**

#### **3.2.3.1 Compactos monolíticos**

Las muestras, una vez sinterizadas se pulieron con pasta de diamante y tras un ataque térmico a 1450°C durante 1 hora se observó su microestructura por microscopía electrónica de barrido.

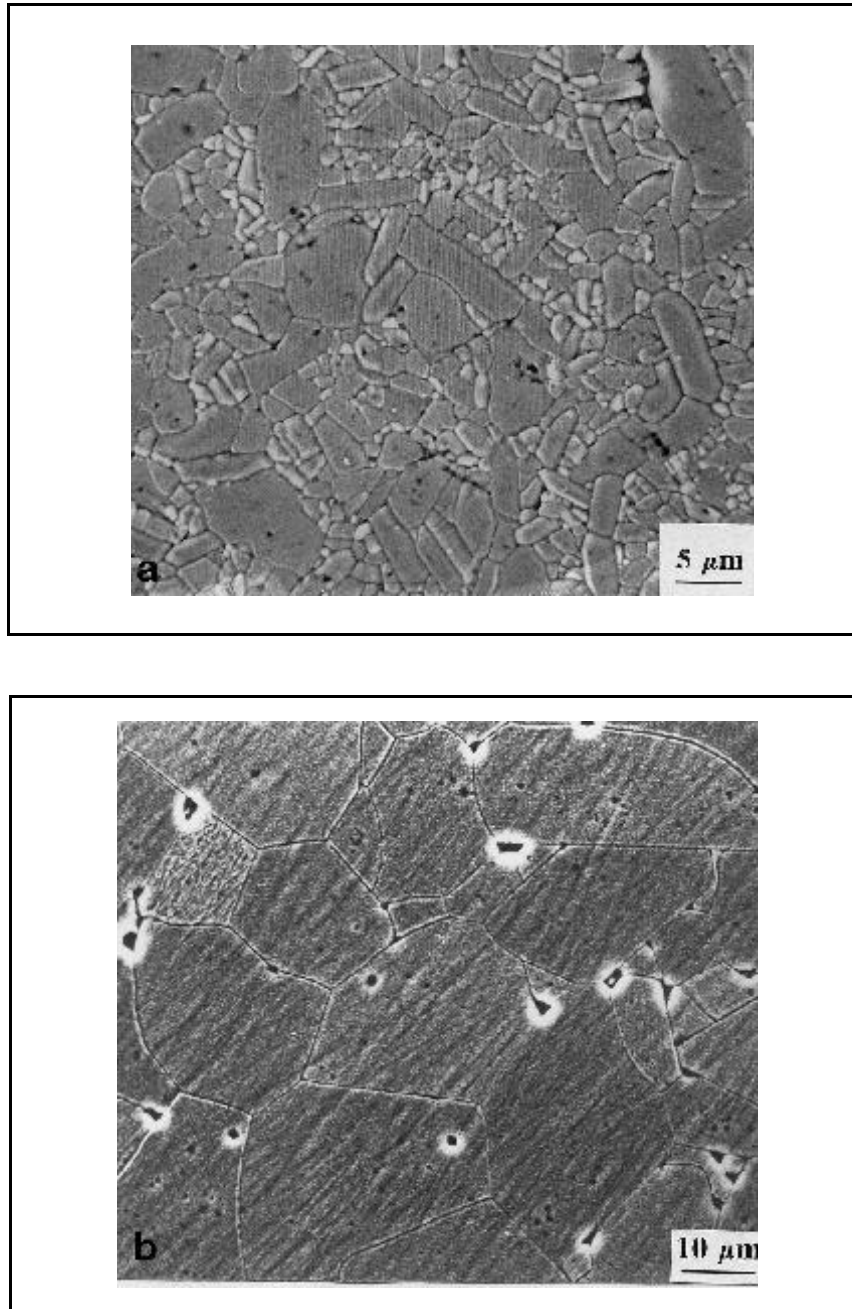


Figura 3.18 Micrografía de MEB del material monolítico de alúmina sinterizado: a.- 1550°C; b.- 1700°C a vacío.

Como se puede observar en las micrografías de la figura 3.18, el tamaño de grano de la alúmina es fuertemente dependiente de la temperatura de sinterización. A 1550°C el tamaño medio de grano es de  $4\pm 2\ \mu\text{m}$ , mientras que a 1700°C se alcanza un valor  $d_{50} = 57\pm 8\ \mu\text{m}$ . En este último, como consecuencia del exagerado crecimiento se observa entrapamiento de poros con un tamaño  $\approx 1\ \mu\text{m}$ . Esta porosidad residual se ha estimado del orden del 1,5%. Este efecto se ha observado por otros autores<sup>142</sup> en alúminas con similares tamaño de grano.

En el caso de los materiales de alúmina con Y-TZP (figuras 3.19), debido al efecto de bloqueo ejercido por la fase dispersa, la alúmina presenta un tamaño de grano menor comparado con el monolítico de alúmina. Este tamaño de grano es similar al alcanzado en la muestra sinterizada a 1550°C. El tamaño medio de los granos de alúmina medidos en estos materiales es  $4\pm 1\ \mu\text{m}$ , mientras que el tamaño de los granos de circonas es aproximadamente  $2\ \mu\text{m}$ , observándose una buena dispersión en la matriz de alúmina.

Al igual que en ATZ en la muestra AMZ (figuras 3.20) el tamaño de grano de la alúmina es de  $4\pm 1\ \mu\text{m}$ . El tamaño de la circonas sin embargo es menor ( $1\ \mu\text{m}$ ) que en el caso de la muestra ATZ. Este dato sin embargo no es muy fiable, ya que al existir una alta cantidad de arranque durante el pulido las medidas de tamaño de grano están afectadas de un elevado error. El alto número de arranque producido durante el pulido es debido a la expansión que sufre la circonas durante la transformación martensítica  $t \rightarrow m$  inducida por el propio pulido como se discutirá mas adelante en los laminados A/AMZ.

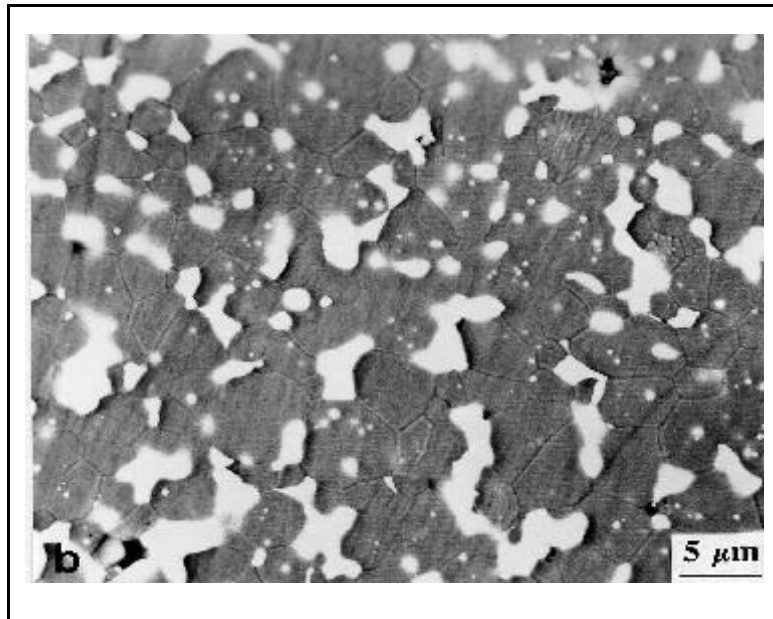
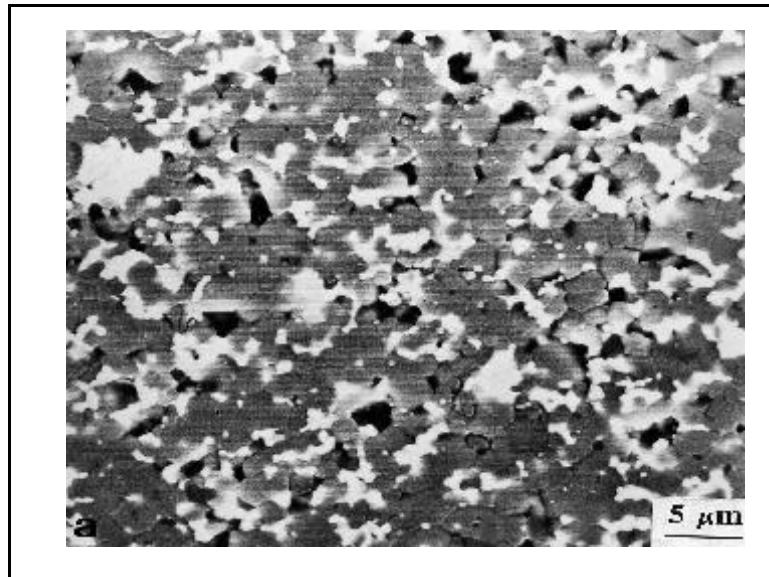


Figura 3.19 Micrografía de MEB del material monolítico ATZ sinterizado a 1550°C (a) y a 1700°C con vacío (b).

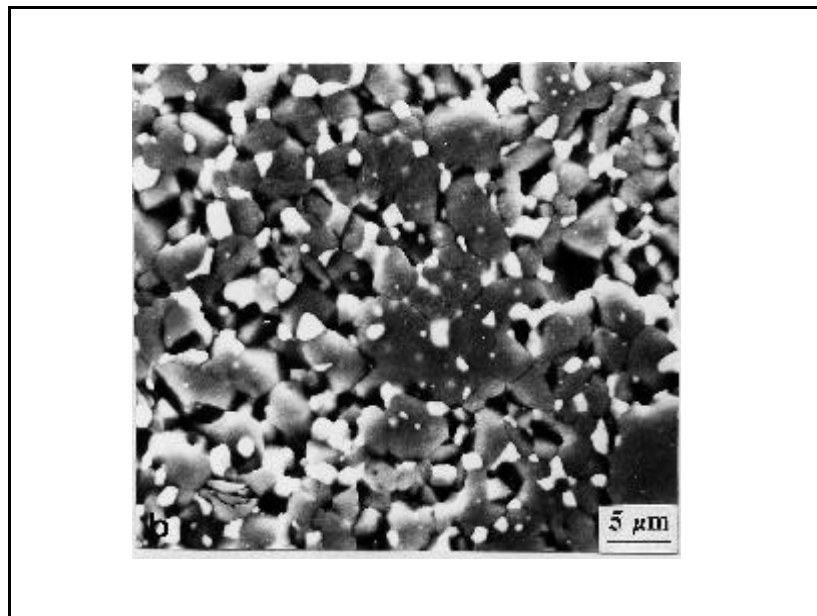
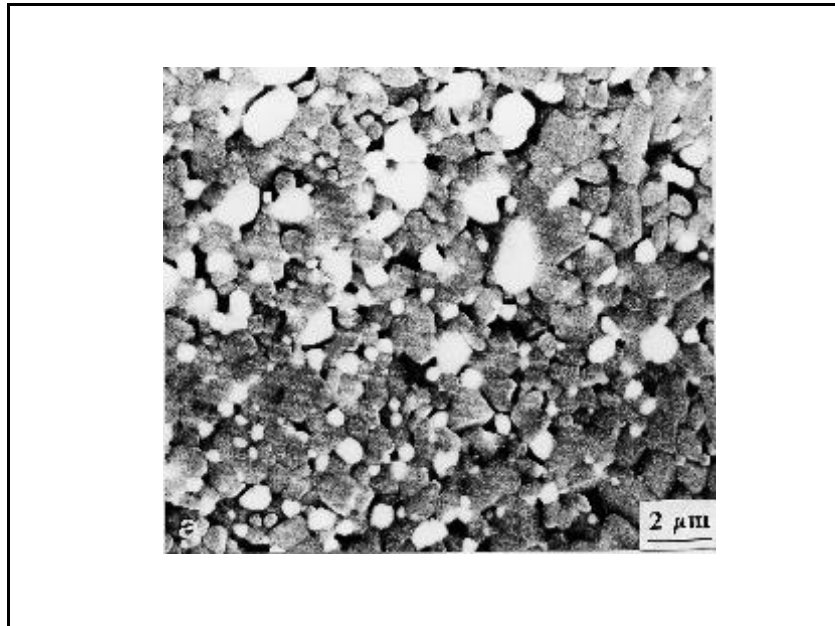


Figura 3.20 Micrografía de MEB del material monolítico AMZ sinterizado a 1550°C (a) y 1700°C con vacío (b).



Para evaluar las fases presentes tras la sinterización a 1700°C, se realizó el análisis por difracción de rayos-X. La muestra ATZ presentaba circona en forma tetragonal solamente, mientras que la muestra AMZ presentaba mezcla de circona monoclinica y tetragonal. Por medio de la intensidad relativa de los picos, se estimó la fracción de circona tetragonal en 15% y la de circona monoclinica en 85% del total de la circona.

### 3.2.3.2 Compactos laminados

#### a.- Igual espesor y distribución de capas

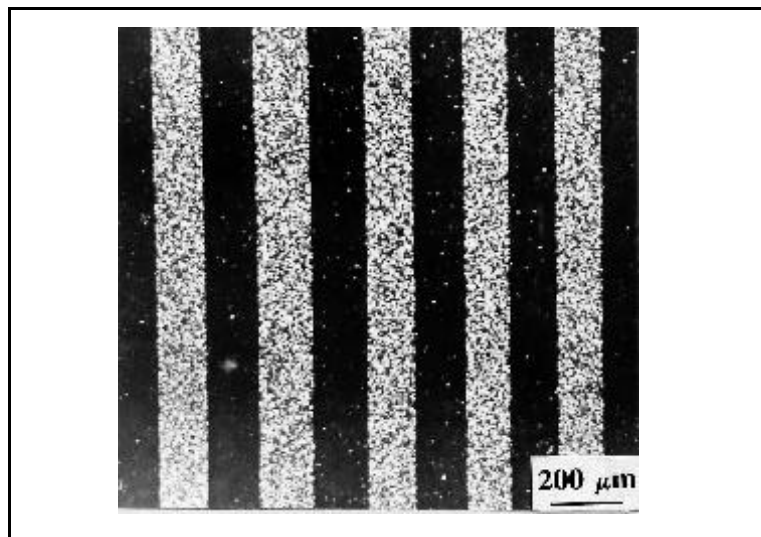


Figura 3.21 Micrografía MEB de la sección transversal del material A/ATZ

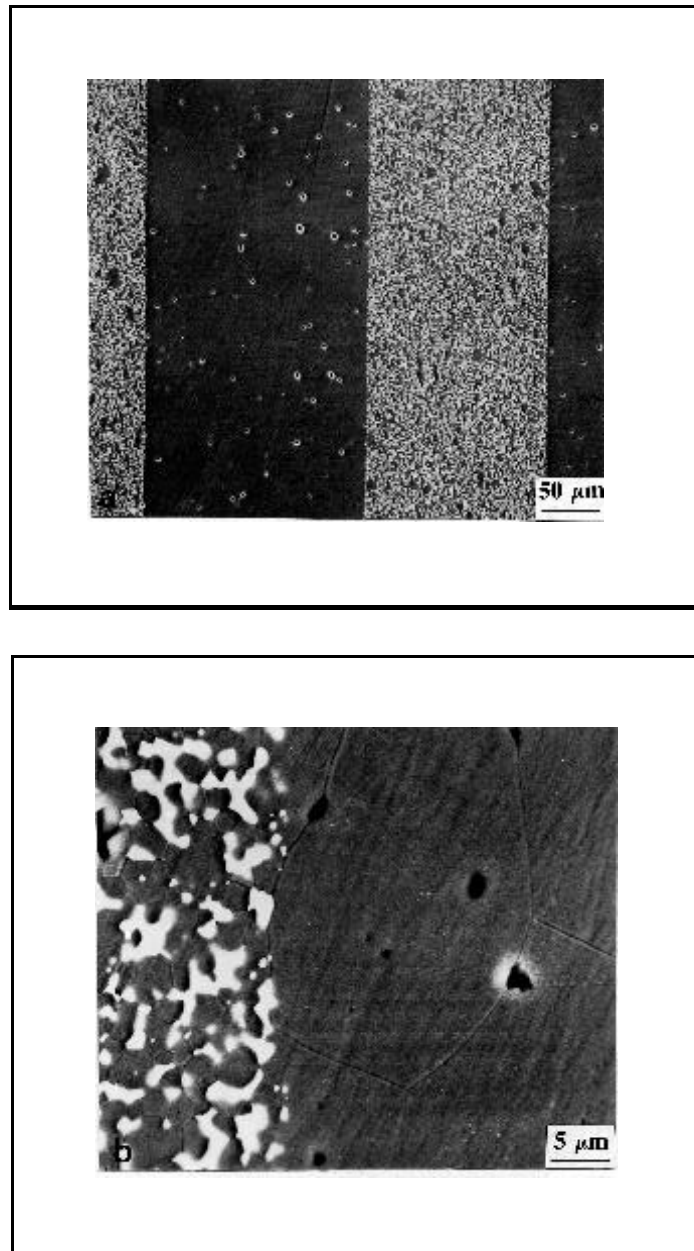
La figura 3.21 muestra la microestructura de la sección transversal del material A/ATZ sinterizado a 1700°C en vacío. Se observa que la distribución de las capas es uniforme, al igual que los espesores de las mismas. Es importante resaltar la total ausencia de poros debidos a la operación de colaje (>100 μm), y la elevada densidad (99.9% de la teórica ) alcanzada en la

sinteración.

En la tabla 3.VII se recogen los valores de espesor de cada capa medidos sobre la micrografía y su correspondiente valor teórico calculado para un espesor de la capa en verde de  $200\mu\text{m}$  y con la contracción del material en verde. De esta tabla se obtiene que el valor medio de las capas de alúmina es de  $129\pm 8\mu\text{m}$  (sin tomar el valor de la primera capa, que ha sido desbastada) mientras que para las de ATZ es de  $137\pm 10\mu\text{m}$ .

Espesor obtenido ( $\mu\text{m}$ )	Espesor calculado ( $\mu\text{m}$ )	Diferencia ( $\mu\text{m}$ )	Capa
102	166	-64	A
136	170	-34	ATZ
143	166	-23	A
157	170	-13	ATZ
142	166	-24	A
139	170	-31	ATZ
136	166	-30	A
136	170	-34	ATZ
129	166	-37	A
129	170	-41	ATZ
129	166	-37	A
129	170	-41	ATZ
121	166	-45	A

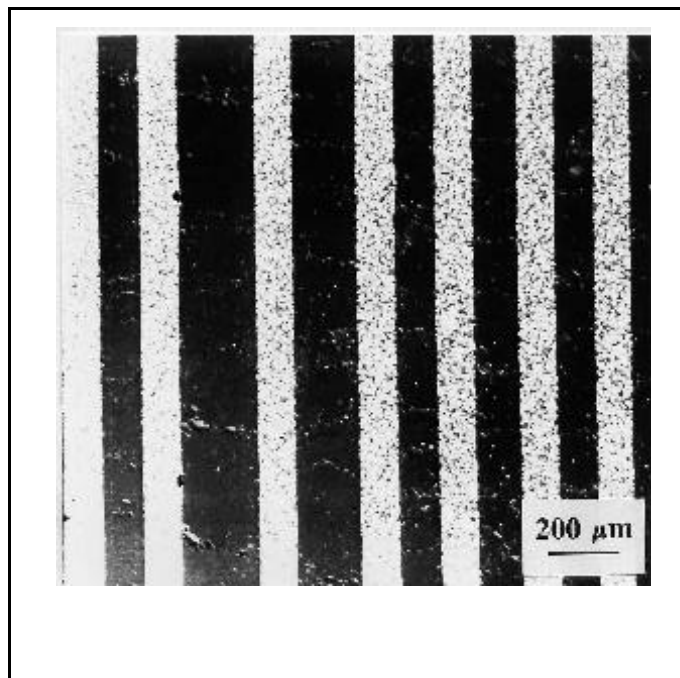
Tabla 3.VII Espesor de las capas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3+15\% \text{Y-TZP}$  y el calculado asumiendo para la capa en verde un espesor de  $200\mu\text{m}$ .



*Figura 3.22 Ampliaciones de la sección transversal del material laminado A/ATZ, donde se muestra la gran definición de las interfases.*

La figura 3.22 corresponden a dos ampliaciones de la misma muestra. En estas micrografías se observa que la distribución de capas es uniforme y la dispersión de la circona en la alúmina es homogénea. Solamente se aprecian aglomerados de alúmina de pequeño tamaño (10-20  $\mu\text{m}$ ) en la capa ATZ. También se puede apreciar que la definición de la interfase entre capas es muy nítida y menor de 1  $\mu\text{m}$ . No se ha detectado deslaminación entre capas consecutivas. También se observa que los tamaños de grano de cada capa son análogos a los de los materiales monolíticos de la misma composición.

En el caso de la muestra A/AMZ, la figura 3.23 se puede observar una micrografía obtenida por microscopía electrónica de la sección transversal del laminado. La distribución de las capas no es tan uniforme como en el caso de la muestra A/ATZ.



*Figura 3.23 Micrografía MEB de la sección perpendicular del material A/AMZ*

---

En la tabla 3.VII se exponen los espesores de cada capa medidos sobre la micrografía.

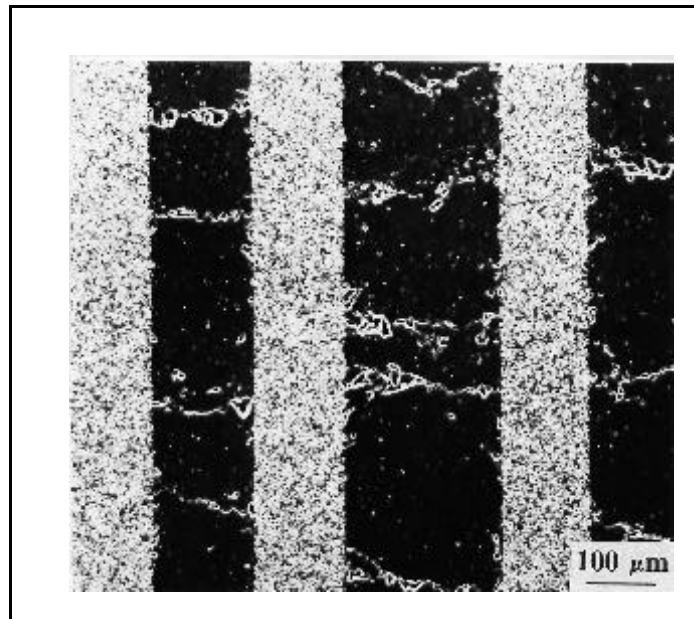
En dicha tabla se puede observar cómo las diferencias entre el espesor calculado y el teórico son mayores que en el caso de la multicapa A/ATZ. Existen dos capas en las que el espesor aumenta anormalmente posiblemente debido a errores de manipulación durante la operación de colaje. El hecho de que la diferencia entre el espesor teórico y el calculado sea mayor que en el caso del laminado A/ATZ, indica que las capas posteriores a la inicial (de alúmina) tienen mayor influencia en los tiempos de colado.

Dado que la suspensión de AMZ tiene un crecimiento de pared menor que la muestra ATZ (Fig.3.14), los espesores son menores a los previstos, si bien la homogeneidad en el espesor es buena. El valor medio de espesor de las capas de alúmina es de  $144 \pm 43$   $\mu\text{m}$  si se tienen en cuenta las capas de elevado espesor. Si se desprecian estas, el espesor medio es de  $109 \pm 3$   $\mu\text{m}$ . Si se dividen las capas gruesas entre dos y se realiza el cálculo de nuevo el valor del espesor medio de la capa de alúmina es de  $103 \pm 7$   $\mu\text{m}$ . Las capas de AMZ por su parte tienen una mayor homogeneidad en los espesores y su tamaño medio de partículas es similar al de la muestra monolítica. Respecto a los tamaños de grano observados, al igual que en la muestra A/ATZ se aprecia que las capas tienen el mismo tamaño de grano que los materiales monolíticos de su misma composición.

Espesor obtenido ( $\mu\text{m}$ )	Espesor calculado ( $\mu\text{m}$ )	Diferencia ( $\mu\text{m}$ )	Capa
64	166	-102	A
110	168	-58	AMZ
107	166	-59	A
114	168	-54	AMZ
107	166	-59	A
114	168	-54	AMZ
107	166	-59	A
114	168	-54	AMZ
171	166	5	A
114	168	-54	AMZ
207	166	41	A
107	168	-61	AMZ
114	166	-52	A
110	168	-58	AMZ

Tabla 3.VIII Espesor de las capas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3+15\% \text{Y-TZP}$  y el calculado asumiendo para la capa en verde un espesor de  $200 \mu\text{m}$

En la micrografía de las capas de la figura 3.24 se observa claramente que las capas de alúmina presenta grietas perpendiculares a la dirección de las capas.



*Figura 3.24 Ampliación de la sección transversal del material multicapa A/AMZ.*

Con objeto de poder estudiar el estado de tensiones que puede existir en este tipo de materiales laminados, se midieron los coeficientes de expansión térmica en los tres compactos monolíticos sinterizados a 1700°C. En la figura 3.26 se exponen las correspondientes curvas de dilatación desde temperatura ambiente hasta 1500°C.

La micrografía de la figura 3.25 muestra un detalle de la interfase con la generación de una de estas grietas. Es importante destacar que a pesar de estar el material mecánicamente degradado y de existir grandes tensiones residuales en las intercaras, no se ha detectado deslaminación entre las capas.

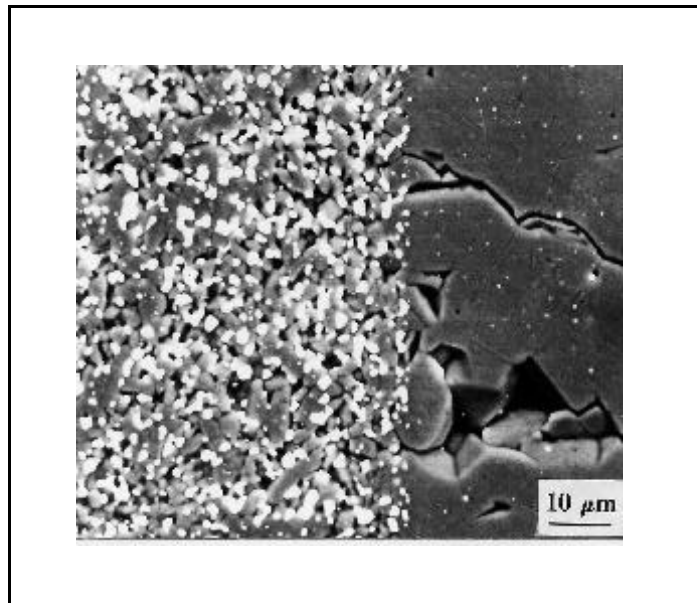


Figura 3.25 Detalle de la interfase de material multicapa A/AMZ donde las tensiones han generado una grieta en la capa de alúmina.

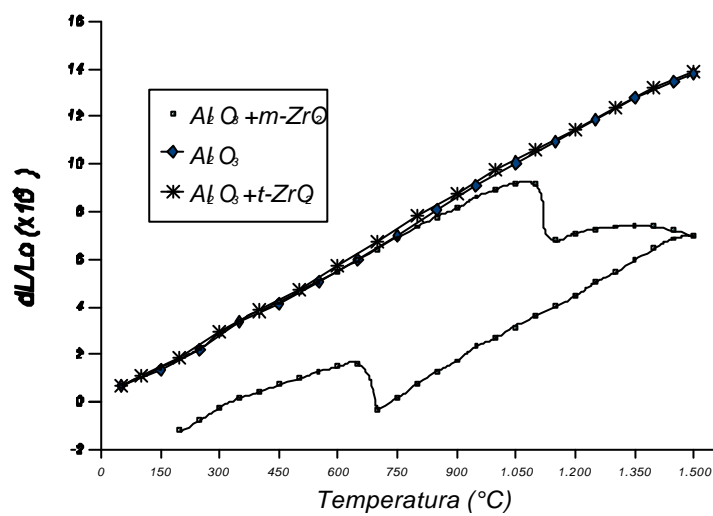


Figura 3.26 Dilatometrías de los materiales monolíticos sinterizados a 1700°C.



En las curvas de dilatación se aprecia que tanto la alúmina como la ATZ presentan un comportamiento similar y casi lineal con la temperatura. El ajuste por mínimos cuadrados de estas rectas ha permitido obtener los valores siguientes para los coeficientes de expansión térmica:

$$a_{ATZ} = 9,38 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$a_A = 9,37 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

AMZ, por su parte, sufre la transformación  $m \rightarrow t$  en el rango de temperaturas de 1100-1200°C durante el calentamiento, mientras que en el enfriamiento la transformación martensítica  $t \rightarrow m$  se produce en el rango de 700-650°C. Suponiendo que a alta temperatura el material es plástico y no existen tensiones residuales, es durante el enfriamiento cuando éstas se generan. Al llegar a la zona de transformación  $t \rightarrow m$  el material sufre una brusca expansión que genera gran cantidad de microgrietas que le degradan, como se aprecia en la muestra monolítica de AMZ (figura 3.20). Los coeficientes de expansión térmica correspondientes a esta muestra son:

$$a_{50-600} = 8.93 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$a_{700-1300} = 9.53 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

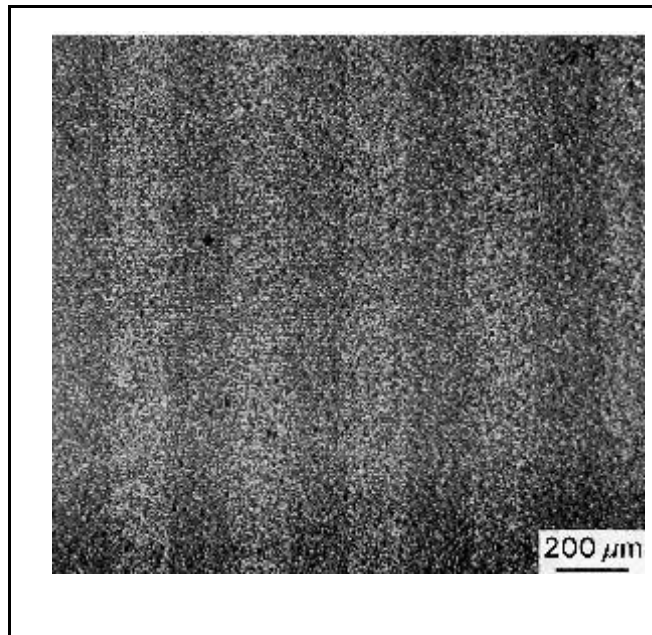
Para el caso del material laminado ATZ/AMZ, la tabla 3.IX muestra los valores del espesor de las capas, medidos sobre la micrografía de la figura 3.27. En este caso, dado que las capas consecutivas poseen la misma concentración de circonia, la definición de la interfase entre una capa y la otra es más difícil de apreciar y por tanto la medida experimental del espesor de cada capa es más incierta.

El espesor medio de las capas de AMZ es de  $118 \pm 6 \mu\text{m}$ , mientras que el de las capas de ATZ es de  $122 \pm 3 \mu\text{m}$ . En todos los casos el espesor de las capas está por debajo del teórico calculado para capas en verde de  $200 \mu\text{m}$ , estando la media de las diferencias entre espesores medidos y reales en  $47 \pm 4 \mu\text{m}$ .

Espesor obtenido ( $\mu\text{m}$ )	Espesor calculado ( $\mu\text{m}$ )	Diferencia ( $\mu\text{m}$ )	Capa
123	170	-47	ATZ
101	168	-67	AMZ
123	170	-47	ATZ
119	168	-49	AMZ
119	170	-51	ATZ
119	168	-49	AMZ
125	170	-45	ATZ
125	168	-43	AMZ
119	170	-51	ATZ
112	168	-56	AMZ

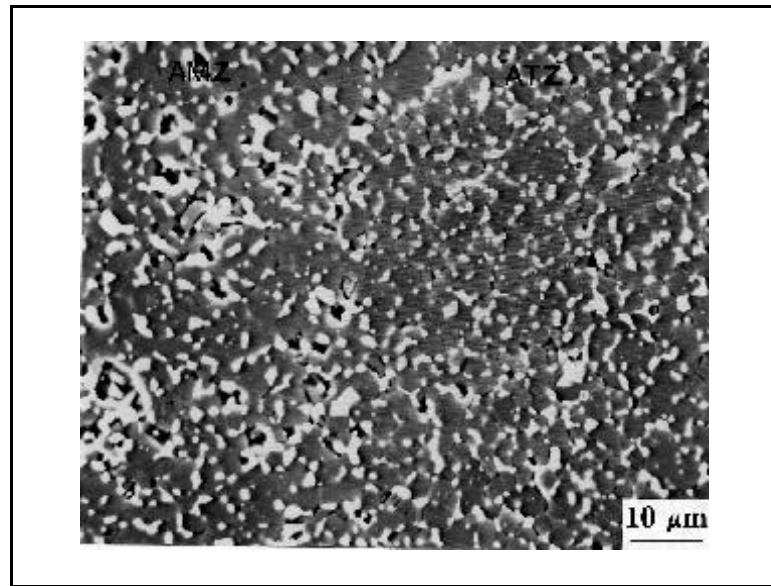
Tabla 3.IX Espesor de las capas de AMZ Y ATZ junto con el espesor teórico asumiendo que las capas en verde poseen un espesor de  $200 \mu\text{m}$

Como se aprecia en las micrografías, la diferencia entre capas de distinta composición se debe principalmente a que la capa de AMZ presenta una tonalidad más clara, en la micrografía de MEB, que la capa de ATZ (figura 3.27). Esta tonalidad más clara se debe a que las capas AMZ han sufrido más arranque de alúmina en su superficie, quedando una mayor cantidad de circonia que en las capas ATZ.



*Figura 3.27 Micrografía de la sección perpendicular del material laminado ATZ/AMZ. Las capas claras son de AMZ, mientras que las oscuras son de ATZ.*

La figura 3.28 muestra la micrografía de la interfase AMZ/ATZ. La capa de AMZ se distingue por su mayor arranque. Esto hecho se debe a la gran cantidad de microgrietas generada en la capa de AMZ durante la transformación martensítica  $t \rightarrow m$  posiblemente originada durante la operación de pulido.



*Figura 3.28 Detalle de una interfase en el material AMZ/ATZ. La capa con mayor número de arranques es la AMZ.*

b.- Distinto espesor y distribución de capas

La micrografía 3.29 muestra la sección transversal del material con una sola capa de alúmina en la matriz de circonita obtenido según los tiempos descritos en la tabla 3.VI y sinterizado a 1700 °C en vacío.

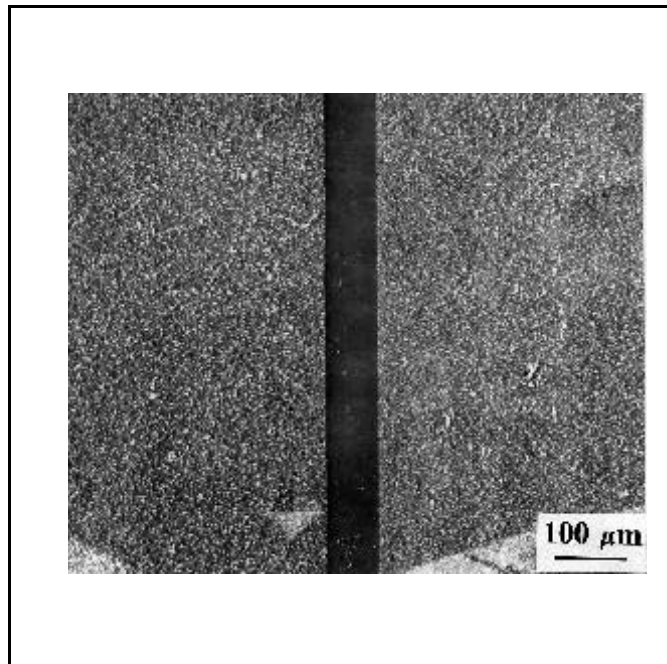


Figura 3.29 Micrografía de una sección transversal del material tipo ATZ/A/ATZ.

Los espesores medidos sobre la micrografía se muestran en la tabla 3.X.

Espesor obtenido ( $\mu\text{m}$ )	Espesor calculado ( $\mu\text{m}$ )	Diferencia ( $\mu\text{m}$ )	Capa
1249	1275	-26	ATZ
67	41	26	A
1155	1275	-120	ATZ

Tabla 3.X Espesor de las capas del material tipo ATZ/A/ATZ junto con el espesor teórico asumiendo que las capas en verde poseen la estructura descrita en la tabla 3.VI

La figura 3.30 muestra una micrografía de la sección transversal del material con 6 capas finas de alúmina en una matriz de circonia, mientras que el espesor de las capas medido sobre la micrografía y su correspondiente valor teórico se recogen

en la tabla 3.XI.

Espesor obtenido ( $\mu\text{m}$ )	Espesor calculado ( $\mu\text{m}$ )	Diferencia ( $\mu\text{m}$ )	Capa
565	595	-30	ATZ
80	41	39	A
65	42	23	ATZ
65	41	24	A
58	42	16	ATZ
90	41	49	A
508	595	-87	ATZ
76	41	35	A
58	42	16	ATZ
72	41	31	A
61	42	19	ATZ
76	41	35	A
566	595	-29	ATZ

*Tabla 3.XI Espesor de las capas medido en el material laminado con capas de distinto espesor. El valor teórico se calculó con los espesores teóricos en verde (tabla 3.VI)*

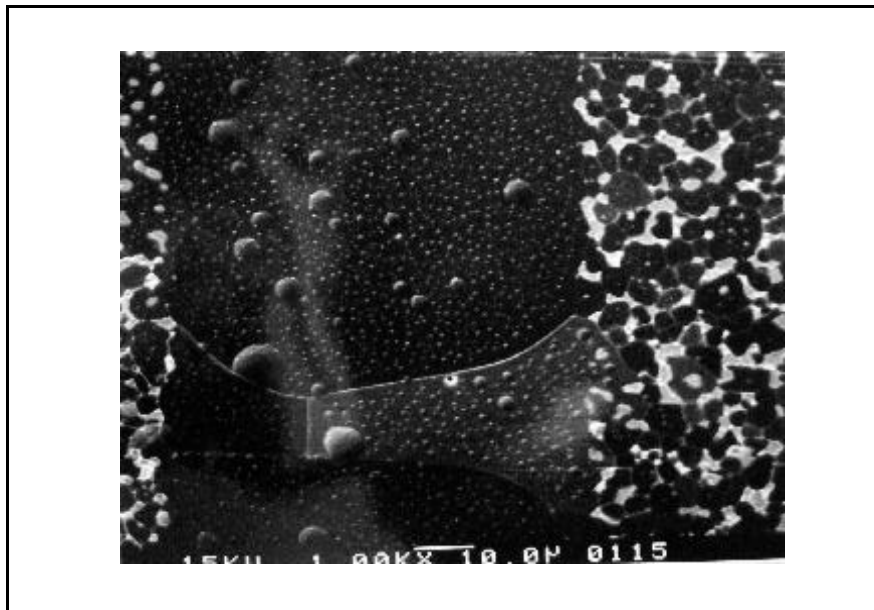
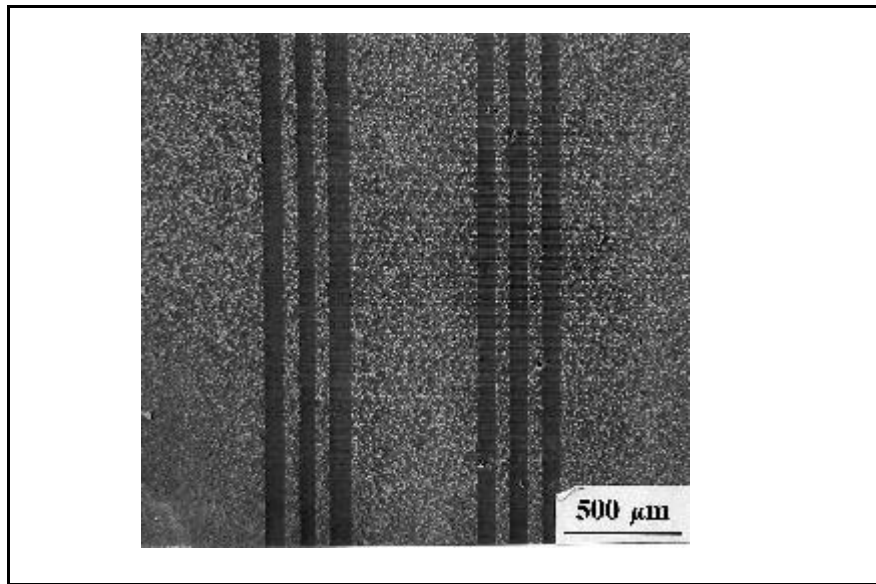


Figura 3.30 Micrografía MEB de un material multicapa de alúmina y ATZ. Donde se aprecia la uniformidad de las capas, así como la alta definición de las interfases. a.- Vista general. b.- Detalle de la capa de alúmina.

Esta serie de valores refleja que, en los dos casos, cuando los

espesores son grandes, el espesor medido de las capas es siempre menor que el teórico calculado, mientras que para los espesores de capas pequeños se obtenía siempre lo contrario. En el caso del material multicapa se aprecia que la uniformidad es elevada en capas de la misma composición, así la alúmina presenta un valor de medio de capa de  $76\pm 7\ \mu\text{m}$  y las capas delgadas de ATZ tienen un espesor medio de  $60\pm 3\ \mu\text{m}$ .

#### **3.2.4 OTROS LAMINADOS DE DISTINTO ESPESOR**

Se intentó obtener por medio de colaje secuencial de suspensiones otros tipos de materiales con distintos espesores entre las capas. Para ello se diseñaron los materiales en los que en una matriz de material compuesto se intentó introducir una fina capa de material puro, bien alúmina o circonita.

Las suspensiones al 70% en peso de contenido en sólidos se prepararon moliendo inicialmente las suspensiones de alúmina y circonita. Tras esto se mezclaron en las proporciones adecuadas con agitación mecánica. Una vez preparadas las suspensiones se procedió al colaje secuencial. Los tiempos de colaje fueron de 5 y 15 minutos para las capas exteriores de la matriz compuesta y de 10 y 30 segundos para las capas intermedias de alúmina y circonita puras respectivamente. La sinterización se realizó a  $1550^\circ\text{C}$  durante 2 horas con velocidad de enfriamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . El estudio reológico y de sinterización se expone en el capítulo de materiales con función gradiente.

Los materiales que se obtuvieron fueron los siguientes:



- 1.- 30%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 30%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 2.- 45%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 45%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 3.- 45%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Y-TZP / 45%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Donde la capa central es de un orden de magnitud menor que las capas que forman la matriz.

El espesor de la capa de alúmina fue de 60 μm en ambos casos (figuras 3.31 y 3.32), mientras que para la capa de circonia fue de 220 μm (figura 3.33). Como no se realizó curva de crecimiento de pared para los materiales mezcla, no se pudo realizar el colaje controlando los espesores de las capas, de modo que los materiales no son simétricos.

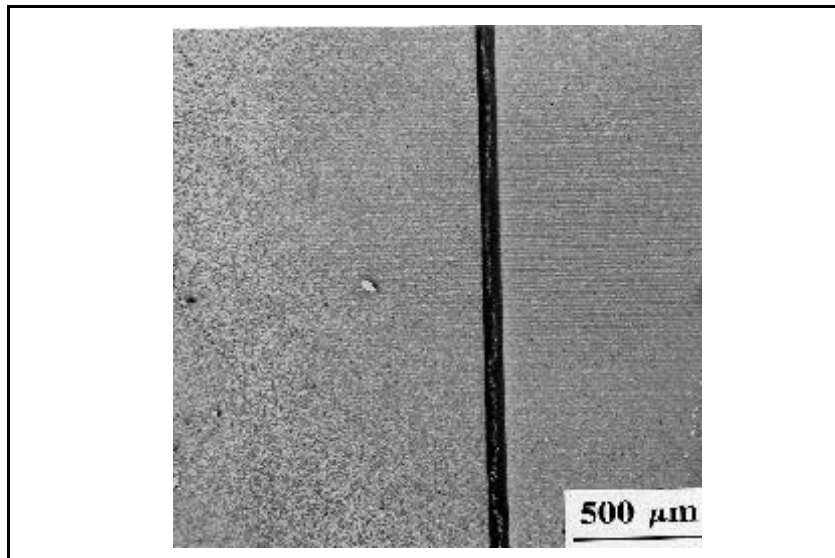


Figura 3.31. Material laminado de matriz con el 30% de alúmina y una fina capa interior de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pura.

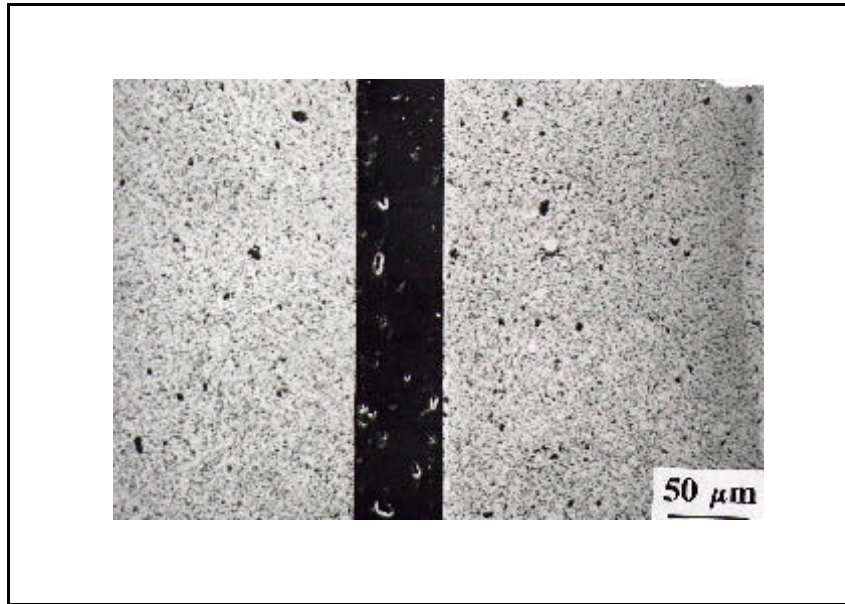


Figura 3.32 Material laminado de matriz con el 45% de alúmina y una fina capa interior de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pura.

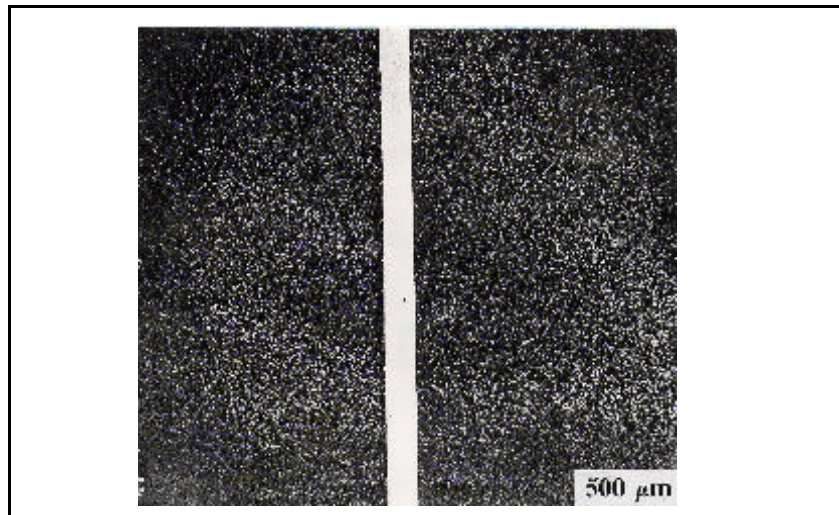
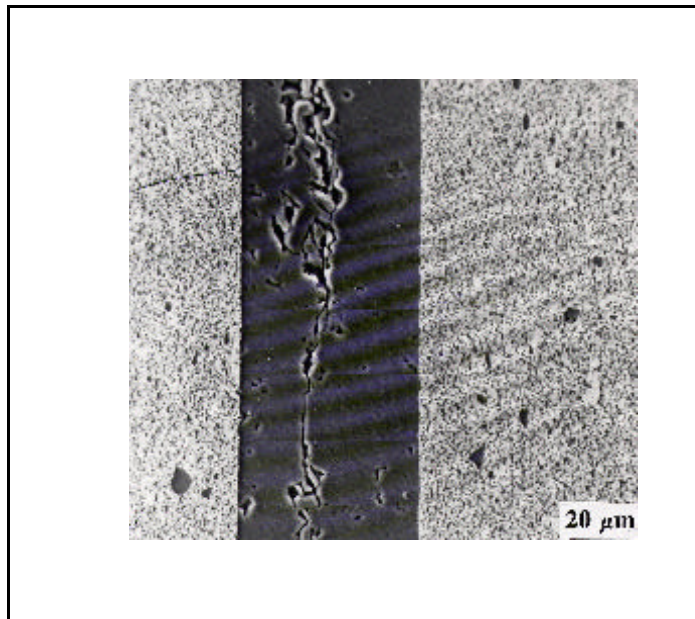
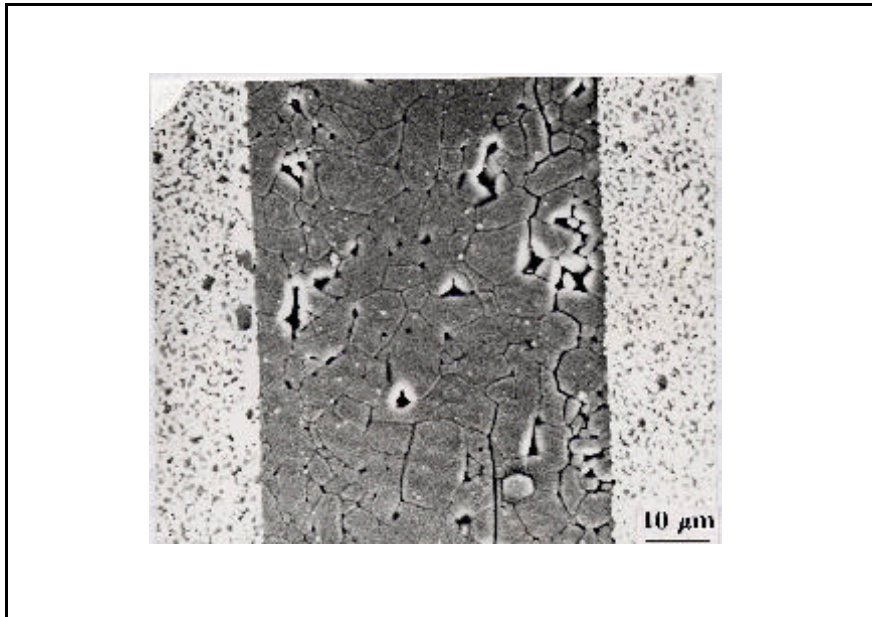


Figura 3.33 Material laminado de matriz con el 45% de alúmina y una fina capa interior de Y-TZP pura.

En los dos materiales que tienen capa de alúmina intermedia apareció una grieta situada en el plano de la capa de alúmina. Esta grieta es claramente debida a las fuertes tensiones residuales (figuras 3.34 a y b) generadas como consecuencia de la gran diferencia en los valores de los coeficientes de expansión térmica capa-matriz. Estas tensiones residuales, de compresión en la capa de alúmina, provocan su fractura longitudinal.

En el caso del laminado con la fina capa de circonita en el medio, esta se encuentra sometida a tensión, como consecuencia de la diferencia en los coeficientes de expansión térmica ( $\alpha_A = 9,37$ ,  $\alpha_Z = 12,8 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ ). Sin embargo esa tensión no fue lo suficientemente elevada como para provocar su fractura.





*Figura 3.34 Ampliación de la capa de alúmina en los materiales (a) de matriz con el 30% de  $Al_2O_3$ ; (b) de matriz con el 45% de  $Al_2O_3$*

Las propiedades de estos materiales por separado (monolíticos) se tratarán más adelante en el apartado de materiales con función gradiente, así como un estudio más detallado de las tensiones residuales.

### **3.3 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS MATERIALES LAMINADOS**

#### **3.3.1 ENSAYOS A FLEXIÓN**

Los materiales tanto laminados como monolíticos sinterizados a  $1700^{\circ}C$  y obtenidos según se muestra en el apartado anterior se ensayaron a tensión y a flexión con objeto de evaluar sus propiedades mecánicas. Los ensayos a flexión en 4 puntos se realizaron aplicando la tensión en la dirección perpendicular a la de las capas. Las dimensiones de las probetas fueron de

40 x 4 x 2 mm. El  $K_{IC}$  de los monolíticos se determinó por el método de entalla. En la tabla 3.XII se presentan los valores del módulo de rotura ( $s_f$ ) y  $K_{IC}$  para algunos de estos materiales.

Muestra	$s_f$ (MPa)	$K_{IC}$ (MPa·m <sup>1/2</sup> )
A(monolítica)	200±20	2,2 ± 0,2
ATZ (monolítica)	750±50	5,0±0,5
AMZ (monolítica)	<20	
A/ATZ (laminado)***	600±40	
A/AMZ (laminado)*	120±15	
ATZ/AMZ (laminado)	227±10	

Tabla 3.XII Propiedades mecánicas de los materiales ensayados a flexión

Las probetas de la composición AMZ se rompieron durante su manipulación antes de poder realizar el ensayo, debido a su elevada densidad de microgrietas, como ya se puso de manifiesto en el correspondiente análisis microestructural. El  $K_{IC}$  de los laminados tampoco se puede medir, ya que la medida de este parámetro parte de la base de que el material es isótropo, y este no es el caso de los laminados.

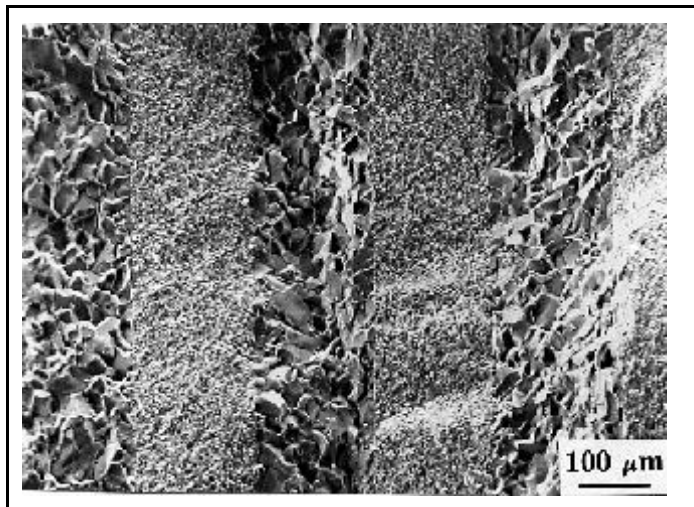
Del análisis de los datos obtenidos se concluye que el material con mayor tenacidad y mayor módulo de rotura es la ATZ. Por otra parte el módulo de rotura y la tenacidad de la alúmina pura es baja, debido a su elevado tamaño de grano. En el caso de los laminados que contenían capas de alúmina pura, la superficie en

---

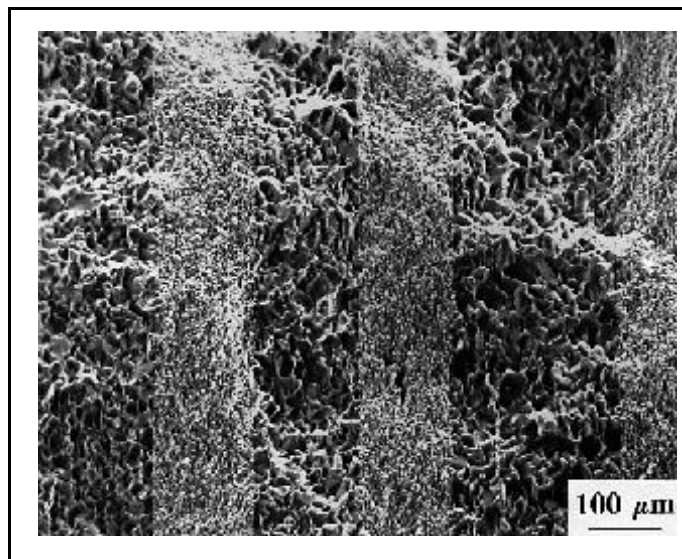
\*\*\*La primera capa de la superficie a tensión fue de ATZ y AMZ respectivamente.

tensión pertenecía a una capa de material compuesto. En el caso del laminado AMZ/ATZ, no se pudo distinguir en qué capa se aplicó la tensión. Es de destacar el hecho de que el módulo de rotura del material laminado A/ATZ es mayor que la media de los módulos de rotura de los dos materiales por separado. Este resultado no está en concordancia con los valores obtenidos para este mismo material en el ensayo a tracción.

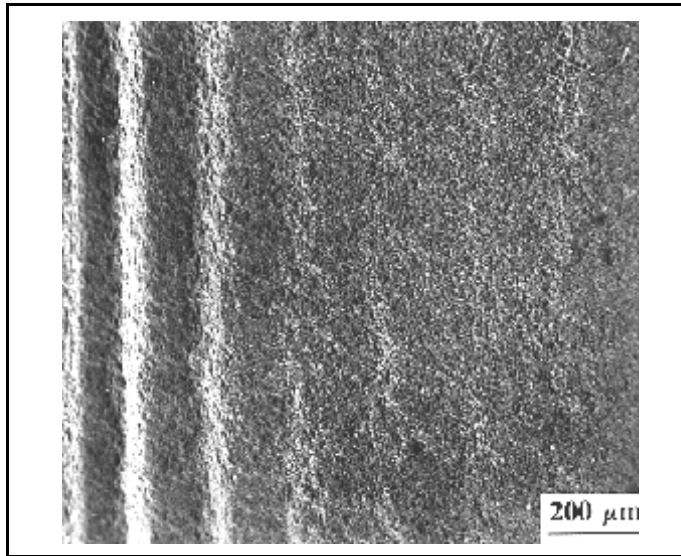
En las micrografías de la superficie de fractura de estos materiales (figuras 3.35, 3.36) se observa con mayor claridad la diferencia en los tamaños de grano entre las capas de alúmina pura y las de material compuesto descritas anteriormente. En el caso del laminado de ATZ/AMZ (figura 3.37), esta diferencia en tamaños de grano de una capa a la otra no existe. La superficie de la fractura en estos materiales es ondulada, lo que sugiere que las capas se encuentran sometidas a estados de tracción con presión como describieron Takebe y Morinaga<sup>79</sup>.



*Figura 3.35 Micrografía de la superficie de fractura de un material laminado A/ATZ. Las capas de elevado tamaño de grano corresponden a alúmina pura, mientras que las capas de menor tamaño de grano corresponden a ATZ*



*Figura 3.36 Micrografía de la superficie de fractura de un material laminado A/AMZ.*

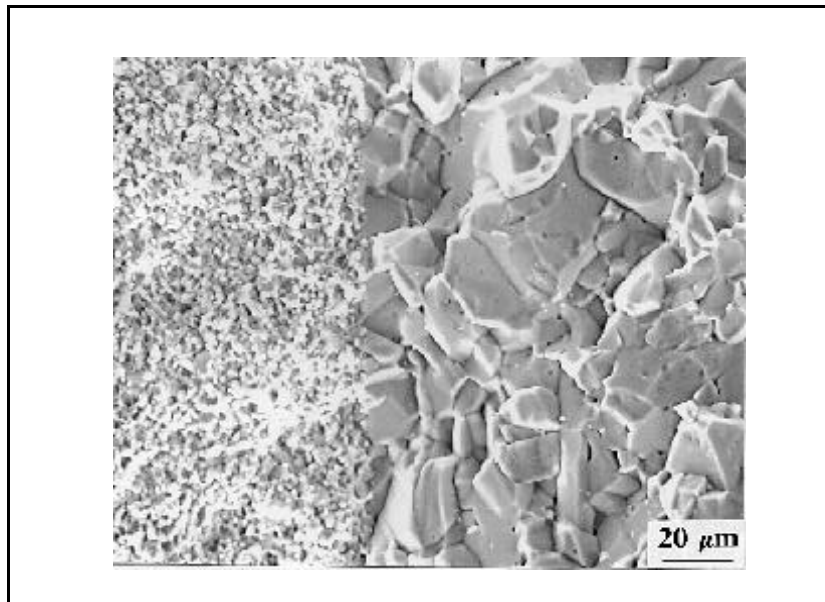
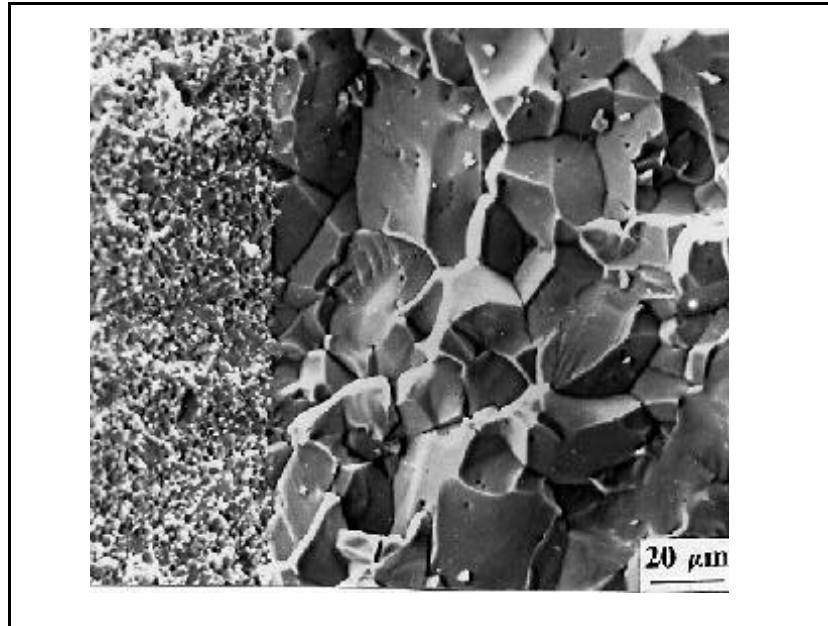


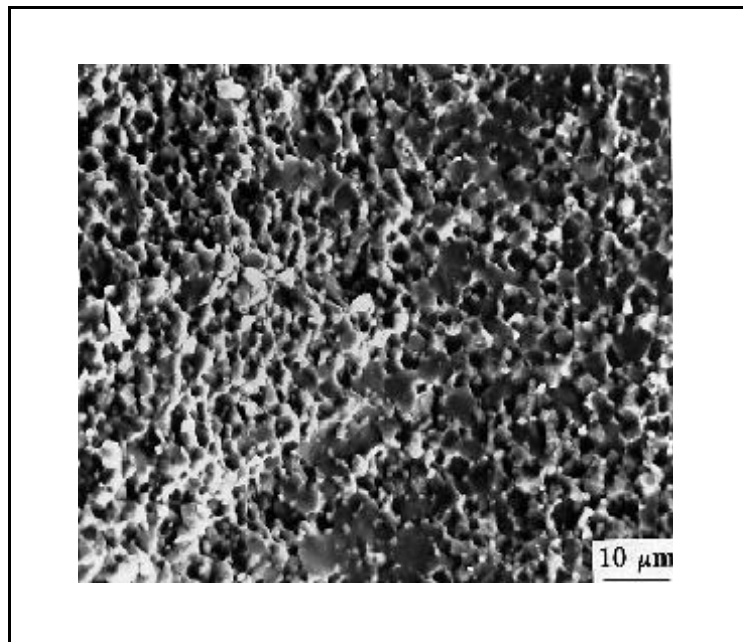
*Figura 3.37 Micrografía de la superficie de fractura de un material laminado AMZ/ATZ.*

El análisis más detallado de dichas superficies puede dar información sobre si la fractura ha sido intergranular o transgranular. De las micrografías de los dos laminados que contienen alúmina pura (figuras 3.38 a y b) se desprende que en la alúmina la fractura es fundamentalmente intergranular.

En la capa de ATZ (figuras 3.38 a y c) la fractura se produce por un mecanismo combinado, mayoritariamente transgranular. En las micrografías se aprecia claramente que los granos de alúmina están rotos en forma plana (ruptura transgranular), mientras que en los puntos triples se aprecia la rugosidad típica de ruptura intergranular.







*Figura 3.38 Ampliación de la zona de de la interfase en la superficie de fractura de los tres materiales laminados, a.- A/ATZ, b.-A/AMZ, c.-ATZ/AMZ.*

Por su parte, en el caso de las capas AMZ (figuras 3.38 b y c) se desarrolla la fractura de un modo intergranular. La diferencia entre los tipos de fractura que presentan AMZ y ATZ se ve claramente en la micrografía de la figura 3.38 c, correspondiente a un material ATZ/AMZ. En la capa de alúmina con circonita tetragonal se observan superficies planas de granos de alúmina que han roto transgranularmente, mientras que en la capa con circonita monoclínica sólo se aprecia ruptura intergranular con ausencia de caras planas.

### **3.3.2 ENSAYOS A TRACCIÓN**

#### **3.3.2.1 Resistencia a la tracción**

Se estudiaron, por medio de ensayos a tracción, las propiedades mecánicas de los materiales monolíticos y multicapa sinterizados a 1700°C en vacío. Este ensayo da una información globalizada de

las propiedades mecánicas de los compactos laminados al estar implicado todo el volumen de material.

Los resultados en estos ensayos se recogen en la tabla 3.XIII.

Muestra	Módulo de Rotura (MPa)	Módulo elástico (GPa)	Coefficiente de Poisson
A	90±6	404±28	0,26±0,02
ATZ	403±20	300±21	0,21±0,01
AMZ	43±3	12±1	0,122±0.008
A/ATZ	171±12	371±26	0,21±0.01
A/AMZ	23±2	158±11	0,096±0.007
ATZ/AMZ	209±15	374±26	0,21±0.01

*Tabla 3.XIII Valores de las propiedades mecánicas obtenidas por medio del ensayo de tracción.*

En esta tabla se observa que el orden de los materiales monolíticos atendiendo a su módulo de rotura es el mismo que en el ensayo de flexión. Como era de preveer, los valores de  $s$  obtenidos en el ensayo a tracción son inferiores a los obtenidos en el ensayo a flexión, como consecuencia de ser todo el material el sometido a análisis.

En el caso de los laminados A/ATZ y A/AMZ los valores del módulo de rotura obtenidos en el ensayo a tracción son anormalmente más bajos que los obtenidos en el ensayo a flexión. Tomando el dato de resistencia a la tracción es indicativo de la resistencia total del material, se pone de manifiesto que en los ensayos de flexión el valor del módulo de rotura obtenido depende

fuertemente de la naturaleza de la capa sometida a tracción. En el caso del ensayo a flexión, el módulo de rotura es superior a la media de los módulos de rotura de los monolíticos de la misma composición, sin embargo en el caso del ensayo a tracción el módulo de rotura es menor que la media de los materiales laminados de igual composición.

En la tabla 3.XIV se recogen los datos de módulo de rotura y elástico obtenidos para las muestras monolíticas y laminadas, junto con los datos calculados aplicando la regla de las mezclas. Los tantos por ciento de cada capa en el total del laminado han sido medidos sobre la micrografía de MEB tras los ensayos.

Muestra	% AMZ	% ATZ	% A	$s_t$ (MPa)		E (GPa)	
				Exp.	Cal.	Exp.	Cal.
A	0	0	100	90	90	404	404
ATZ	0	100	0	403	403	299	299
AMZ	100	0	0	43	43	12	12
A/ATZ	0	47	53	171	238	357	355
A/AMZ	48	0	52	23	68	158	208
AMZ/ATZ	49	51	0	209	227	374	159

Tabla 3.XIV Valores experimentales y cálculados según la regla de las mezclas de  $s_t$  y E para los materiales laminados y monolíticos.

En el caso del laminado AMZ/ATZ, las dos propiedades reflejadas en esta tabla presentan comportamientos anómalos desviándose de las ley de las mezclas. Esta anomalía es especialmente drástica para el caso del módulo de elasticidad, el cual sobrepasa en el caso del laminado el valor de los monolíticos

que lo forman. Este hecho singular se puede justificar si se analizan las tensiones residuales generadas en el material durante la sinterización, análisis que se realizará más adelante.

### **3.3.2.2 Ensayos de fatiga cíclica**

Con probetas de igual diseño que las utilizadas para el ensayo de rotura a tracción se realizó el ensayo de fatiga cíclica en las muestras ATZ, AMZ/ATZ y A/AMZ. El número de ciclos hasta la rotura se muestran en la tabla 3.XV.

Muestras	ATZ	AMZ/ATZ	A/ATZ
Nº de ciclos hasta rotura	$1,4 \times 10^5$	$6,1 \times 10^4$	$5,2 \times 10^3$

*Tabla 3.XV. Número de ciclos tracción-relajación hasta la rotura de las muestras en el ensayo de fatiga. La carga de la tracción fue de 34 MPa.*

Los resultados muestran que aunque la tendencia en los valores sigue una pauta similar a la obtenida en los ensayos estáticos, es decir, la resistencia a la fractura es  $ATZ > AMZ/ATZ > A/ATZ$ , el valor absoluto de dichas magnitudes es bien diferente. Así, mientras que la resistencia a la fatiga cíclica puede considerarse similar en el monolítico ATZ y en el laminado AMZ/ATZ, es  $\approx 10$  veces inferior en el laminado A/ATZ.

### **3.3.2.3. Emisión acústica**

Durante los ensayos de rotura a tracción de las muestras, se registró también su espectro de emisión acústica, Este espectro recoge el número de emisiones acústicas de una amplitud determinada que emite la muestra durante el ensayo de rotura. Cuando se genera una grieta en el material, se produce una emisión acústica de una amplitud determinada. Si se registra el número de emisiones durante el ensayo, se puede tener una información valiosa de los procesos de fractura. Para el material

AMZ, este tipo de espectro no se pudo registrar, dado que las bajas propiedades mecánicas no generaron señales detectables.

Para la muestra A, según se aprecia en la figura 3.39 a, la fractura produce un número muy bajo de sucesos en un tiempo muy corto. Esto es debido al elevado tamaño de grano de la alúmina. Como ya se ha indicado los tamaño de grano elevados generan fractura transgranular. Al ser el número de deflexiones de la grieta muy bajo, el número de emisiones acústicas es muy bajo y la grieta avanza rápidamente a través del material, es decir, la fractura se completa en muy poco tiempo (30 segundos), es decir, comportamineto frágil.

Por su parte en la muestra ATZ (figura 3.29 b) se observó como el número de emisiones era mucho mayor, lo que está en acuerdo con el mecanismo intergranular observada en las superficies de fractura por SEM. Este mecanismo intergranular fuerza la creación de muchas más grietas y por tanto más emisiones. Del mismo modo el tiempo hasta completar la fractura es mucho mayor (170 segundos). Esto indica que la muestra posee una fractura progresiva.

Para los materiales laminados, en la muestra A/AMZ (figura 3.29 c) el tiempo para completar la fractura es muy pequeño (> 10 segundos), así como el número de sucesos que se registran. Esto es debido al alto grado de degradación al que está sometido el material, en el cual las grietas ya están formadas.

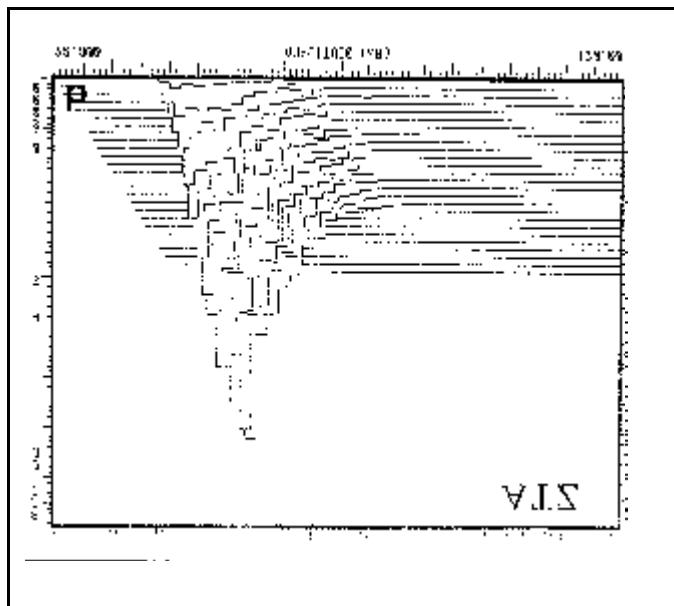
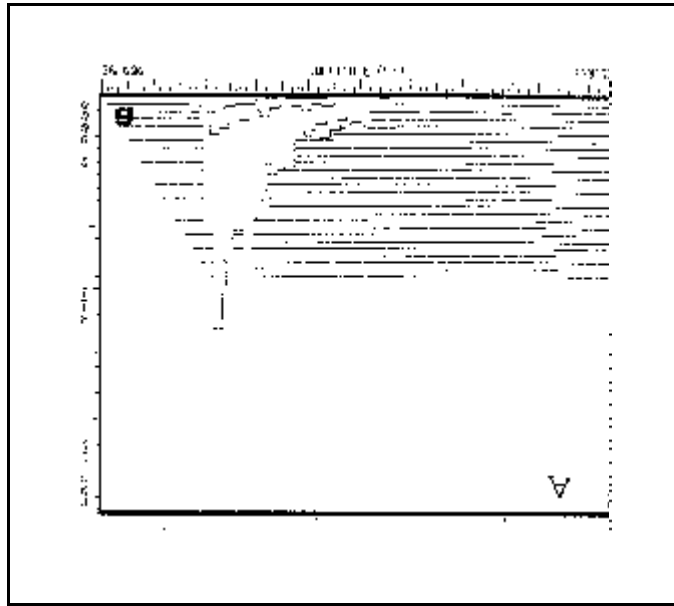
La muestra A/ATZ (figura 3.29 d) presenta un número de sucesos que se ajustan a la ley de las mezclas, si bien el tiempo hasta la rotura es un poco menor (50 segundos). Esto hace

---

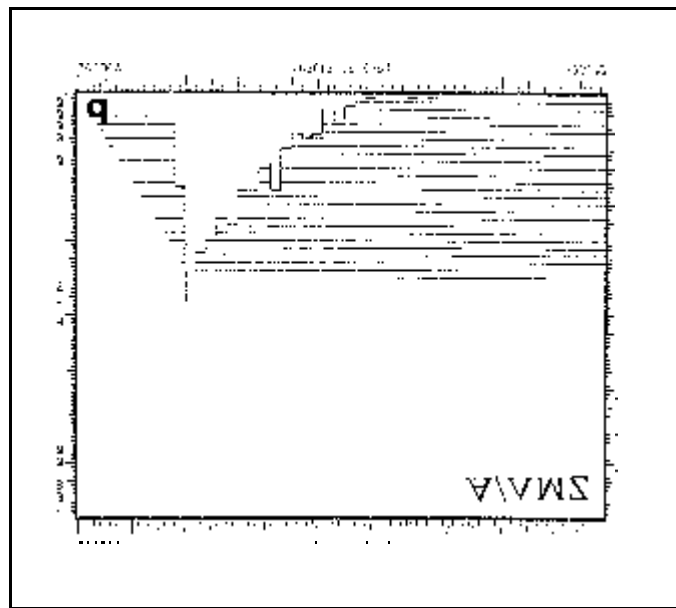
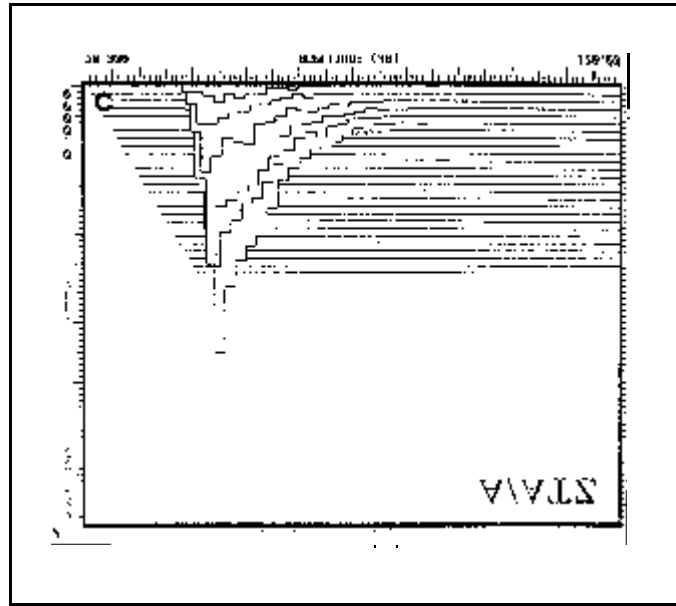
suponer que el proceso de fractura está dominado por la alúmina en los primeros estadios y posteriormente es la ATZ la que rige el proceso, de un modo similar al descrito por Sbaicero y Evans para materiales laminados reforzados por fibra de vidrio<sup>70</sup>.

Para la muestra AMZ/ATZ, es de esperar que el número de sucesos sea pequeño, así como el tiempo hasta la rotura si tomamos como base lo ocurrido en el material A/AMZ. Sin embargo en el espectro (figura 3.29 e) se observan como el número de sucesos sigue la ley de las mezclas. No obstante, el tiempo hasta la rotura del material (110 segundos) es superior al esperado si existieran grietas en el material.

En la muestra AMZ/ATZ, se observa como al comienzo de la fractura el número de sucesos sigue una tendencia distinta con el tiempo que en el caso de las demás muestras, es decir, tarda más tiempo en llegar a producirse un número elevado de sucesos, que se da antes de la ruptura catastrófica del material. Este hecho se puede justificar considerando el estado de tensiones residuales a que está sometido el laminado, así como con la presencia de circonita sin estabilizar, lo que evita que se generen grietas hasta que la tensión residual ha sido superada, momento en el que se generan gran cantidad de ellas.







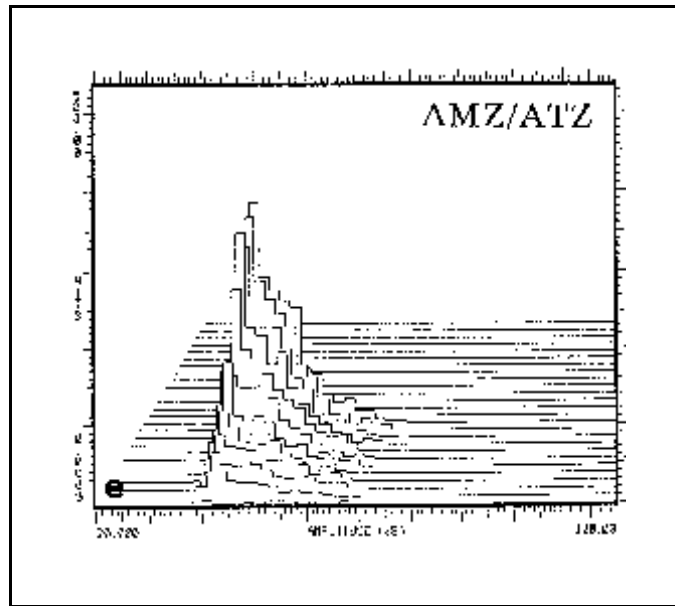


Figura 3.39 Espectros de emisión acústica registrados durante el ensayo de rotura a tracción de los materiales monolíticos (a y b) y laminados (c, d y e).

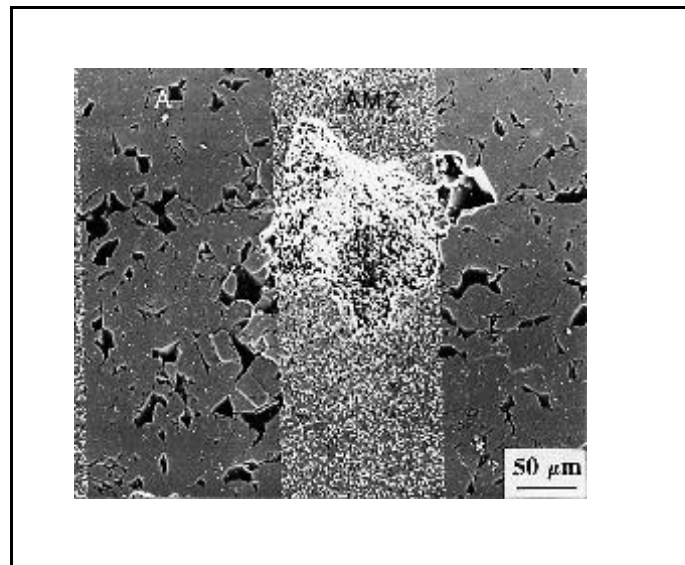
### **3.3.3 ENSAYOS DE INDENTACIÓN**

Con objeto de evaluar el avance de una grieta a través de las interfases se procedió a realizar indentaciones tipo Vickers en los materiales laminados sinterizados a 1700°C. Las cargas utilizadas fueron de 20 Kg (196 N) y el tiempo de duración de aplicación de la carga fue de 5 segundos.

#### **3.3.3.1 Indentaciones en las multicapas A/AMZ**

Según las dilatometrías efectuadas en los materiales monolíticos sinterizados (Fig 3.26), el material AMZ sufre una gran expansión durante el enfriamiento como consecuencia de la transformación martensítica  $t \rightarrow m$  de la  $ZrO_2$ . Dicha expansión hace que las capas de esta composición en el material laminado estén sometidas a compresión, mientras que las capas de alúmina se encuentran a tracción. Las tensiones residuales de

esta naturaleza se ponen de manifiesto mediante un ensayo de indentación. Sin embargo, como se ha visto en el correspondiente análisis microestructural, este tipo de laminados está lleno de defectos (microgrietas) en las capas AMZ, asimismo las capas de alúmina presentan un elevado tamaño de grano, de modo que resulta muy difícil hacer indentaciones que generen grietas definidas. Las micrografías de la figura 3.40 muestran intentos de generar grietas en este material. Como se aprecia no se han podido generar grietas definidas.



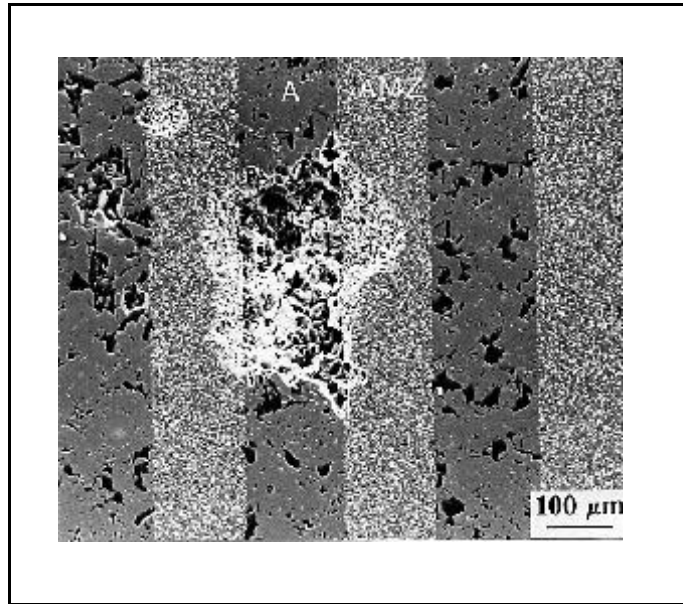


Figura 3.40 Indentaciones realizadas en la muestra laminada A/AMZ. A.- En la capa AMZ, b.- En la capa A.

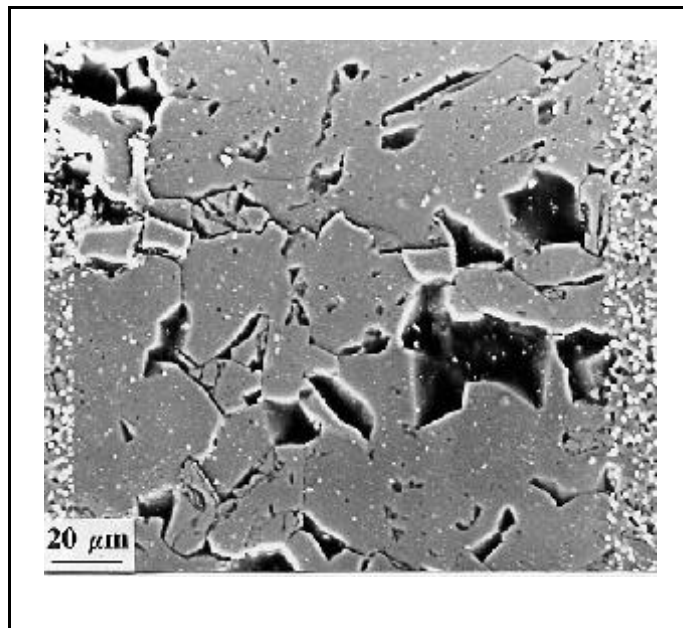


Figura 3.41 Grieta propagada en una capa de alúmina que se ve frenada al interferir con la capa de AMZ.

En la figura 3.41 se puede apreciar la poca definición de las grietas generadas y la dificultad de su estudio. Sin embargo si parece observarse como la grieta, tras avanzar por una capa de alúmina, se detiene en la capa de AMZ.

### 3.3.3.2 Indentaciones en las multicapas AMZ/ATZ

Por las mismas razones expuestas en el caso anterior, y teniendo en cuenta la expansión de cada capa, en el laminado ATZ/AMZ se puede presumir una situación de tensión-compresión como la que se esquematiza en la Figura 3.42.

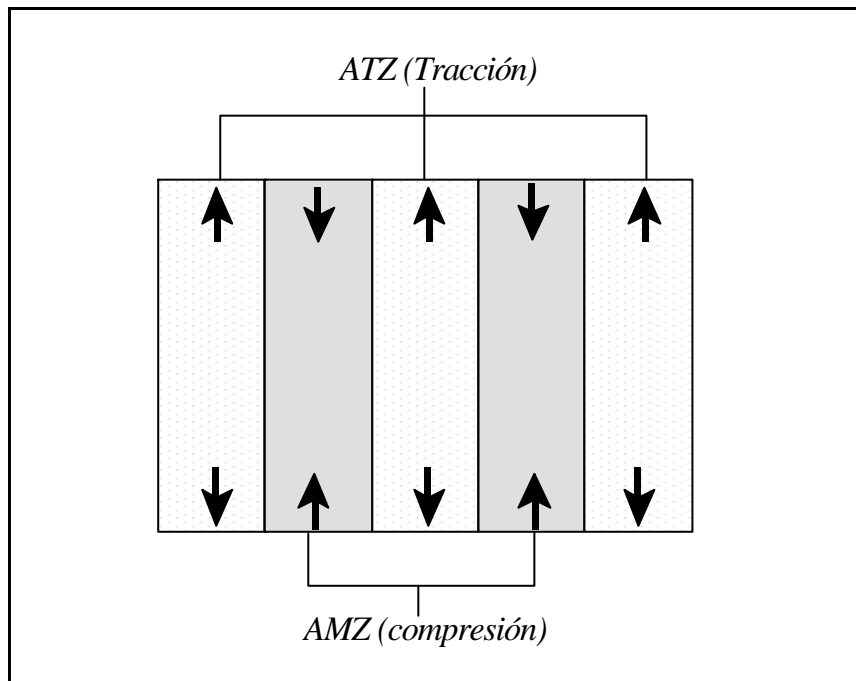
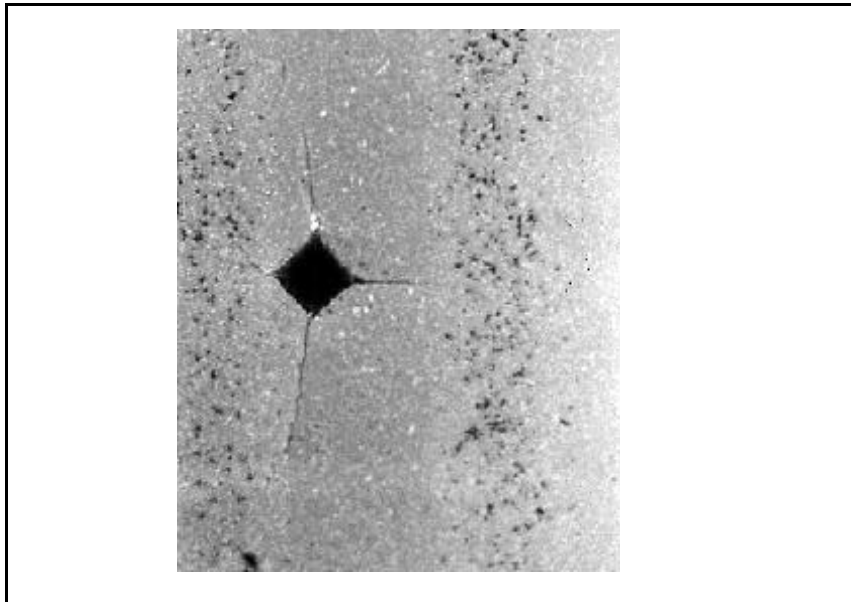


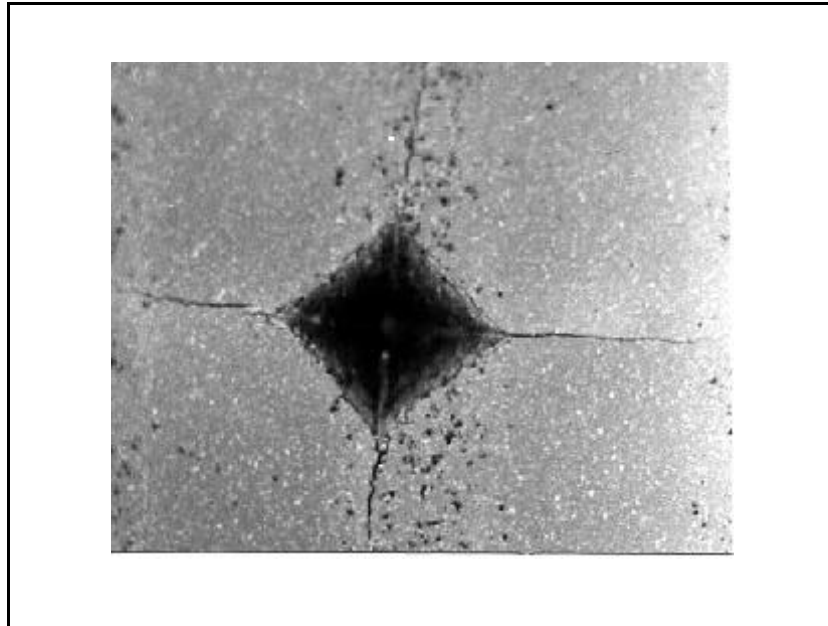
Figura 3.42 Estado de tensiones en el material AMZ/ATZ.

Las indentaciones realizadas en las capas AMZ y ATZ, en ambos casos con pocos defectos y pequeño tamaño de grano, claramente confirman que las capas AMZ están sometidas a

tensiones residuales de compresión. Es decir, cuando las grietas generadas por la indentación avanzan perpendicularmente a estas capas, ven su crecimiento fuertemente impedido. Por el contrario las grietas que avanzan perpendicularmente a las capas ATZ ven favorecido su crecimiento ya que en este caso las tensiones residuales son de tracción. La figura 3.43 (a y b) muestra un ejemplo de cada uno de estos casos.



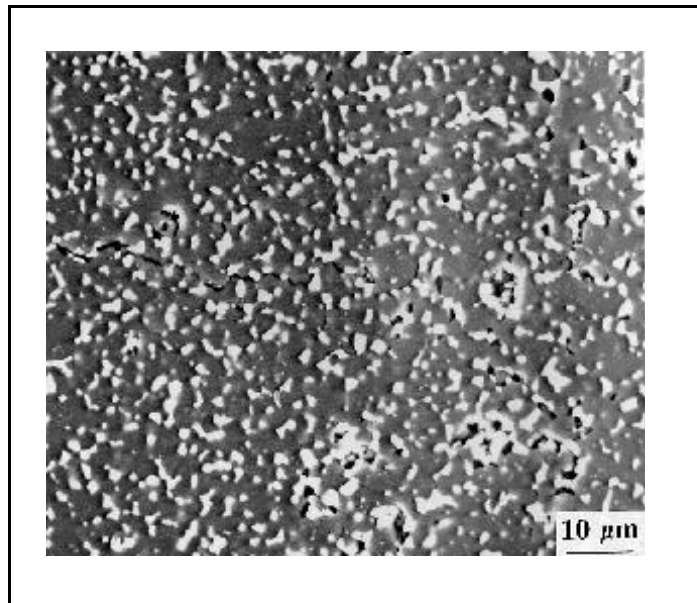
*Figura 3.43 Indentaciones realizadas en una capa AMZ (a) y en una capa ATZ (b) en el material laminado AMZ/ATZ.*



La capa AMZ (figura 3.44) es fácilmente identificable por su aparente porosidad producida, sin duda, como consecuencia del arranque, que se ve favorecido por la transformación  $t\rightarrow m$  de la circonita, como ya se ha mencionado anteriormente.

### 3.3.3.3 Indentaciones en el material ATZ/A/ATZ

Se utilizó el material multicapa tipo Sandwich de distinto espesor con estructura ATZ/A/ATZ descrito anteriormente. La indentación se realizó en la capa ATZ de modo que la grieta avanzara a través de la capa de alúmina. En este caso las capas de alúmina y las de ATZ poseen un coeficiente de expansión muy similar (figura 3.26), por lo tanto se puede asumir que las tensiones residuales que operan en las intercaras son despreciables .

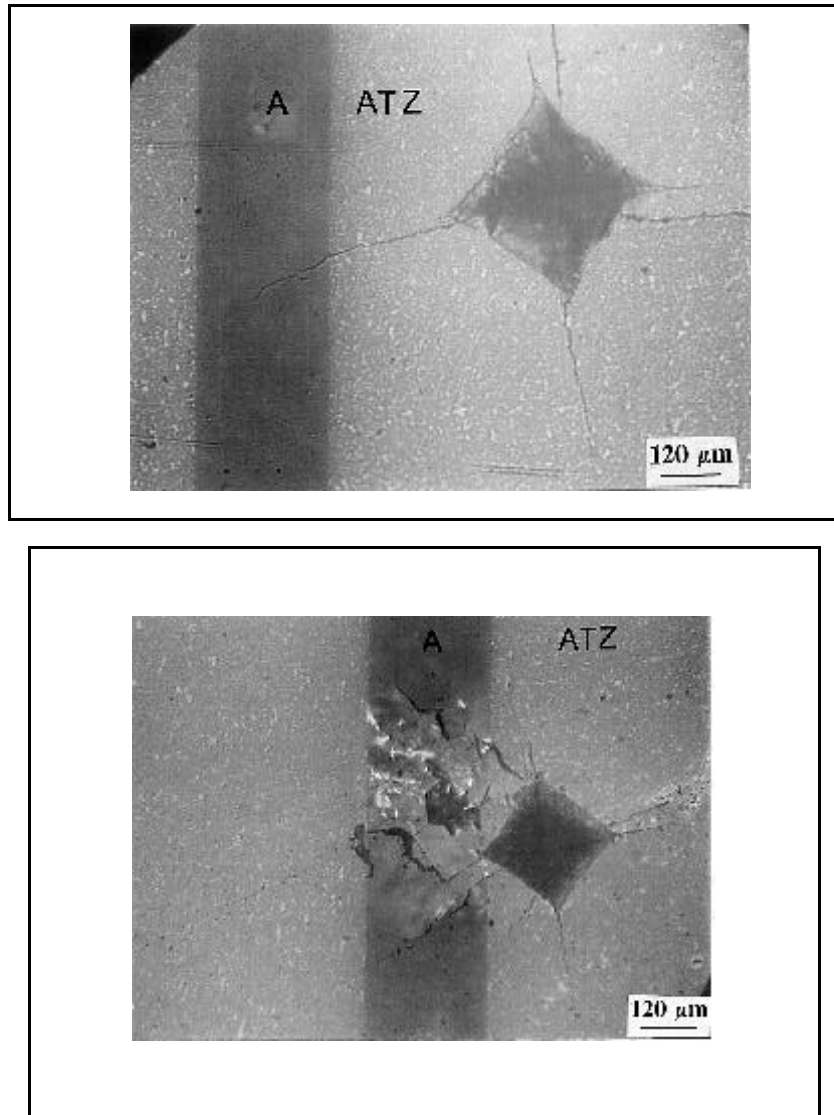


*Figura 3.44 Avance de una grieta a través del material ATZ hasta interceptar con la interfase ATZ/AMZ. En ese momento la grieta se detiene.*

Se obtuvieron dos tipos de laminados, a saber:

- Laminados ATZ/A/ATZ sinterizados a 1550°C. En este caso la capa de alúmina posee un tamaño de grano pequeño (? 4 μm).
- Laminados ATZ/A/ATZ sinterizados a 1700°C en vacío de  $5 \times 10^{-6}$  torr. De esta forma se consigue que el tamaño de grano de la capa de alúmina sea muy superior (? 50 μm) sin que se modifique sustancialmente el tamaño de grano de las capas adyacentes de ATZ.





*Figura 3.45 Micrografías de microscópio óptico de indentaciones realizadas en el material ATZ con una capa de A. La grieta se ve frenada por (a) deflexión de borde de grano o (b) multiagrietamiento.*

Cuando la indentación se realiza en el laminado sinterizado a 1550°C, la grieta ignora la presencia de la capa de alúmina progresando de manera similar a las grietas situadas en la capa de ATZ, produciéndose finalmente un "patern" simétrico, como se puede observar en la figura 3.46 (b). Por el contrario cuando la indentación se lleva a cabo en el laminado sinterizado a 1700°C, la grieta queda "atrapada" en la capa de alúmina (figura 3.46 (a)). Esta capa actúa como "barrera" a la propagación de la grieta, bien deflectando la grieta a través de bordes de grano de la alúmina (figura 3.45 (a)), o bien produciendo multifisuraciones (fig 3.45 (b)). En ambos casos la capa de alúmina impide la propagación de la grieta más allá de la interfase A/ATZ. Este hecho puede ser explicado teniendo en cuenta el campo de tensiones residuales intergranulares creado como consecuencia de (i) la intrínseca anisotropía del cristal de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $a_1 = 8.65 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$  y  $a_2 = 7.80 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ ) y (ii) del elevado tamaño de grano de la capa de alúmina que hace posible que dichas tensiones residuales adquieran valores muy altos<sup>143</sup>, hasta tal extremo que puede llegar a producirse microfisuración espontánea.

Cuando una grieta que se está propagando penetra en la capa de alumina, sigue un camino de borde de grano en cuanto le es posible, como se aprecia en la figura 3.47.

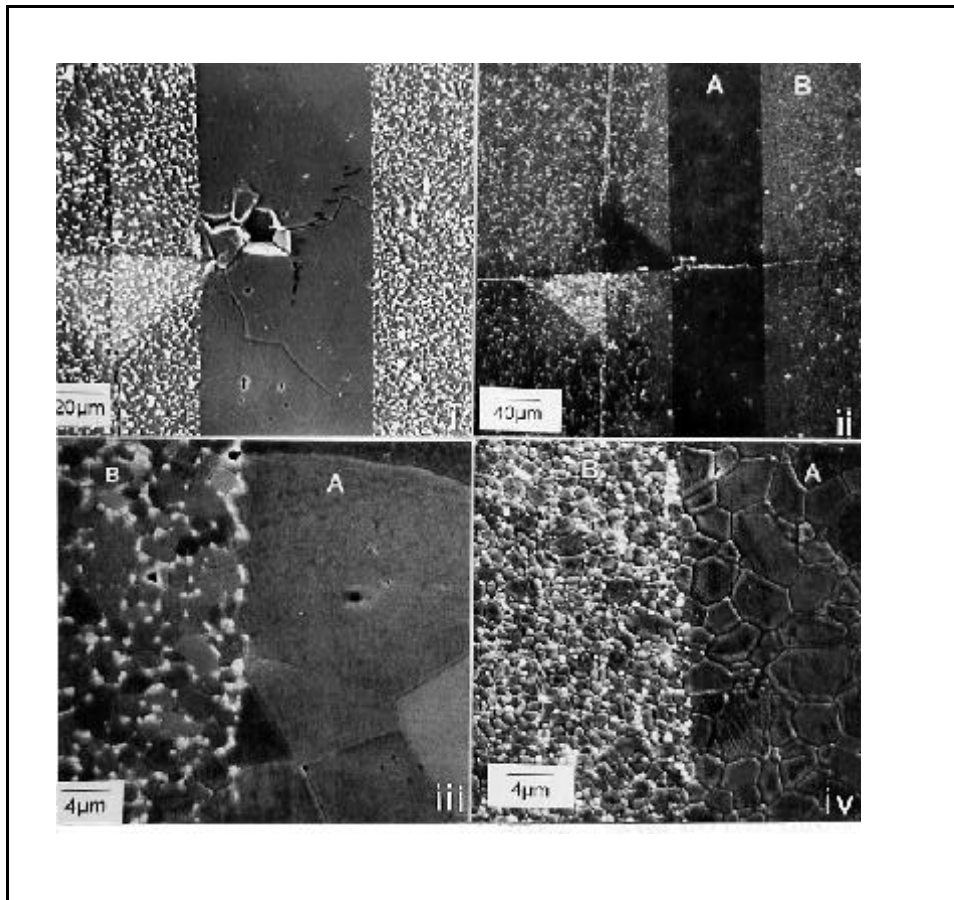


Figura 3.46 Distinto comportamiento de los materiales respecto a la indentación y diferencia en los tamaños de grano. i y iii.-Material sinterizado a 1700°C; ii y iv Material sinterizado a 1550°C.

Este resultado pone de manifiesto que es factible diseñar materiales con capas de alúmina intercaladas que pueden incrementar la resistencia a la propagación de una grieta produciendo un efecto de curva R.

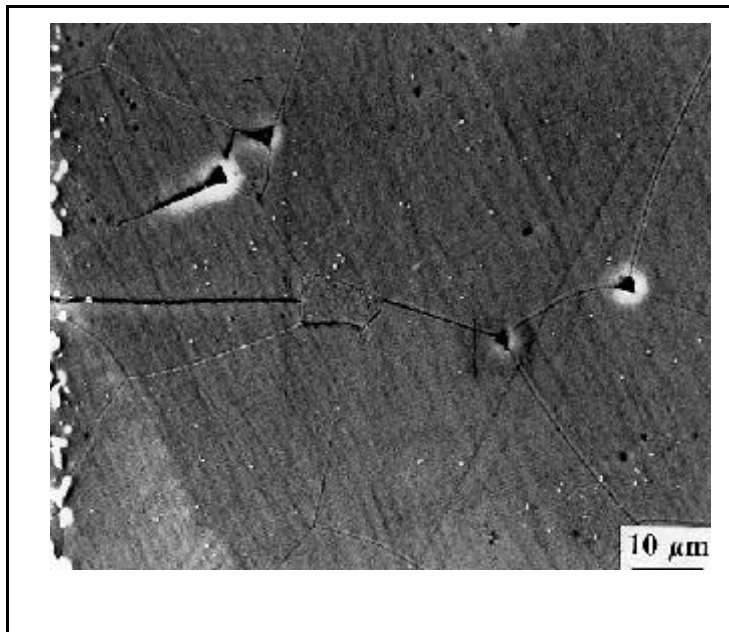


Figura 3.47 Avance de la grieta que ha sido generada en la capa de ATZ e interfiere con la capa de alúmina. En el primer grano sigue un recorrido transgranular y a partir de este, avanza sigue un recorrido intergranular.

### **3.3.4 CALCULO DE TENSIONES RESIDUALES EN LOS COMPACTOS LAMINADOS**

Del estudio dilatométrico de los diferentes compactos monolíticos se desprende que al ser muy parecidos los coeficientes de expansión térmica de la alúmina y del compuesto ATZ, las tensiones residuales que se generan en las intercaras de los laminados tipo A/ATZ son prácticamente despreciables. No es este el caso de los compactos laminados del tipo A/AMZ y ATZ/AMZ. Si tenemos en cuenta la relación<sup>144</sup>:

$$s_R = \frac{1}{2} \frac{E}{1 - \nu} \epsilon$$

donde E es el módulo elástico,  $\nu$  el coeficiente de Poisson y  $\epsilon$  el

---

incremento de la deformación unitaria entre dos capas consecutivas, se puede evaluar la magnitud de las tensiones residuales generadas.

Para el laminado A/AMZ, entre 700 y 600°C el valor de  $s_R$  generado sobre las capas de lúmina se puede calcular sabiendo que:

$$\epsilon = 2.340 \times 10^{-3} \text{ (figura 3.26)}$$

$$E_A = 405 \text{ GPa (Tabla 3.XIII)}$$

$$\alpha_A = 0.2565 \text{ (Tabla 3.XIII)}$$

Se obtiene que las capas de alúmina están sometidas a una tensión residual de tracción de  $s_R = 600 \text{ MPa}$ . Este valor es claramente superior a la resistencia a la tracción de la capa de alúmina, la cual fué estimada, en muestras monolíticas de similares características, en  $\approx 100 \text{ MPa}$ . Este hecho justifica el tipo de grietas observado en estos laminados (figura 3.24) . La figura 3.48 muestra un esquema del sistema cuando se produce la transformación martensítica.

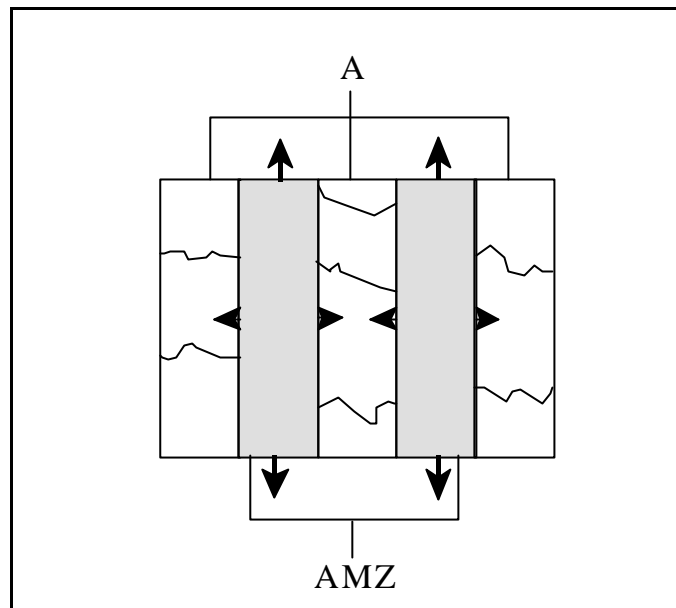


Figura 3.48 Esquema de la expansión que se produce en el material laminado durante la transformación  $t \rightarrow m$

En el caso de la muestra ATZ/AMZ,  $E_{AMZ} = 299,5 \text{ GPA}$ ,  $\nu_e = 2,3 \times 10^{-3}$ ,  $\nu_{ATZ} = 0,2111$  (tabla 3.XIII). Por tanto aplicando la fórmula anteriormente descrita, la magnitud de las tensiones residuales es de  $s_R \approx 400 \text{ MPa}$ . Esta tensión es ligeramente inferior al valor de resistencia a tracción calculado en los monolíticos de ATZ. Por tanto en este caso no se produciría el típico agrietamiento observado en el laminado A/ATZ. El módulo elástico estimado, según la ley de mezclas, en los laminados A/ATZ y A/AMZ, está razonablemente de acuerdo con el calculado.

Sin embargo el valor del módulo de Young obtenido en el ensayo de tracción en el laminado AMZ/ATZ es muy superior (aproximadamente el doble) al esperado teniendo en cuenta la mencionada ley de las mezclas. Este comportamiento inesperado y que nunca antes ha sido descrito para compuestos frágiles, puede ser debido a la interacción entre el campo externo  $\xi$

aplicado) y las tensiones residuales internas ( $s_R$ ). En el caso del compuesto laminado ATZ/AMZ el alto valor de  $E_T$  obtenido está sin duda relacionado con las fuertes tensiones residuales de tracción-compresión a que se encuentran sometidas las capas. Si analizamos el sistema teniendo en cuenta las tensiones residuales:

$$s = E_T e$$

$$s_i = (s - s_R) E_i e$$

Siendo  $s$  la tensión aplicada,  $e$  la deformación unitaria,  $E_T$  el módulo elástico experimental y  $E_i$  el de la capa  $i$ . Puede ocurrir que  $E_T > s_R E_i$  como consecuencia de la interacción de ambos campos. Una posible explicación de este comportamiento anómalo sería que el módulo elástico en compresión ( $E_c$ ) fuese muy diferente al módulo elástico en tracción ( $E_t$ ). Este supuesto puede perfectamente ocurrir en el caso de la capa AMZ en donde existe una gran densidad de microgrietas. Es bien conocido que el módulo elástico en tracción es mucho más sensible a los defectos que el módulo elástico en compresión, por tanto puede ocurrir que  $E_c \gg E_t$ . En este supuesto, durante el ensayo de tracción del laminado para determinar el módulo elástico total, el módulo elástico de las capas AMZ sería el correspondiente a un ensayo de compresión ( $E_c$ ), ya que la  $s_t$  aplicada (60 MPa) es muy inferior al valor de  $s_R$  que comprime la capa (-400 MPa).

Este efecto ha sido muy poco tratado en la literatura. Wagner y colaboradores<sup>145</sup> han puesto de manifiesto que en el caso de materiales laminados fibra de carbono/resina epoxi reforzada con

vidrio, cuando el número de capas  $< 10$  se puede producir un fuerte incremento del módulo elástico con respecto al esperado según la ley de las mezclas.

### **3.4. MATERIALES CON FUNCIÓN GRADIENTE**

Cuando la diferencia en los coeficientes de expansión y en los módulos de elasticidad entre las capas de un compacto laminado son notables, se producen tensiones internas que, si son demasiado grandes pueden llegar a producir delaminación y/o fractura. Tal es el caso de los materiales con alto contenido en circona y finas capas de alúmina en su interior (figura 3.34), en las cuales la diferencia en los coeficientes de expansión térmica y principalmente la variación en el módulo de elasticidad, generan unas tensiones de compresión de tal magnitud que rompen la capa de alúmina intermedia.

Con objeto de amortiguar estas tensiones, concentradas en las intercaras, se ha utilizado el concepto de material con función gradiente. Se ha diseñado un FGM dentro del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y-TZP}$ , en el cual la composición variaba desde la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pura hasta la Y-TZP con incrementos en las capas de 15% en peso de alúmina (figura 3.49).



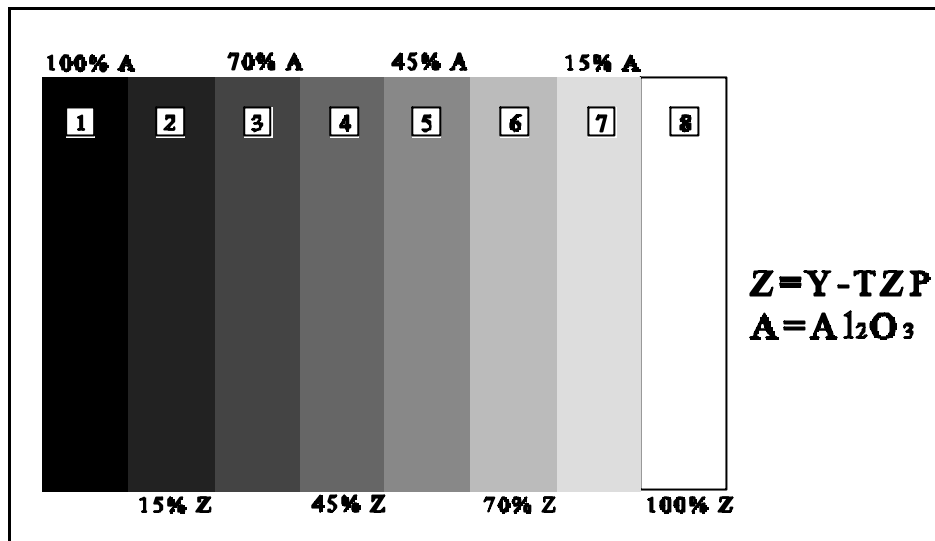


Figura 3.49 Esquema del material con función gradiente de alúmina/Y-TZP. El incremento de composición es de 15% en peso de una capa a otra.

Dada la diferencia en las propiedades mecánicas entre la alúmina ( $K_{IC}$ ? 3-5 MPa·m<sup>1/2</sup>,  $E$ ? 400 GPa) y la Y-TZP ( $K_{IC}$ =6-10 MPa·m<sup>1/2</sup>,  $E$ ? 200 GPa), en las propiedades ópticas ( $e_A$ =9,  $e_{Y-TZP}$ =20) y eléctricas (Y-TZP es un excelente conductor iónico a  $T$ ? 800°C mientras que la alúmina es un aislante a esa temperatura), materiales con función gradiente dentro de este sistema pueden tener enorme interés en aplicaciones estructurales (barreras térmicas, recubrimientos resistentes al desgaste, etc...) como en aplicaciones funcionales (lentes electromagnéticas, electrolitos sólidos, membranas de oxígeno, etc...).

Para la obtención y estudio de estos materiales con función gradiente se siguieron los pasos ya establecidos para los compactos multicapa.

### 3.4.1 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE LAS SUSPENSIONES

Se prepararon suspensiones al 70% en peso de contenido en sólidos. La composición de cada una de las suspensiones se expone en la tabla 3.XVI.

% en peso		Nombre
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y-TZP	
100	0	100A
85	15	85A
70	30	70A
55	45	55A
45	55	45A
30	70	30A
15	85	15A
0	100	100Z

Tabla 3.XVI Composición de las suspensiones utilizadas para obtener los materiales con función gradiente.

En primer lugar se estudió el la variación de la viscosidad frente al pH para cada una de las suspensiones de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 100% y de ZrO<sub>2</sub> 100% (Figura 3.50).

Como se ha visto en el capítulo anterior, la alúmina presenta una viscosidad mínima a pH=4, mientras que la circona tetragonal, por su parte, tiene el mínimo de viscosidad a un valor de pH aproximadamente igual a 5. El valor de la viscosidad aumenta al desplazar el pH a valores inferiores, mientras que a valores superiores de pH, la viscosidad aumenta

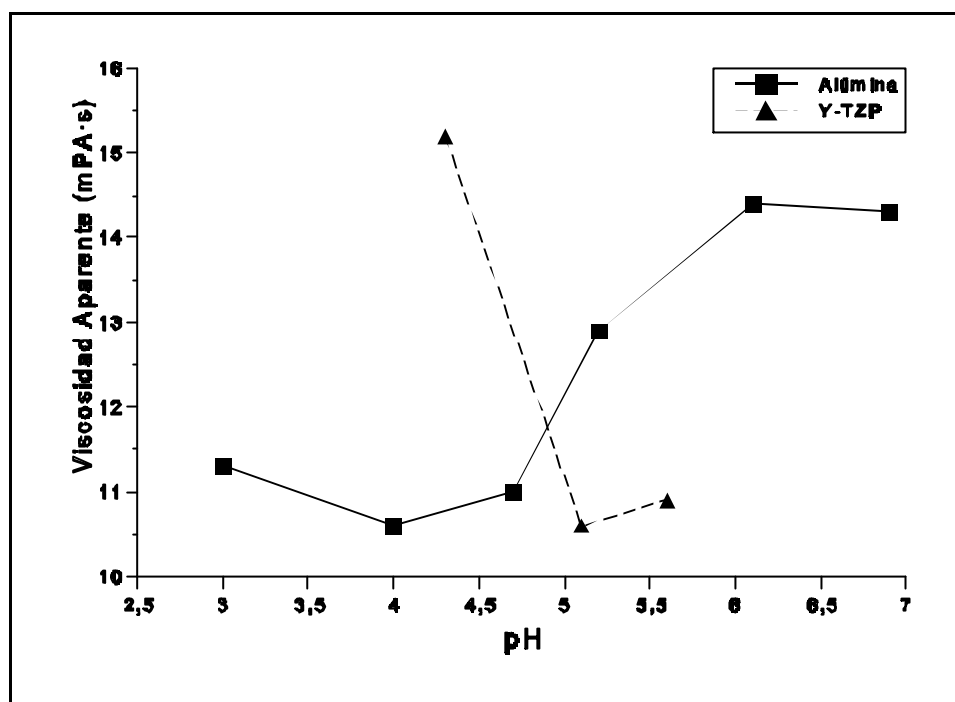


Figura 3.50 Viscosidad aparente frente a pH de las suspensiones de  $Al_2O_3$  e Y-TZP (medidas a  $100s^{-1}$ ).

muy ligeramente. Esta tendencia no es consistente con la obtenida para el potencial zeta en función del pH (figura 3.7), es decir, a pH ácidos el potencial zeta aumenta y en consecuencia la viscosidad debería disminuir. Este hecho puede ser explicado teniendo en cuenta que en la zona de pH ácidos puede haber una disolución parcial de la ytria como catión  $Y^{3+}$ . Este catión actúa como ión contrario deprimiendo el espesor de la doble capa y desestabilizando la suspensión<sup>146</sup>.

Para la preparación de las suspensiones de las distintas mezclas, se molieron por separado la alúmina a pH=4 y la circonita tetragonal sin variar el pH, ya que la suspensión de circonita es estable sin variar el pH inicial, que fue de 5,6. Tras esto se mezclaban en las proporciones adecuadas. Para efectuar la medición de la viscosidad de las suspensiones se siguieron dos

rutas: (1) las suspensiones se mezclaron y no se varió el pH posteriormente; (2) se mezclaron las suspensiones puras y se llevaron a pH=4. En la figura 3.51 se representan los valores de viscosidad aparente de las suspensiones frente al contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para cada una de las rutas seguidas.

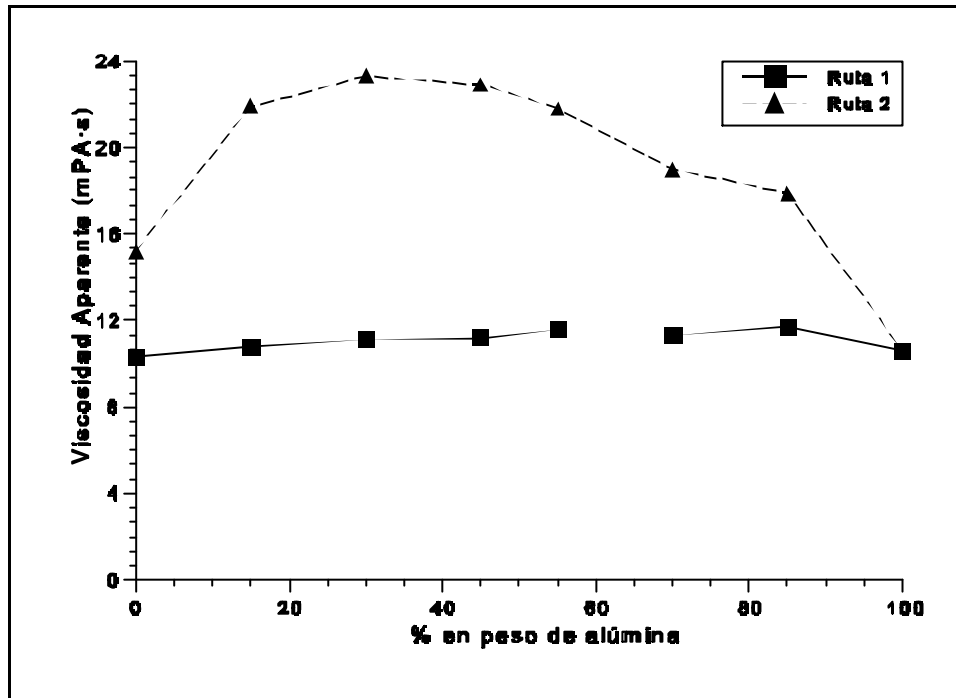


Figura 3.51 Viscosidad aparente (medida a  $100 \text{ s}^{-1}$ ) frente al contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de las suspensiones de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y-TZP}$  preparadas.

Ruta 1: Sin variar el pH de las suspensiones tras la mezcla de las composiciones puras.

Ruta 2: Fijando el pH a 4 tras mezclar las suspensiones.

Como se aprecia, en el caso de variar el pH y llevarlos todos a pH=4, la viscosidad de las suspensiones varía dependiendo de la mezcla de que se trate, siendo en todos los casos mayor que en la otra ruta. En el caso de no variar el pH de las suspensiones tras la mezcla, las viscosidades obtenidas tienen valores menores y más uniformes. Esta fue la ruta que se seleccionó para preparar las suspensiones, ya que al no existir grandes diferencias en la viscosidad entre las distintas suspensiones, el control del proceso de colaje es mayor.

Una vez determinada la ruta de preparación de las suspensiones, se procedió a medir la velocidad de formación de pared usando como modelo una suspensión de Y-TZP. Para ello se preparó una suspensión de Y-TZP y se molió, sin variar el pH, durante 4 horas. Con los datos de espesor de pared ( $e$ ), en  $\text{mm}^2$  y el tiempo ( $t$ ), en segundos, se representó la curva de crecimiento de pared (figura 3.52), obteniéndose la siguiente relación:

$$e \approx 9,14 \cdot \sqrt{t}$$

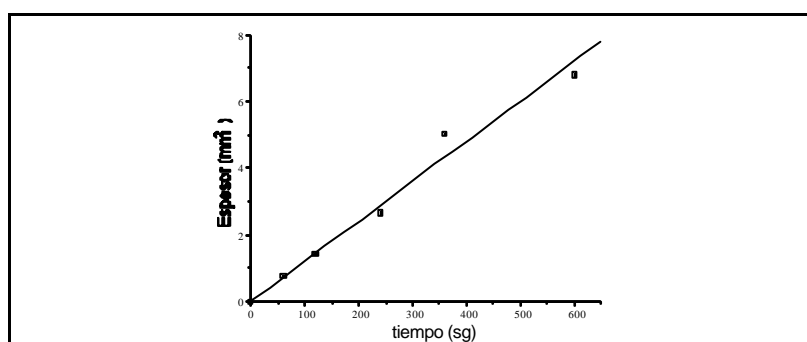


Figura 3.52 Espesor de pared (en  $\text{mm}^2$ ) frente al tiempo de colaje de la suspensión de Y-TZP.

### 3.4.2 ESTUDIO DE LOS MATERIALES MONOLÍTICOS

Como ya se ha indicado, las suspensiones seleccionadas se prepararon moliendo por separado durante 4 horas las suspensiones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e Y-TZP al 70% de contenido en sólidos y mezclando posteriormente en las proporciones adecuadas con agitación mecánica a baja velocidad para evitar la formación de burbujas. Seguidamente, se colaron probetas cilíndricas de las distintas composiciones. La tabla 3.XVII muestra el valor de las densidades en verde obtenidas para cada composición, en la que se aprecia que, al disminuir la cantidad de alúmina disminuye también la densidad en verde.

% $\text{Al}_2\text{O}_3$	100	85	70	55	45	30	15	0
densidad (% th)	69,0	68,0	66,0	62,8	61,1	58,2	54,9	51,9

Tabla 3.XVII Densidad en verde de los materiales con composición igual a la que posteriormente formarán las capas del FGM.

Con las probetas coladas de cada composición se procedió al estudio dinámico de la sinterización. En la figura 3.53 se muestra el comportamiento dilatométrico de dichas composiciones entre 25 y 1500°C.

Analizando las curvas derivadas de las presentadas en la figura 3.53, se obtiene que, para la alúmina, la contracción comienza a 800°C, aunque muy débilmente, y es a partir de 950°C donde la curva diferencial comienza a hacerse más negativa. Para las probetas con 15, 30, 45 y 55% de Y-TZP, la contracción comienza a 1050°C, mientras que para las probetas con 70, 80 y 100% de Y-TZP la contracción comienza a 950°C. Los comportamientos dilatométricos indican que durante la sinterización del material

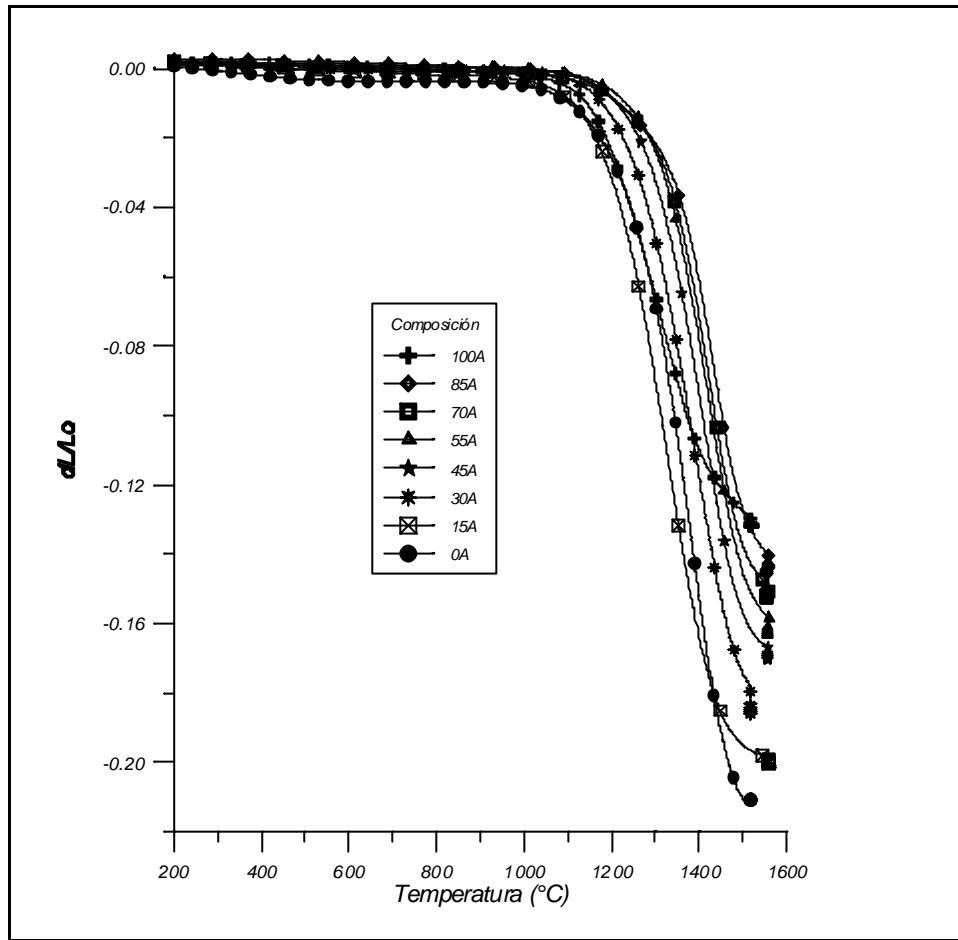


Figura 3.53 Sinterización dinámica de cada una de las composiciones estudiadas

con función gradiente se producirán tensiones debidas a diferencias en la contracción de cada capa, aunque estas tensiones son muy difíciles de evaluar. Dado el bajo módulo de young de los materiales en verde, la magnitud de estas tensiones será pequeña.

Igualmente se ha realizado el estudio de sinterización estática a distintas temperaturas para cada una de las composiciones estudiadas. Las figuras 3.54 y 3.55 muestran los resultados de densidad y contracción respectivamente.

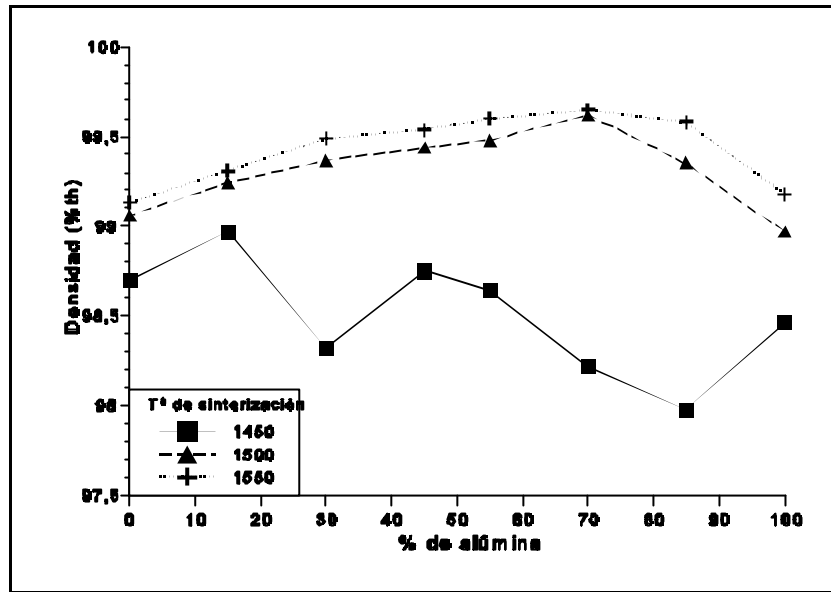


Figura 3.54 Densidad de las composiciones independientes sinterizadas a distintas temperaturas.

Las mayores densidades se obtienen, en todos los casos para las muestras sinterizadas a 1550°C, si bien las diferencias con las muestras sinterizadas a 1500°C no son muy apreciables. También se observa cómo la mayor densidad se obtiene en los materiales con 70% de alúmina. En las zonas ricas en cualquiera de los dos óxidos puros, la densidad disminuye. Este hecho ha sido puesto de manifiesto por otros autores que sugieren que se debe a un incremento en la difusión por borde de grano<sup>147</sup>.



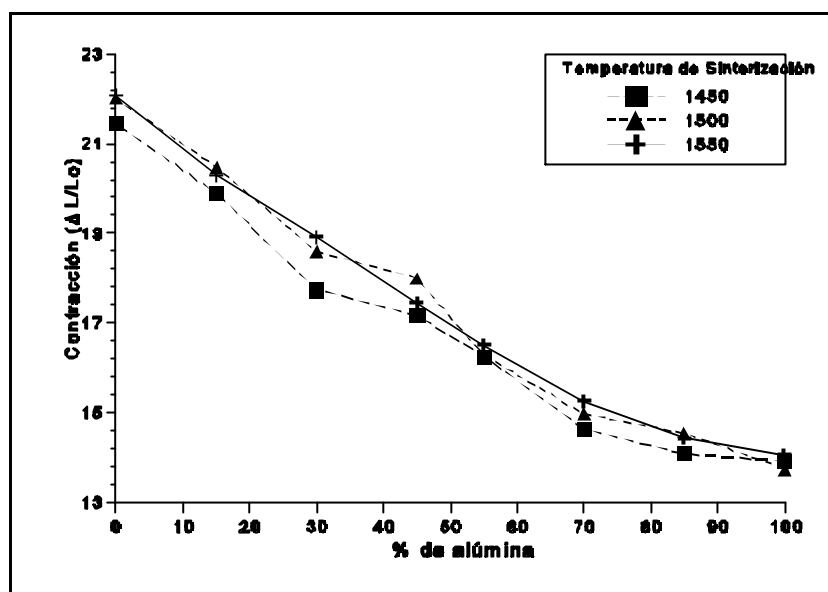


Figura 3.55 Contracción (en % de la longitud inicial) de las muestras de composiciones independientes a distintas temperaturas de sinterización.

Respecto a la contracción, esta aumenta en todos los casos al disminuir la cantidad de alúmina. En el caso de las muestras sinterizadas a 1550°C el comportamiento a la contracción varía monotonícamente con el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Por este motivo se eligió dicha temperatura para la sinterización del compacto con función gradiente.

Con el fin de poder evaluar posteriormente las tensiones residuales en el material sinterizado, se midieron los coeficientes de expansión térmica durante el enfriamiento de cada una de las composiciones por separado. La gráfica 3.56 muestra las curvas dilatométricas entre 1500°C y temperatura ambiente de los materiales sinterizados a 1550°C. Se realizaron dos medidas en las muestras, no observándose en la segunda medida variaciones debidas al tratamiento térmico propio de la

dilatometría. Los puntos obtenidos se ajustaron a una recta, siendo la pendiente de dicha recta el valor tomado como coeficiente de expansión térmica. La tabla 3.XVIII muestra el

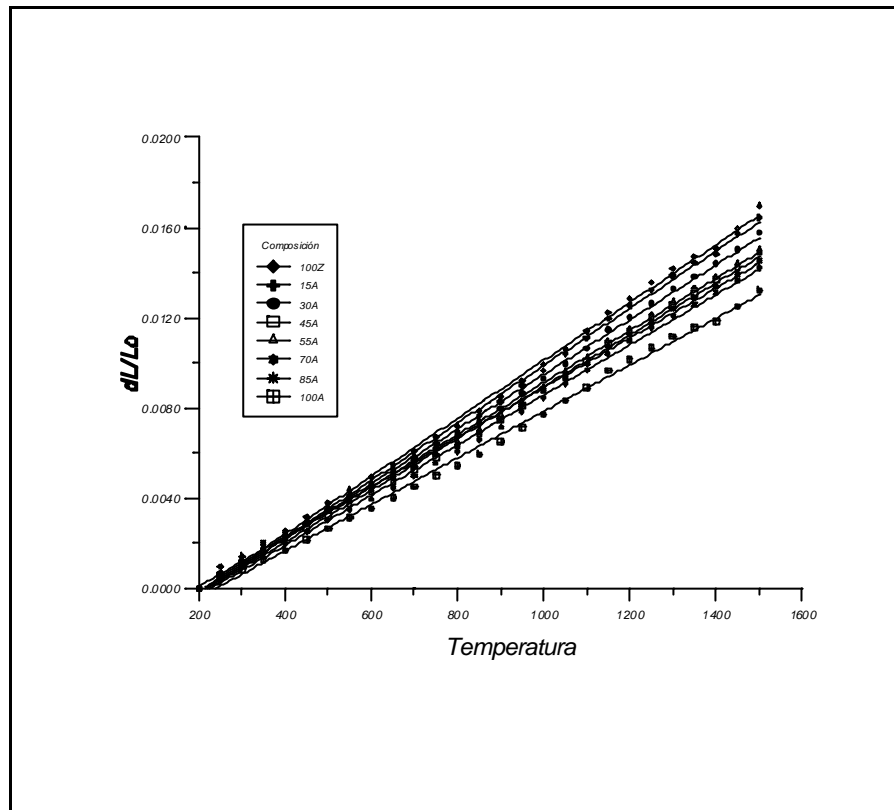


Figura 3.56 Dilatometrías realizadas durante el enfriamiento de los distintos materiales utilizadas para el cálculo de los coeficientes de expansión.

valor de la recta ajustada por mínimos cuadrados.

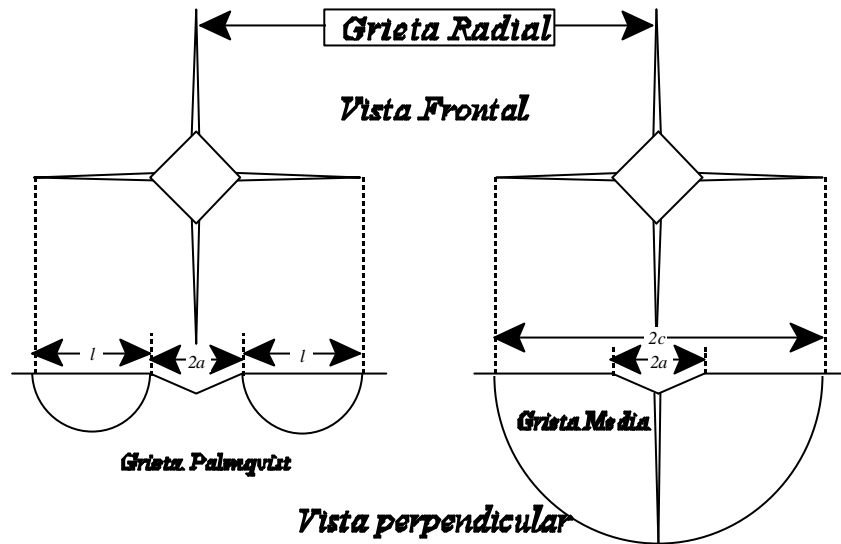
A raíz de estos datos se observa que, tal como era de esperar, los materiales con alto contenido en circonita tienen un mayor coeficiente de expansión y por consiguiente la contracción durante el enfriamiento será mayor. Se puede estimar que, tras la sinterización, las tensiones que se generen en las capas ricas en circonita del FGM, serán de tracción, mientras que las capas ricas en alúmina se encontrarán sometidas a compresión, al

intentar contraer menos que el resto.

% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Coef. de Expan. (x10 <sup>6</sup> /°C)	R <sup>2</sup> del ajuste
100	10,31	0,997
85	11,01	0,998
70	11,11	0,998
55	11,54	0,998
45	11,49	0,998
30	12,13	0,998
15	12,73	0,998
0	12,84	0,998

*Tabla 3.XIX Valor de los coeficientes de expansión calculados para las distintas composiciones que forman el material con función gradiente.*

Con el fin de determinar la tenacidad y la dureza se realizó el ensayo de indentación Vickers en materiales monolíticos de la misma composición que cada capa del FGM. Dado que el tipo de grietas generadas en estos materiales es muy distinto, existen varias fórmulas para analizar la tenacidad a través del método de indentación<sup>148</sup>. La grieta Palmqvist (figura 3.57) está formada por dos grietas de longitud  $l$ , que se generan a partir del final de la huella de indentación. Este tipo de comportamiento se da principalmente en circonas. El otro tipo, denominado grieta media, es aquel en el que se genera una grieta radial a toda la extensión de la huella y sus grietas radiales. Este tipo de comportamiento es más habitual en materiales de baja tenacidad como la alúmina. El cálculo de la tenacidad para cada tipo de grieta tiene definida distintas fórmulas, así la fórmula definida por Anstis se utiliza para huellas del tipo grieta media, la fórmula propuesta por Niihara es para los materiales que generan grietas Palmqvist y la de Lankford es una mezcla entre las dos



fórmulas anteriores.

En la tabla 3.XX se muestran los valores obtenidos para estos materiales con las distintas fórmulas calculando el módulo de Young en función de la porosidad y utilizando cargas de 20 Kg para todas las composiciones excepto para la de alúmina pura, en la que la carga de 20 Kg no permitía generar huellas útiles y hubo que utilizar cargas de 10 Kg .

% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		100	85	70	55	45	30	15	0
Dureza Vickers (GPa)		15,1	17,1	16,4	15,4	15,2	14,4	12,8	12,4
K <sub>IC</sub> (MPa·m <sup>1/2</sup> )	Anstis <sup>149</sup>	3,07	3,01	3,38	3,67	4,26	4,40	5,03	5,25
	Niihara <sup>150</sup>	7,63	6,64	7,19	7,56	8,40	8,72	9,18	9,80
	Lankford	4,41	4,37	4,97	5,44	6,39	6,65	7,64	8,05

Tabla 3.XX Datos obtenidos con los ensayos de indentación Vickers para las distintas composiciones utilizadas en el material con función gradiente.

---

Dependiendo de la fórmula utilizada el valor obtenido de la tenacidad es distinto. Los más coincidentes con los datos referidos en la bibliografía son los valores obtenidos por la fórmula de Niihara para altos contenidos en circonita, y la fórmula de Anstis para altos contenidos de alúmina. Para la alúmina pura, la medida del  $K_{IC}$  presenta un valor superior al esperado en todos los casos, debido a la poca definición de las grietas y a que no se generaba una única grieta. La fórmula de Lankford parece dar los valores más coincidentes con la literatura para todas las composiciones. Con estos datos se deduce que para la circonita se genera una huella Palmqvist, y para la alúmina una huella media. En las composiciones intermedias la forma de la grieta evoluciona de un tipo al otro.

### **3.4.3 OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES CON FUNCIÓN GRADIENTE**

Una vez optimizados los parámetros de viscosidad y estimada la formación de pared durante el colaje, se procedió a la preparación de los materiales con función gradiente. Para colar estos materiales se ensayaron dos tipos de moldes de escayola, uno plano y otro con forma cilíndrica representado en la figura 3.58.

Con las suspensiones estables se procedió a preparar los materiales laminados con función gradiente, comenzando el colaje secuencial bien por la suspensión de alúmina pura, bien por la suspensión de circonita pura. En todos los casos, se colaron crisoles y placas. Se usaron diferentes tiempos de colaje, a saber:

- a.- 30 segundos por cada capa.
- b.- 45 segundos por cada capa.

c.- Comenzando en 30 segundos e incrementando 15 segundos en cada capa posterior.

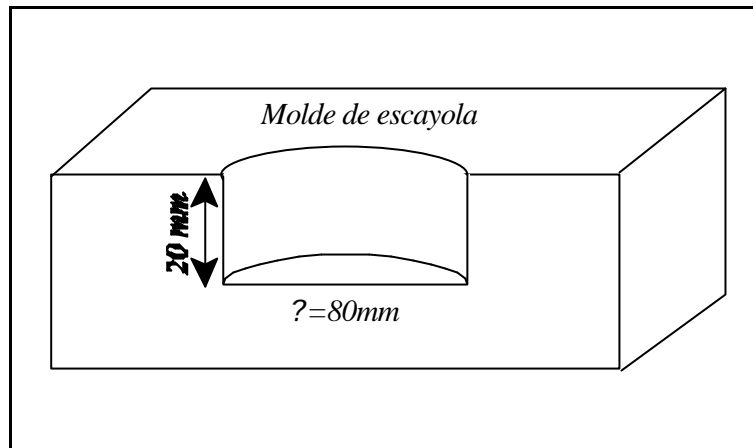


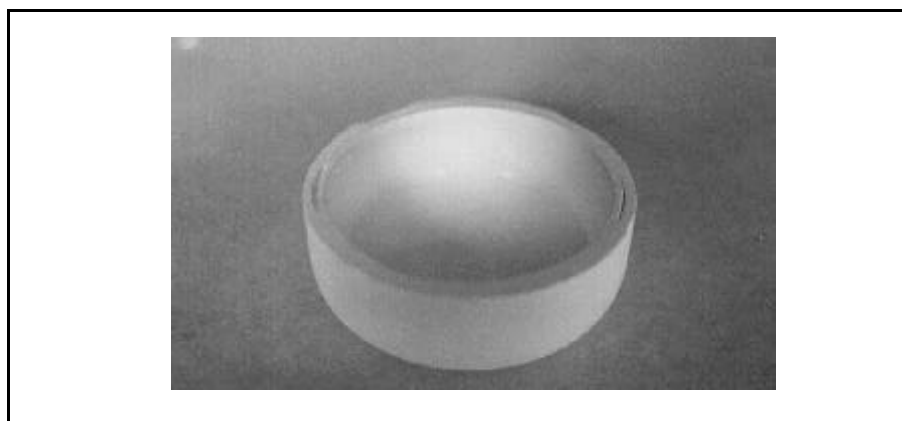
Figura 3.58 Esquema de la sección vertical del molde con forma de crisol utilizado.

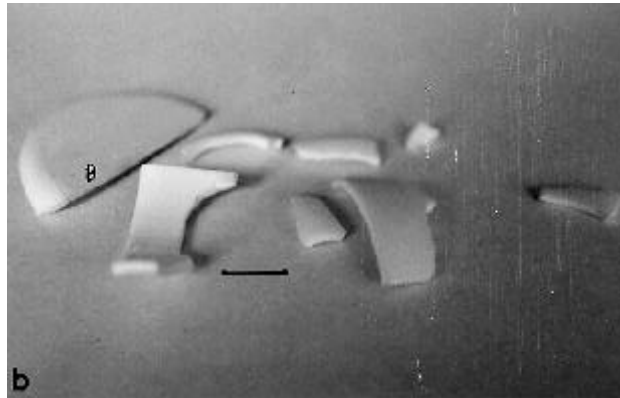
Para las muestras que tenían alúmina en la cara exterior, se generaban grietas que aparecían perpendiculares al material sin observarse en ningún caso deslaminación. En el caso de las muestras con forma de crisol, las grietas eran más numerosas que en el caso de las placas y no se pudieron obtener piezas libres de defectos de tamaño superior a 15 mm. Las porciones sin agrietar de material en verde que se obtuvieron a partir de las placas, se sinterizaron a 1550°C durante 2 horas con una velocidad de sinterización de 2°C/min. Tras la sinterización, las muestras planas aparecieron curvadas y rotas, presentando una resistencia mecánica muy baja. Cuando el proceso de colaje secuencial comenzó con la suspensión de circona, no se observaron defectos en la superficie, tras la extracción y secado de las piezas en verde.

Con objeto de evaluar la densidad del material a distintas temperaturas, estas últimas piezas fueron sinterizadas a 1450,

1500 y 1550°C. En el caso de las placas, tras la sinterización, estas aparecieron curvadas, fragmentadas en varios trozos y sus propiedades mecánicas eran tan pobres que se podían romper con la mano. En el caso de intentar mantener las muestras planas mediante el empleo de presión, estas aparecían más fragmentadas y su resistencia mecánica era también muy baja.

Cuando las piezas obtenidas tenían forma de crisol, las muestras aparecían fragmentadas, pero no deformadas ya que, debido al diseño, las tensiones que se generan son muy inferiores. La fragmentación en este caso siguió unas pautas muy marcadas y en casi todos los crisoles la base se obtenía plana, rota por la mitad y separada de las paredes del crisol que también aparecían rotas en dos o tres trozos (figura 3.59 b). Los fragmentos de los crisoles aparecían en el horno muy separados unos de otros, lo que hace suponer que las tensiones generadas se acumulan hasta que llegado un momento se liberan repentinamente haciendo que el crisol sufriera una brusca rotura catastrófica durante el enfriamiento.





Estos resultados indican que el camino para obtener piezas planas con función gradiente de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y-TZP}$  hay que buscarlo en el estudio del diseño de la forma que minimice las tensiones residuales durante el enfriamiento. Ello es factible utilizando el método de elementos finitos

Los trozos curvos, correspondientes a los laterales del crisol se desecharon. Por su parte, los trozos planos, correspondientes a la base, se cortaron y caracterizaron. La figura 3.60 muestra la micrografía de la sección transversal de uno de los materiales con función gradiente obtenidos. En esta micrografía se puede observar que no existe deslaminación de las capas y que la definición de las interfases entre una capa y otra es muy alta.



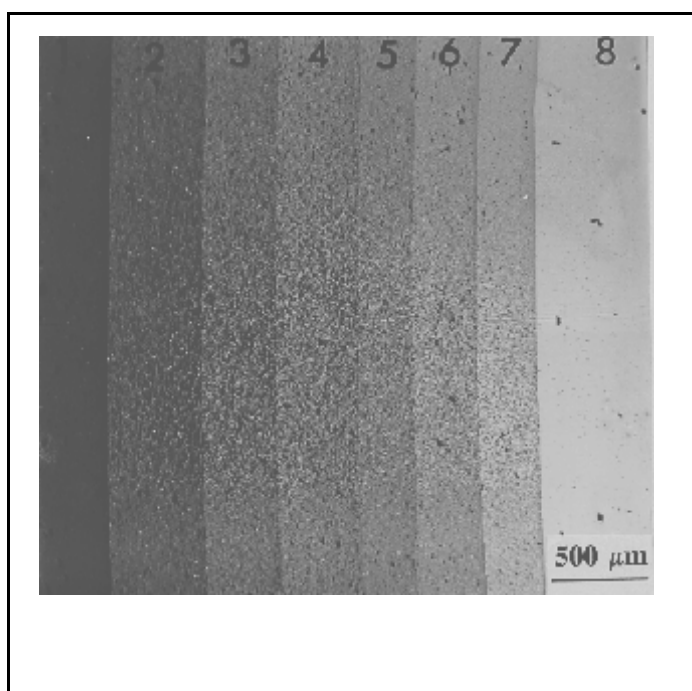


Figura 3.60 Micrografía obtenida por MEB de la sección transversal de un material con función gradiente sinterizado a 1550°C. La composición de cada capa es la siguiente: 1.- 100A, 2.- 85A, 3.-70A, 4.- 55A, 5.- 45A, 6.- 30A, 7.- 15A, 8.- 100Z.

La tabla 3.XXI muestra el valor de la densidad para el material con función gradiente. El cálculo de la densidad teórica se ha realizado midiendo, sobre la micrografía, el espesor de cada capa y, de este modo, calculando la fracción de cada composición en el material total.

Temperatura de sinterización (°C)	1450	1500	1550
Densidad (% teórica)	95,6	98,3	98,9

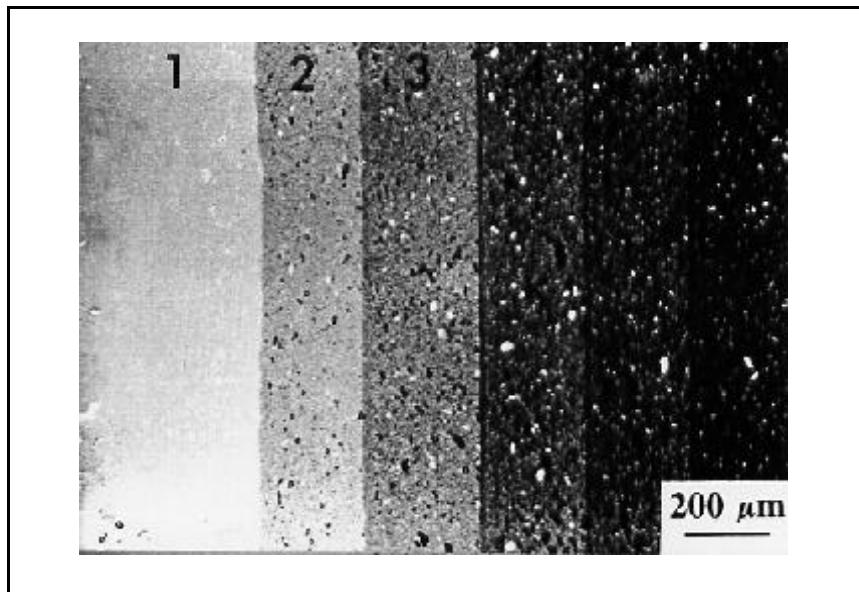
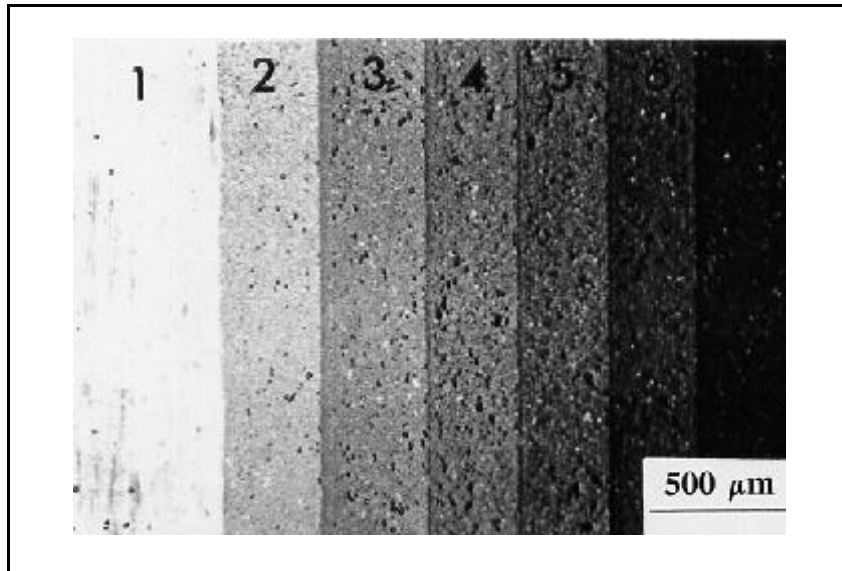
Tabla 3.XXI Densidad de un material con función gradiente a las tres temperaturas seleccionadas

Las densidades obtenidas para estos materiales son menores que cualquiera de las obtenidas para los materiales monolíticos. Esta tendencia es aún más marcada en el caso de los materiales sinterizados a 1450°C. Esta diferencia general, y especialmente la de 1450°C, se debe a que durante la sinterización, y hasta alcanzar la temperatura final de sinterización, las capas que más contraen son las ricas en zircona. Esto hace que dichas capas se hallen sometidas a tracción, mientras que las capas de ricas en alúmina se hallan a compresión. Durante la sinterización las capas sometidas a tracción alcanzan una menor densidad, al igual que ocurre en la sinterización sobre sustratos rígidos<sup>151</sup>. Al ser las capas de mayor densidad teórica las que menos sinterizan, la densidad total del material disminuye. Este hecho es más acuciado a 1450°C, ya que a esa temperatura las diferencias en la contracción de las capas son mayores y por tanto el estado de tensiones también es mayor. La temperatura de sinterización seleccionada para los ensayos posteriores fue de 1550°C.

Una vez probada la eficacia del colaje secuencial para obtener materiales con función gradiente, se procedió al diseño de este tipo de materiales con capas de espesor controlado. Se calculó el espesor que deberían de tener los materiales en verde para obtener los espesores deseados tras la sinterización, teniendo en cuenta la contracción. Una vez calculado el espesor en verde se determinó el tiempo que tenía que estar colando cada suspensión, haciendo uso de la ecuación de crecimiento de pared de la Y-TZP.

Las micrografías de la figura 3.61 son un ejemplo de los

materiales con función gradiente diseñados y obtenidos mediante la técnica de colaje secuencial de suspensiones.



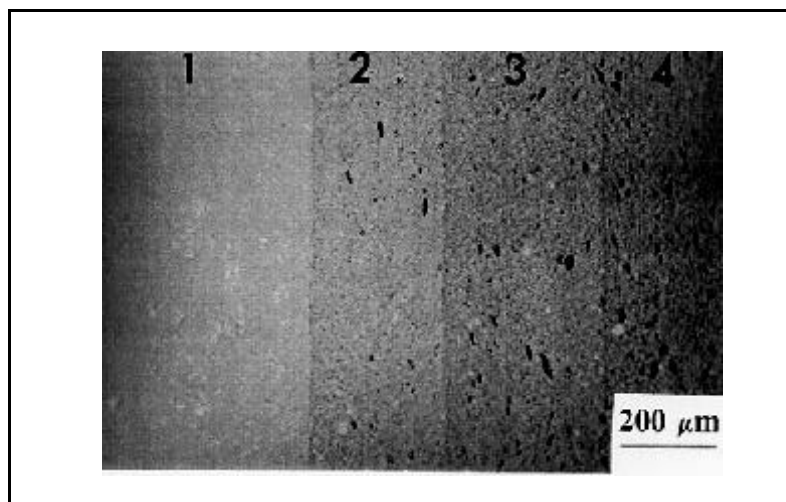
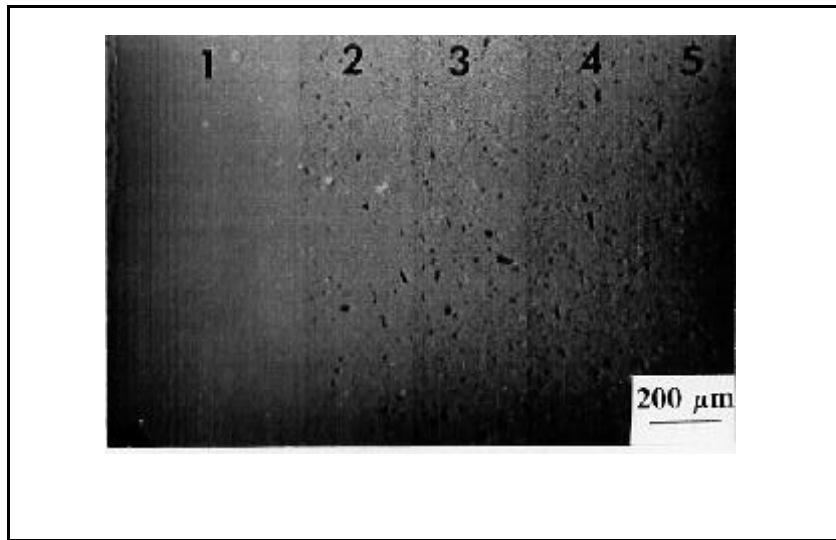


Figura 3.61 Micrografías de cuatro materiales con función gradiente obtenidos por colaje secuencial de suspensiones de alúmina y alúmina con distintos contenidos en circona. La composición de las capas es la misma que en la figura 3.60: a.- 7 capas, b.- 6 capas, c.- 5 capas, d.- 4 capas.

En todos los casos el colaje del material con función gradiente se comenzó por la capa de Y-TZP. Los espesores medidos sobre las micrografías para estos cuatro materiales (tabla 3.XXII) son homogéneos si no se tiene en cuenta la primera capa, de Y-TZP. Esto indica que el método es reproducible y válido para el diseño de este tipo de materiales laminados. Se intentó obtener un material con función gradiente de 3 capas, pero no fue posible debido a que durante la manipulación posterior al proceso de secado, el crisol en verde se rompía por su poca consistencia. Para conseguirlo habría que diseñar el material con mayores espesores de pared.

Muestra (espesor calculado )	CAPA							Densidad (% teórica)
	8	7	6	5	4	3	2	
7 CAPAS (300 $\mu\text{m}$ )	522	306	340	295	295	295	295	5,16 (99,6)
6 CAPAS (250 $\mu\text{m}$ )	480	240	290	250	240	260		5,11 (97,5)
5 CAPAS (300 $\mu\text{m}$ )	540	300	300	300	300			5,4 (99,9)
4 CAPAS (300 $\mu\text{m}$ )	500	290	305	295				5,48 (98,9)

Tabla 3.XXII Espesor (en  $\mu\text{m}$ ) de las capas de los materiales mostrados en la figura 3.61 y su densidad tras la sinterización a 1550°C.

El hecho de que esta primera capa presente un espesor mucho mayor que el esperado es debido a que el error que se comete en la medición del tiempo y en el llenado y vaciado del molde es mayor en la primeras capas, donde el proceso de filtración es más

rápido según el modelo de Kozeny-Carman<sup>152</sup>. La figura 3.62 representa una forma general de la curva de crecimiento de pared, en la que se marca el efecto de error en el tiempo durante el primer estadio del colaje, lo que supone un mayor error en el espesor de la capa. La determinación experimental de la formación de pared en los primeros estratos es un problema tecnológico actual que se plantea tanto en los procesos de colaje normal, secuencial o con presión<sup>153</sup>.

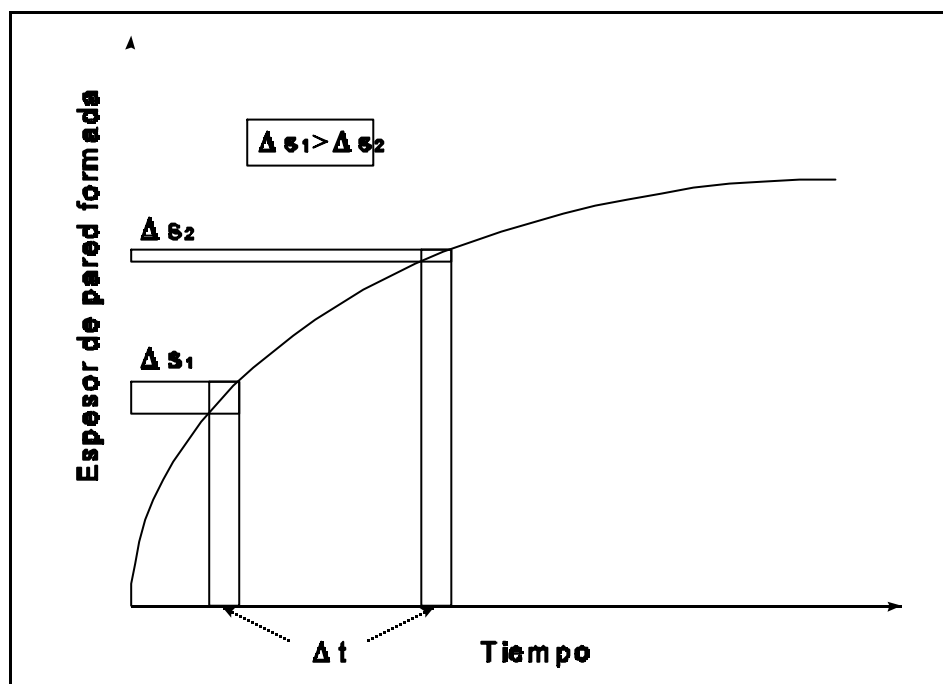
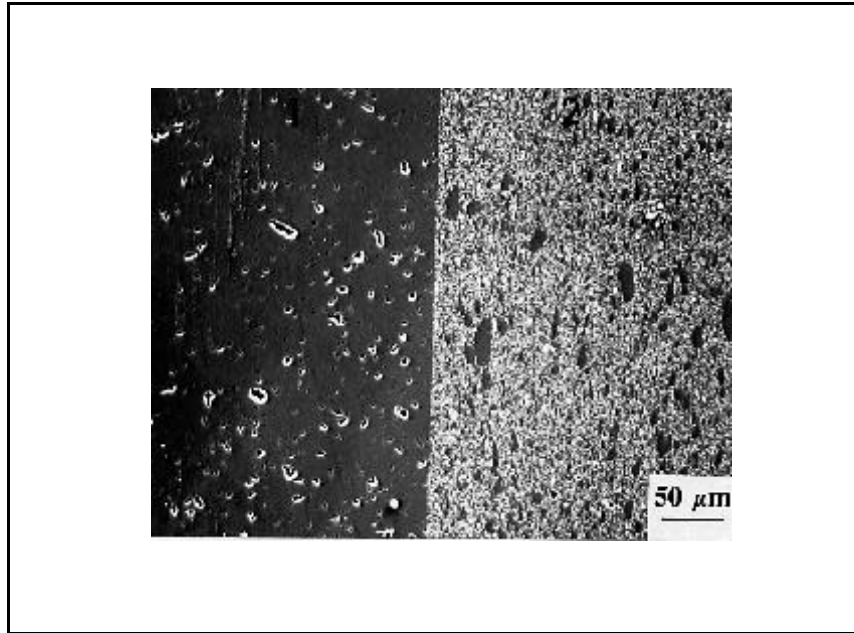


Figura 3.62 Representación de dos errores en el espesor de pared en el proceso de colaje. 1) al comienzo del proceso; 2) cuando el proceso ha avanzado.

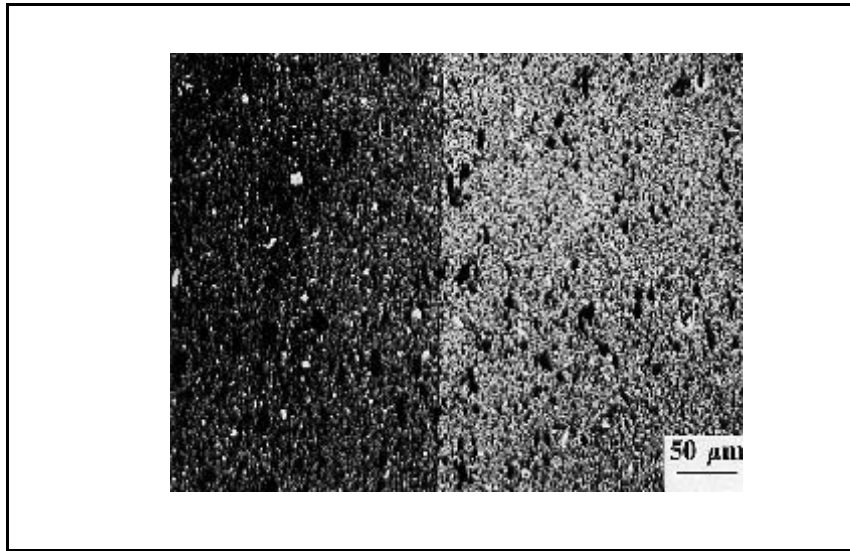
#### **3.4.4 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL DE LOS FGM**

En las figuras 3.63, 3.64 y 3.65 se muestran las micrografías de MEB de la superficie transversal pulida del FGM. Se observa claramente la presencia de aglomerados tanto de alúmina como de circonia. El número de aglomerados es mayor en las capas

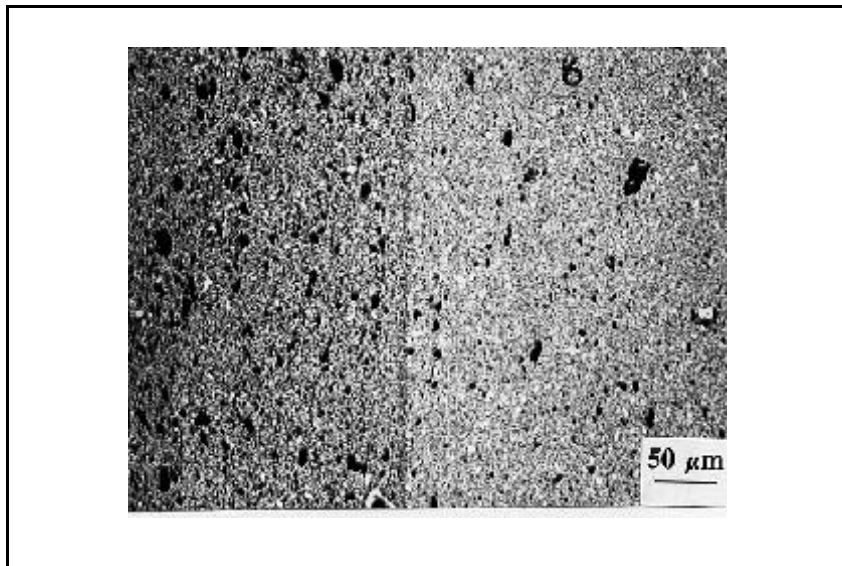
centrales del material. Esta presencia de aglomerados es debida a que durante el procesamiento, las suspensiones compuestas se prepararon por mezcla de las suspensiones de material puro con agitación mecánica. Para obtener una mayor homogenización hubiera sido necesaria una posterior molienda.



*Figura 3.63 Micrografía de MEB de la interfase entre la capa de alúmina pura y la capa con el 15% de circonia.*



*Figura 3.64 Micrografía de MEB de la interfase entre las capas con 85 y 70% en peso de alúmina*

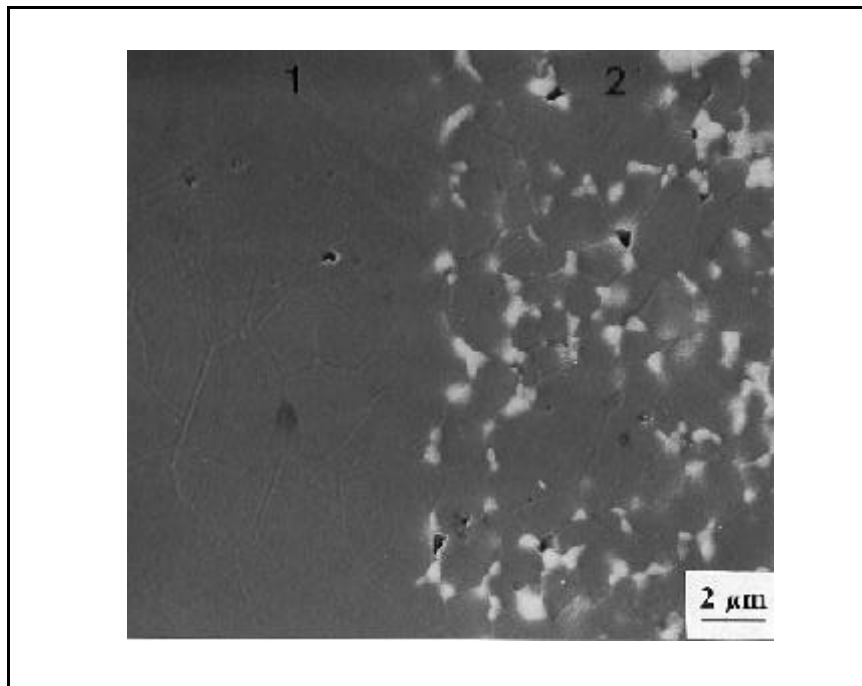


*Figura 3.65 Micrografía MEB de la interfase entre las capas con 45 y 30% de alúmina.*

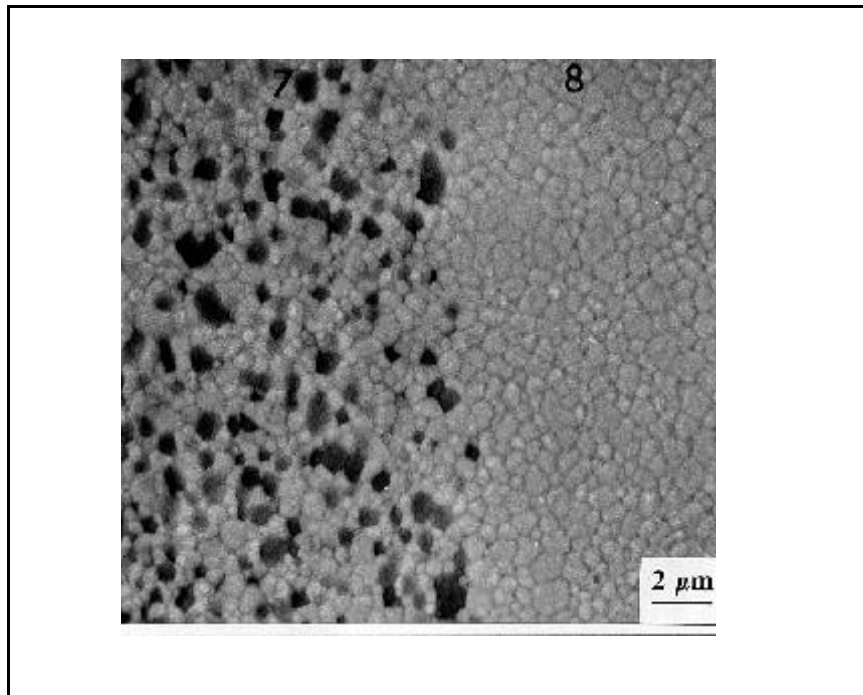
En las ampliaciones de las interfases entre las capas de



material puro y con el 15% de fase dispersa (figuras 3.66 y 3.67) se puede observar con claridad la alta definición de las interfases (menores de  $1\ \mu\text{m}$ ). No se observó deslaminación en ningún caso. El resto de las interfases son difíciles de apreciar, debido a la falta de contraste al contener todas las capas partículas dispersas de  $t\text{-ZrO}_2$ .



*Figura 3.66 Ampliación de la interfase entre las capas de alúmina pura y la que contiene el 15% de circona.*



*Figura 3.67 Ampliación de la interfase entre las capas con 85 y 100% de Y-TZP.*

### **3.4.5 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA**

#### **3.4.5.1 Análisis de la tensiones residuales**

##### **a.- Por medio de indentaciones Vickers**

Como ya se ha indicado en la introducción, debido a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica, los materiales con función gradiente están sometidos a tensiones residuales, que son las responsables de la curvatura de las placas planas y de la ruptura de los crisoles. Estas tensiones residuales se pueden estimar por medio de indentaciones Vickers y medida de la diferencia en la longitud de las grietas, según sean paralelas o perpendiculares a la dirección de las capas del material.

Se realizaron indentaciones Vickers en cada una de las 8 capas de un material con función gradiente, aplicando en todos los casos una carga de 20 Kg. Las grietas generadas se procuró que fueran perpendiculares y paralelas al plano de las capas. En las capas de alúmina pura y del 85% de alúmina no se pudo medir la longitud de las grietas, debido a que el material se rompía y las grietas tendieron a ir hacia la superficie, tendencia que ha sido descrita para materiales con recubrimientos esmaltados<sup>154</sup>. La tabla 3.XXIII muestra los resultados de la medida de la longitud de las grietas perpendiculares y paralelas.

Contenido en Alúmina (% en peso)	Longitud de las grietas ( $\mu\text{m}$ )	
	Perpendiculares	Paralelas
0	288	236
15	206	206
30	200	224
45	176	229
55	176	229
70	165	247

Tabla 3.XXIII Longitud de las grietas de las indentaciones realizadas en el material con función gradiente de 8 capas.

Si representamos dicha longitud de las grietas, se puede apreciar claramente cual es el estado de tensiones en el material (figuras 3.68 y 3.69). Cuando las grietas perpendiculares son mayores que las paralelas, la zona de indentación se encuentra sometido a tracción, mientras que en el caso contrario, el sistema se encuentra a compresión.

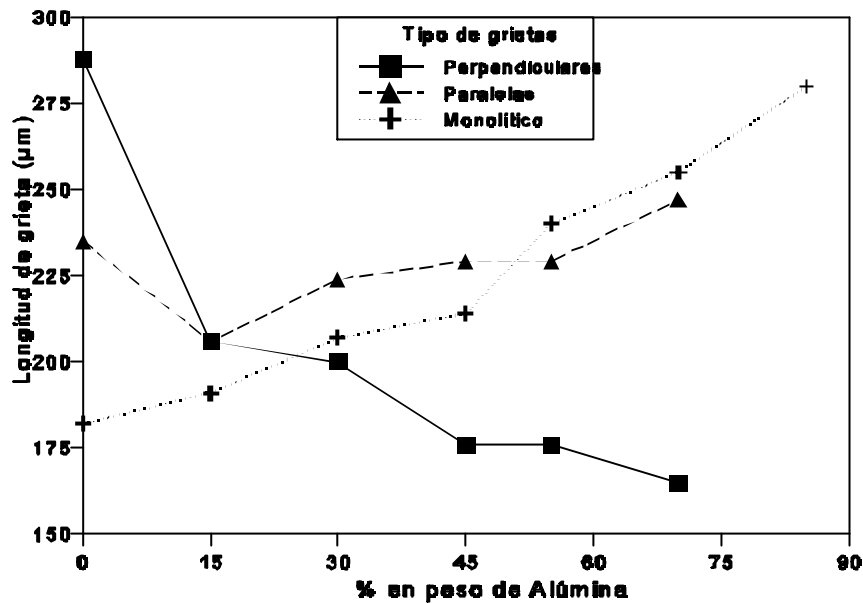


Figura 3.68 Representación de la longitud de las grietas, paralelas y perpendiculares a la dirección de las capas, frente a la composición de las capas en la que se realizó la indentación. También se representa la longitud de la grieta de las indentaciones realizadas en el material monolítico correspondiente. Todas las indentaciones se realizaron aplicando una carga de 20 Kg.

Cuando las indentaciones se realizaron en la capa de circona pura, la longitud de las grietas perpendiculares es menor que la de las paralelas. Cuando se realiza en la capa con el 15% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la longitud de la grieta es igual en las dos direcciones y cuando se realiza en el resto de las capas las grietas paralelas son mayores que las perpendiculares. De estos datos se concluye que capa de circona se haya en estado de tensión a tracción, la capa que contiene el 15% de alúmina se encuentra en estado de tensiones nulas y el resto de capas se encuentran a compresión, aumentando el valor al aumentar la concentración de alúmina. Estos datos están en acuerdo con los datos de los coeficientes de expansión térmica medidos en las composiciones

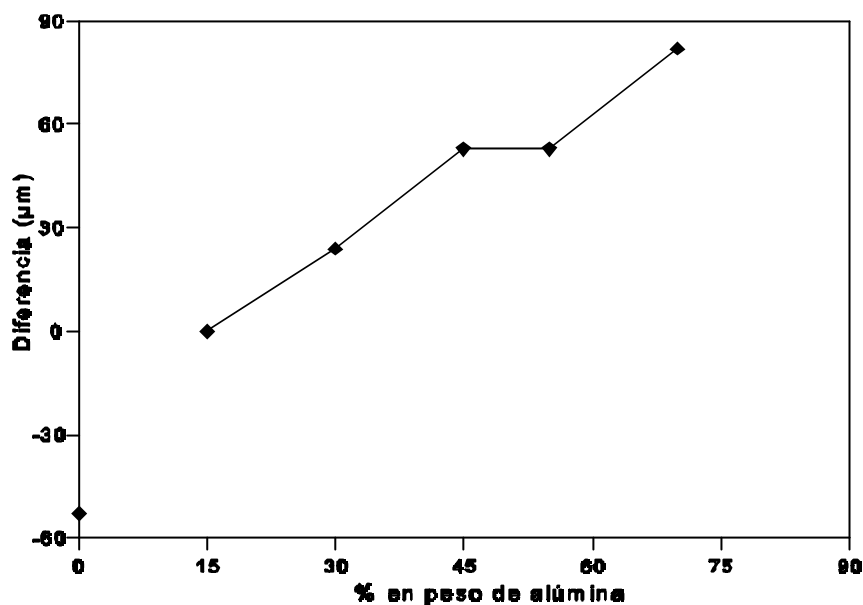


Figura 3.69 Representación de la diferencia de longitudes entre la grieta paralela y perpendicular en el material con función gradiente frente a la composición de la capa sobre la que se indenta.

independientes, en los que el coeficiente medido para la circonita es mayor que el de la alúmina y en las composiciones intermedias varía de uno a otro valor de un modo uniforme.

Los extremos de las tensiones residuales son las capas de alúmina y circonita puras. En la figura 3.70 se puede observar como en la capa de circonita, las grietas perpendiculares avanzan con facilidad. Por su parte las grietas generadas en las capas de alúmina (figura 3.71) avanzan rápidamente en la dirección paralela a las capas, mientras que en la dirección perpendicular apenas aparecen. Estas grietas se curvan y avanzan hacia el límite de la superficie debido a las tensiones superficiales que se generan en el borde de los materiales.

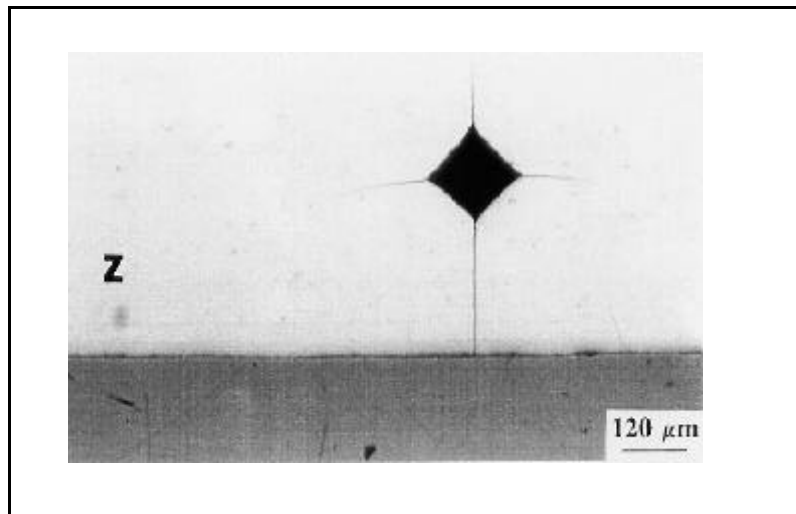


Figura 3.70 Indentación Vickers en la capa de circonita del FGM.

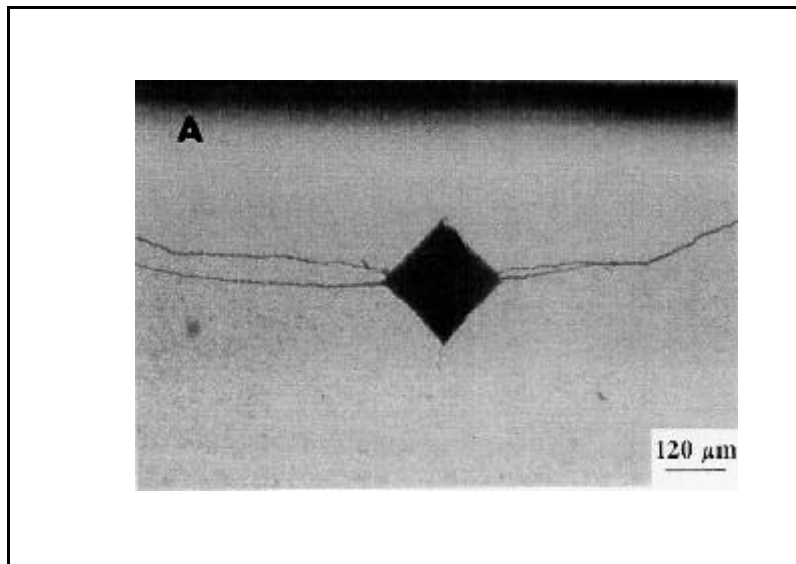


Figura 3.71 Indentación Vickers en la capa de alúmina del FGM.

La figura 3.72 corresponde a las indentaciones Vickers realizadas en una capa de alto contenido en alúmina y en una capa de alto contenido en circonita donde se aprecia claramente el distinto comportamiento de las grietas en cada dirección.

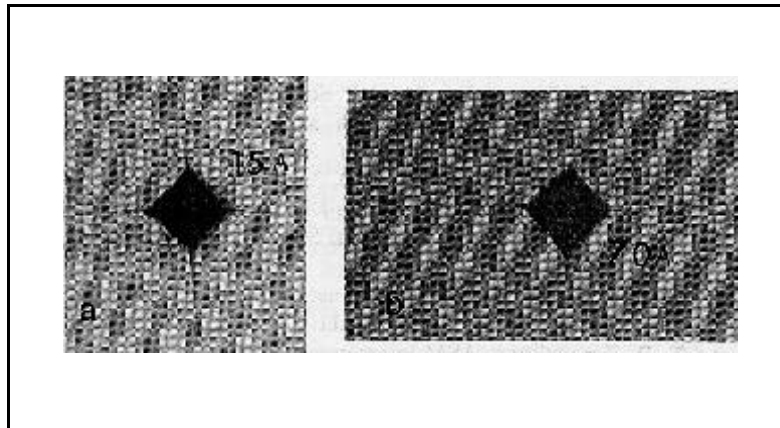


Figura 3.72 Indentación Vickers realizada en la capa con el 15% de alúmina y otra en la capa con el 70% de alúmina de un material con función gradiente.

Una vez que se estableció el estado de tensiones, y para poder cuantificarlas, se hizo uso de la fórmula propuesta por Marshall y Lawn para evaluar el estado y la magnitud de las tensiones residuales ( $s_r$ ) por medio de indentación Vickers<sup>155</sup>. Este método se basa en la diferencia en la longitud de las grietas entre un material sin tensionar y el mismo material tensionado. La fórmula propuesta por estos autores es la siguiente:

$$s_r = 0,8863 \left[ \frac{K_{IC}}{c} \right]^{1/2} \left[ \frac{Q}{c} \right]$$

donde  $K_{IC}$  es el valor de la tenacidad del material sin tensionar,  $Q$  es la carga aplicada y  $c$  la longitud de la grieta en el material tensionado. Aún cuando en el estudio de las indentaciones de los materiales monolíticos se propuso que el tipo de grieta era distinto dependiendo de la composición, todos los cálculos se han realizado considerando una grieta media y, por tanto, el  $K_{IC}$  calculado en los materiales monolíticos según la ecuación de Anstis, ya que la fórmula ha sido desarrollada para este tipo de

geometría. En la tabla 3.XXIV se recogen los valores de tensiones residuales calculados a partir de indentaciones realizadas en la zona central de cada capa de material con función gradiente. Para realizar los cálculos se ha distinguido entre las grietas que avanzan perpendiculares a las capas y las que lo hacen en la dirección paralela.

% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tensión Residual (MPa)		
	Perpendicular	Paralela	Media
0	99	40	69
15	-34	-34	-34
30	-89	-31	-60
45	-184	-28	-106
55	-224	-63	-143
70	-304	-48	-256

*Tabla 3.XXIV Tensiones residuales en las capas del FGM calculadas por medio de la fórmula de Marshall a partir de indentaciones Vickers. Se distingue entre las grietas perpendiculares y paralelas a la dirección de las capas.*

La capa de circona se encuentra sometida a tensión positiva (tracción), mientras que la capa con el 15% de alúmina la tensión ha cambiado de signo, lo que indica que se encuentra a compresión. Esta tensión de compresión aumenta al pasar a capas en las que aumenta al contenido de alúmina. Una vez que el sistema comienza a estar sometido a compresión, el valor de las tensiones residuales paralelas se mantiene constante, mientras que las perpendiculares aumentan al aumentar el contenido de circona. Estos datos, hay que tomarlos con mucha reserva y como cualitativos, ya que la geometría de las grietas en los materiales con alto contenido en circona no es del tipo Anstis que es la geometría para la que esta fórmula ha sido propuesta.



b.- Por el método de elementos finitos

Al enfriar el material, la contracción aumenta con el contenido en circona, de modo que las capas contraen más al aumentar el contenido en circona. Al estar todo el material unido, se genera un estado de tensiones residuales. Con objeto de evaluar de un modo más preciso dichas tensiones residuales se utilizó el método de elementos finitos. Para ello se coló un material laminado con función gradiente de 8 capas. El espesor de cada capa tras la sinterización fue el que se recoge en la tabla 3.XXV. Al igual que en las otras muestras, la capa de circona pura presenta un espesor mayor del deseado, mientras que en el resto de capas, la homogeneidad en los espesores es elevada.

% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	15	30	45	55	70	85	100
Espesor (µm)	300	200	220	220	220	230	220	200

Tabla 3.XXV Espesor de las capas del material con función gradiente obtenido para el análisis de tensiones residuales

Con los datos de espesor de las capas, coeficientes de expansión de los materiales monolíticos y temperatura de sinterización, se calculó la distribución de tensiones residuales dentro del material (figura 3.73). Este análisis establece que dentro de las capas la distribución de tensiones no es homogénea, sino que aumenta siempre hacia las capas que se encuentran a compresión. Los saltos más bruscos se sitúan en las interfases de las capas. La capa de circona pura se encuentra sometida a una pequeña tensión de aproximadamente 35 MPa en la superficie externa, mientras que la capa de alúmina se encuentra a compresión en todo el material excepto en la superficie, donde se encuentra en un nivel de tensiones próximo a 0. Entre las capas con el 15 y 30% de alúmina, así como entre las del 85-100% es donde se produce la mayor diferencia entre

lensiones.

El análisis efectuado por el método de elementos finitos, es coincidente en algunos aspectos con el efectuado por el método de indentación Vickers. En ambos casos se establece que la capa de circona se encuentra sometida a tensión. A partir de la capa con el 15% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  el estado de tensiones pasa a ser a compresión. Sin embargo, mientras que en el estudio por indentaciones se establecía que las tensiones se hacían más negativas al aumentar la concentración de alúmina de las capas, en el método de elementos finitos, a partir de la capa con el 15% de alúmina la tensión aumenta y se hace positiva, pasando a estar a tracción en la capa con el 70% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

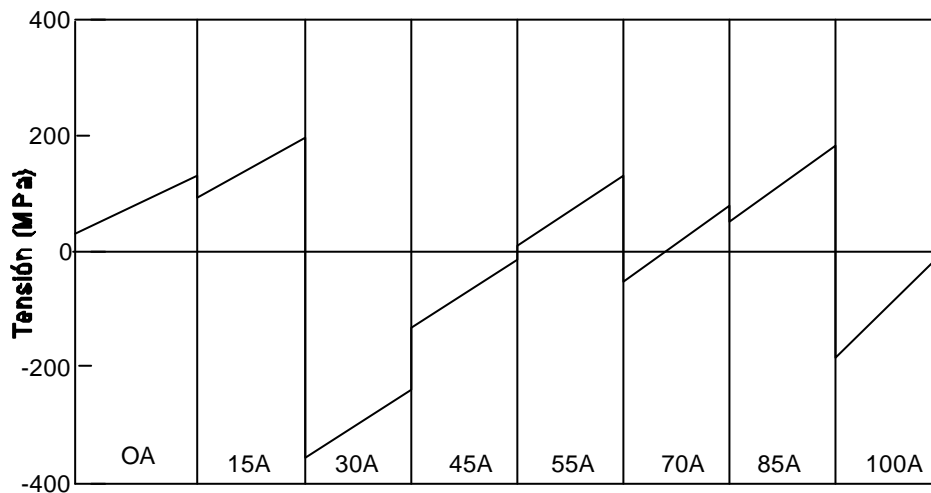


Figura 3.73 Distribución de tensiones residuales en el interior de un material con función gradiente.

### **3.4.5.2 Ensayo de flexión de los FGM**

La naturaleza anisotrópica de los materiales con función gradiente hace que estos presenten distinto comportamiento según se evalúen sus propiedades en un sentido u otro en la dirección del gradiente.

En un material homogéneo, todo el sistema tiene el mismo módulo de Young y por tanto el sistema de tracción-compresión durante el ensayo de flexión es simétrico respecto al plano medio de la probeta. El punto de eje neutro coincide con el eje transversal del material. En el caso de los materiales con función gradiente, el módulo de Young varía de una capa a otra, de modo que el sistema de tracción-compresión es distinto para cumplir en todo momento la ley de Hooke y la ley de conservación de momentos<sup>156</sup>. Esa variación de los módulos de Young hace que el eje neutro se desplace del centro del material dependiendo de qué cara soporte la tracción. Para los materiales con gradiente continuo, el módulo de Young varía de una forma continua, o ajustable a una función, de modo que la resolución de la integral que determina la posición del eje neutro es posible. En los casos de materiales laminados, el gradiente de composición no es continuo y hace falta recurrir al método de elementos finitos para evaluar el estado de las tensiones al aplicar la carga en los ensayos de flexión.

Del material laminado con función gradiente de ocho capas, descrito en el análisis de tensiones residuales por elementos finitos, se obtuvieron barras prismáticas de dimensiones 30 x 2,5 x 2,1 mm. Con dichas probetas se midió el módulo de rotura por el método de flexión en 3 puntos con una distancia entre apoyos de 20 mm. Se hicieron ensayos aplicando la carga tanto sobre la

cara de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como sobre la de  $\text{ZrO}_2$  (figura 3.74), de modo que se generó la tracción sobre la cara opuesta en cada caso. Los valores obtenidos en estos ensayos se muestran en la tabla 3.XXVI.

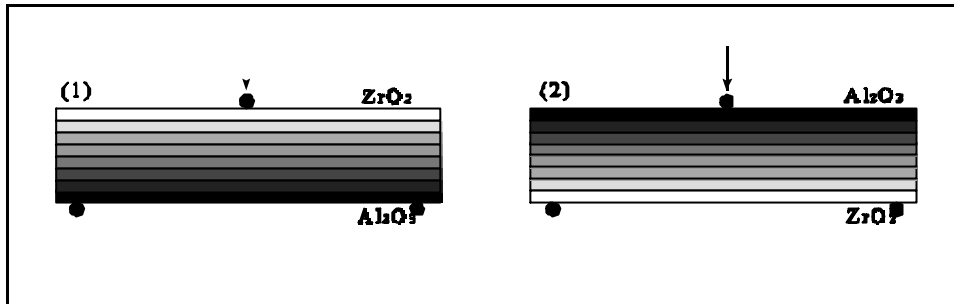
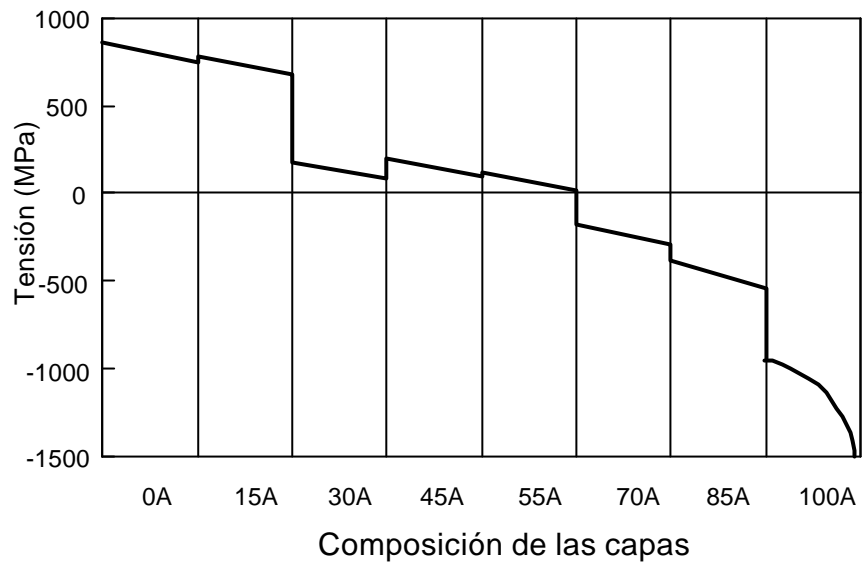


Figura 3.74 Los ensayos en los materiales con función gradiente se realizaron generando la tracción (1) sobre la cara de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y (2) sobre la cara de  $\text{ZrO}_2$

Capa a tracción	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Y-TZP
Módulo de Rotura (MPa)	411	1008

Tabla 3.XXVI Datos del módulo de rotura obtenidos para los FGM generando la tracción, bien en la cara de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bien en la cara de Y-TZP.

Teniendo en cuenta estos datos y la distribución de tensiones residuales se estimó la distribución de tensiones dentro del material en el momento de la rotura dependiendo de la cara sobre la cual se aplicó la carga (figuras 3.75 y 3.76). En dichas figuras se observa cómo el sistema de tensiones no es lineal, sino que varía de un modo escalonado, debido a la naturaleza laminada del material.



*Figura 3.75 Representación de las tensiones-compresiones en el FGM cuando la carga se aplica sobre la cara de alúmina*

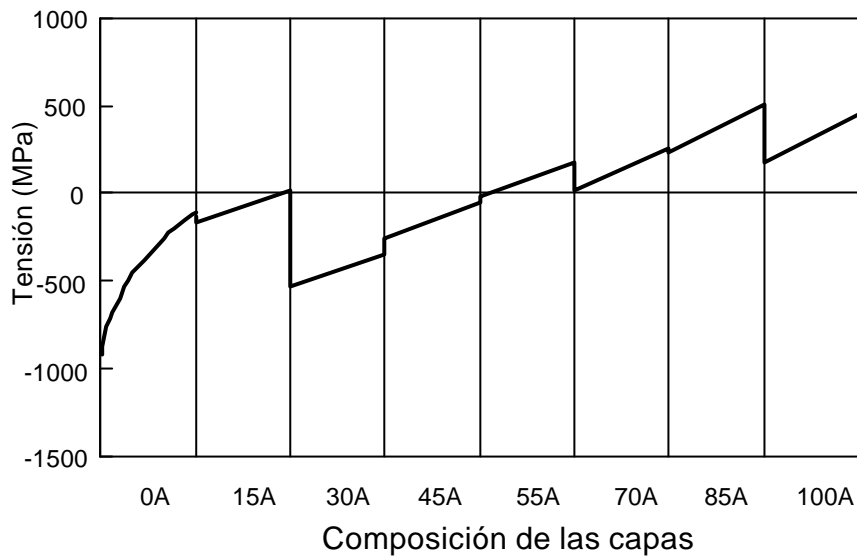


Figura 3.76 Representación de las tensiones-compresiones en el FGM cuando la carga se aplica sobre la cara de circonia.

Por medio de esta representación se obtiene el valor real del módulo de rotura, ya que el anterior dato se calculó suponiendo un sistema homogéneo de distribución de tensiones. Los nuevos valores del módulo de rotura según este ensayo son:

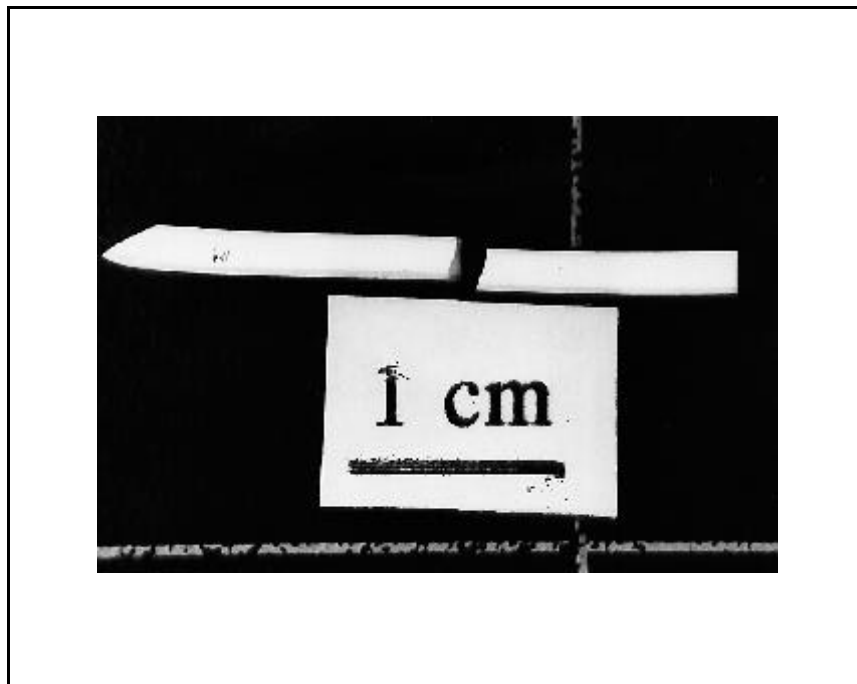
Cara a tracción	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$
Módulo de rotura (MPa)	500	850

Tabla 3.XXVII Valores del módulo de rotura de los FGM según el análisis por elementos finitos

De estos datos se concluye que existe un debilitamiento aparente en la resistencia a la flexión en la cara de alúmina, mientras que, por el contrario, en la cara de circonia se produce un reforzamiento aparente. Cuando el material se ensaya con la cara de alúmina a tracción, el eje neutro se encuentra próximo

al centro de la probeta, mientras que cuando se ensaya con la cara de circonita a tracción, el eje neutro se desplaza a la interfase de las capas 70A/55A.

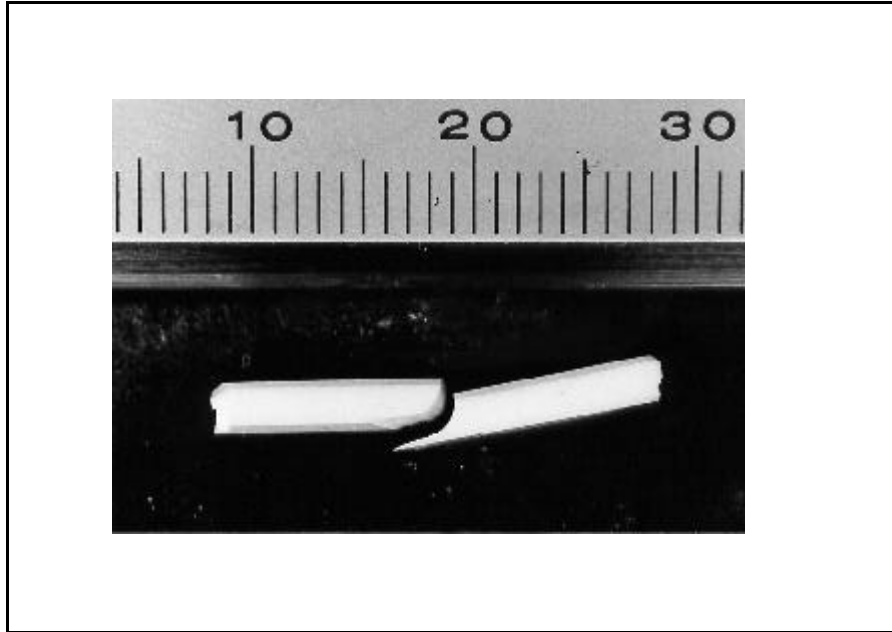
Además de la diferencia en los valores obtenidos, la forma de la fractura también es distinta dependiendo de la cara sobre la que se está realizando el ensayo. La figura 3.77 muestra una probeta que ha roto sometiendo a tracción la cara de alúmina. En este caso la grieta ha avanzado en dirección perpendicular al plano de tracción sin sufrir deflexión.



*Figura 3.77 Fotografía de la probeta fracturada aplicando la carga sobre la cara de circonita. Los triángulos indican la posición de los apoyos y del brazo de carga.*

Cuando la tracción se aplica sobre la cara de circonita, el tipo de fractura observado es bien distinto. En este caso, la grieta se inicia en la cara de  $ZrO_2$  pura, y continúa en la dirección perpendicular a la dirección de aplicación de la carga hasta llegar

a la interfase entre las capas 15A/30A, donde defleca y comienza a avanzar en la dirección perpendicular a la aplicación de la carga (figura 3.78).

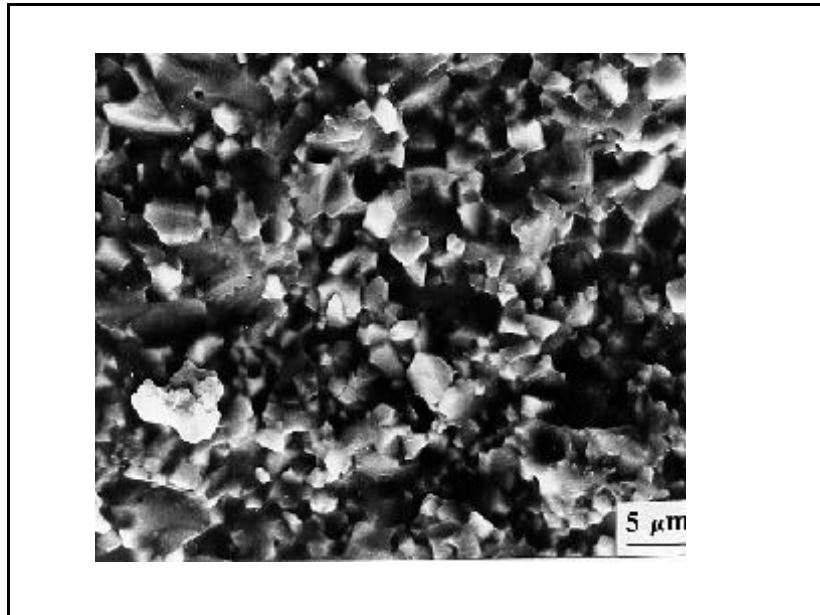


*Figura 3.78* Probeta de FGM fracturada aplicando la tracción en la cara de circonita pura.

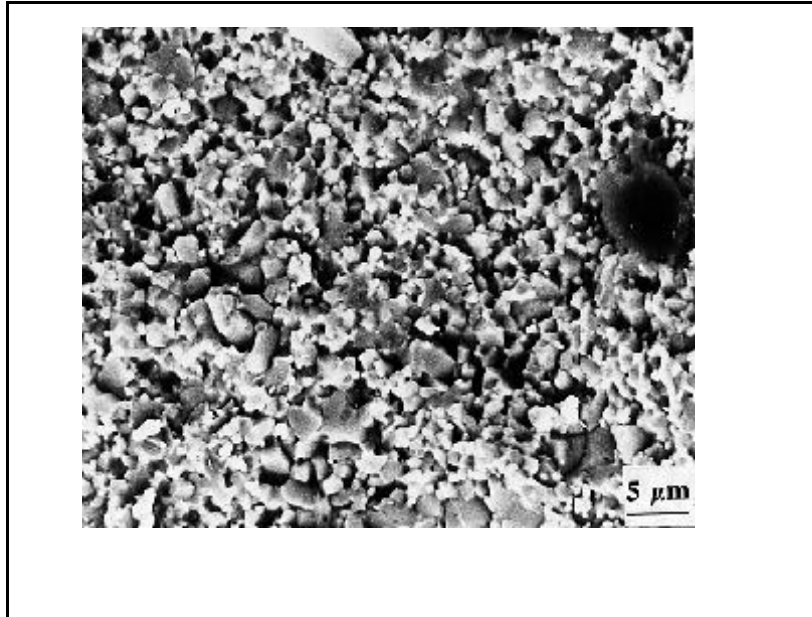
Este comportamiento anómalo es posiblemente debido a las tensiones de compresión que producen en la zona rica en alúmina. Dichas tensiones de compresión se acumulan en las interfases, generando tensiones de cizalla que, si son suficientemente grandes producen la deslaminación entre las capas. Entre las capas 30A y 15A es donde las tensiones de cizalla son mayores, de modo que en esta interfase se produce la deslaminación, seguramente antes de iniciarse la grieta en la capa de circonita (que se encuentra a tracción). Al iniciarse la grieta en la capa de circonita, ésta avanza a través del material hasta llegar a la interfase que ha deslaminado produciéndose la deflexión de la grieta.



Para un material, roto con la capa de alúmina a tracción, el análisis microestructural de las superficies de fractura muestra que dicha fractura transcurre como sigue. En la capa de alúmina pura el modo de fractura es mayoritariamente transgranular (figura 3.79). En la capa siguiente (85%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/15%Y-TZP) la alúmina rompe mezclando fractura transgranular e intergranular, mientras que en los granos de circona dispersos la ruptura es intergranular (figura 3.80).



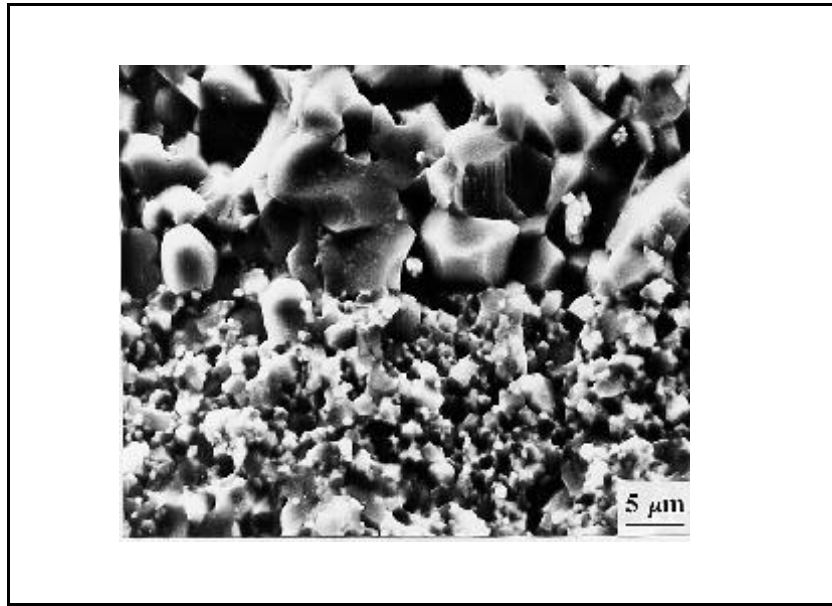
*Figura 3.79 Micrografía de la superficie de fractura de la capa de alúmina.*



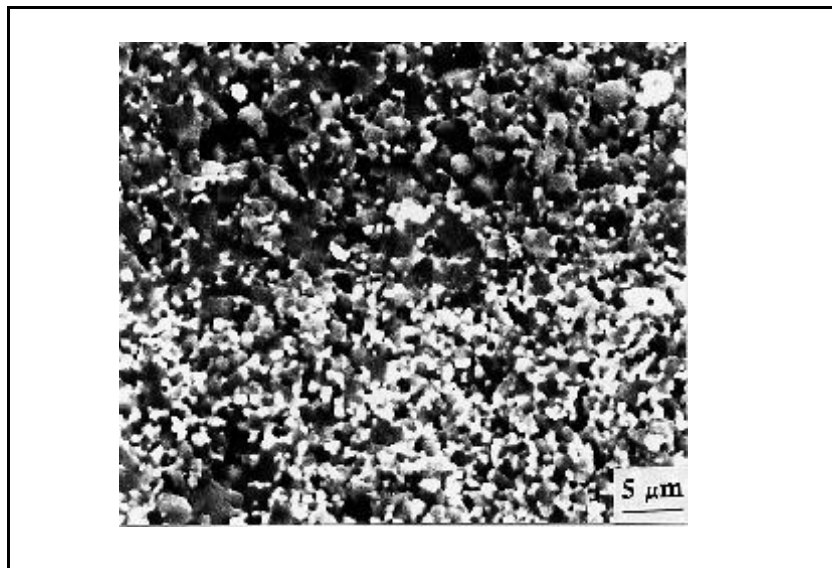
*Figura 3.80 Micrografía de la superficie de fractura de la capa 85A/15Z.*

La micrografía de la figura 3.81 ha sido tomada sobre la superficie de fractura en la interfase entre la capa de alúmina pura y la capa 85A/15Z. En ella se observa la gran diferencia de tamaños de grano entre las capas. En esta micrografía no se ha observado que la interfase sufra proceso de deslaminación.

En la capa 70A/30Z el comportamiento de fractura varía y es intergranular tanto para la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como para la circonita. En la figura 3.82, correspondiente a la interfase entre la capa 85A/15Z y la capa 70A/30Z se observa más claramente este cambio en el comportamiento de la fractura de la matriz de alúmina.

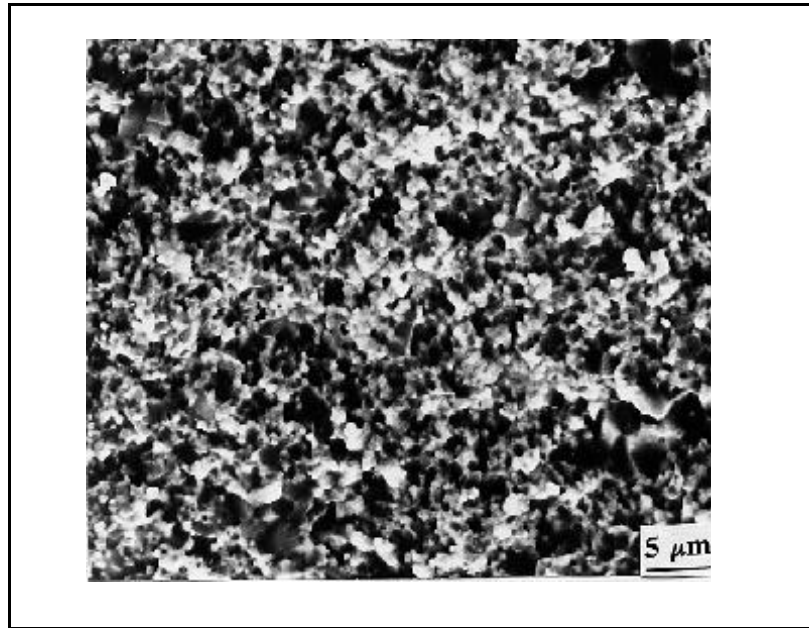


*Figura 3.81 Micrografía de la superficie de fractura en la interfase entre la capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pura y la capa 85A/15Z.*



*Figura 3.82 Micrografía de la superficie de fractura de la interfase entre la capa 85A/15Z y la capa 70A/30Z.*

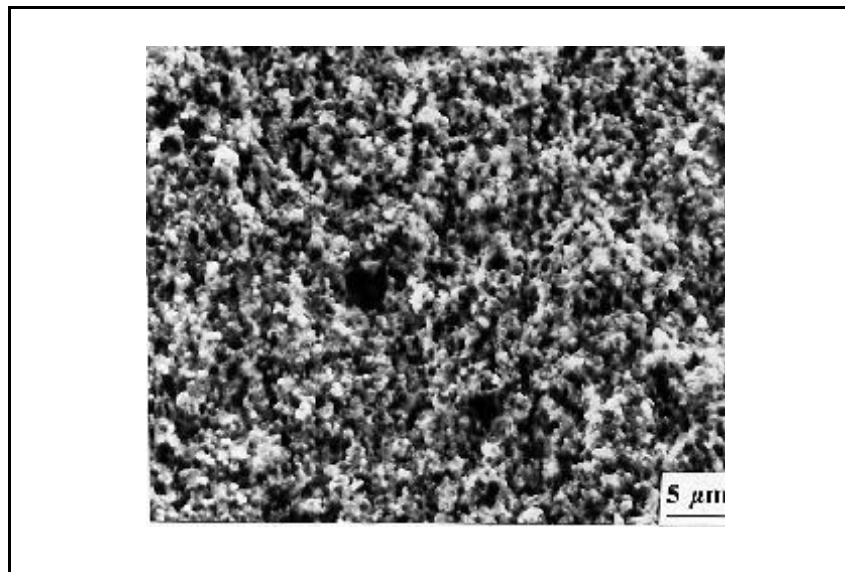
A partir de esta capa, el resto muestran fractura intergranular. En algunas de las capas se observa como los aglomerados de



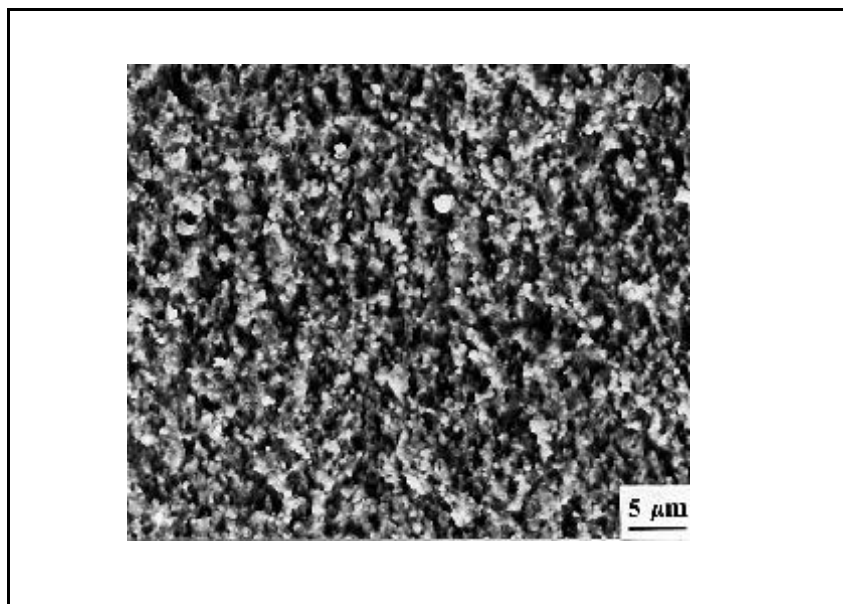
*Figura 3.83 Micrografía de fractura de la capa 70Z/30A.*

alúmina han dejado huecos en la matriz de circona propia de fractura intergranular (figuras 3.83, 3.84 y 3.85).

En general podemos afirmar que este material es anisotrópico tanto en sus propiedades mecánicas ( $s_f$ ,  $E$ ,  $K_{IC}$ ,  $s_R$ ) como en el modo de fractura.



*Figura 3.84 Micrografía de fractura de la capa 85Z/15A.*



*Figura 3.85 Micrografía de la superficie de fractura de la capa 100Z (100% de Y-TZP).*

### **3.5 CONSIDERACIONES FINALES**

Los resultados obtenidos en el presente trabajo han puesto claramente de manifiesto que controlando y optimizando los parámetros reológicos de las diferentes suspensiones (viscosidad, potencial zeta, concentración de sólidos, etc...) es factible obtener mediante colado secuencial de suspensiones materiales laminados con microarquitecturas predeterminadas. Mediante esta ruta sencilla se pueden modelizar estructuras laminadas y así evaluar y acotar propiedades imposibles de predecir sobre la base de los conocimientos que se poseen de los compuestos monolíticos.

Se ha puesto también de manifiesto que esta nueva familia de materiales posee unas propiedades singulares que se alejan de lo esperado, según dicta la ley de las mezclas, por lo que se hace necesario realizar una caracterización individualizada, donde los parámetros físicos ( $E$ ,  $K_C$ ,  $a$ , etc...) así como los parámetros microestructurales (tamaño de grano, distribución de fases, etc...) condicionan las tensiones residuales que se generan y por tanto las propiedades y la estabilidad mecánica del compacto laminado. Ello hace que los compactos laminados puedan tener un comportamiento como componentes de una estructura frente a sollicitaciones mecánicas externas tales como resistencia a la flexión, a la fatiga cíclica, al desgaste, al impacto, etc..., muy superiores a lo esperado en materiales isótropos.

Dada la complejidad de factores que intervienen en la optimización de estas estructuras laminadas, de cara a su utilización en una aplicación específica, forzosamente se requerirá el estudio pormenorizado por elementos finitos de cada

---

caso, complementado con un cuidadoso estudio de los parámetros de procesamiento.

Asimismo, en el campo de las aplicaciones funcionales, estos nuevos materiales pueden encontrar extraordinarias posibilidades. A saber, los FGM de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y-TZP}$  con valores de permitividad que varían entre 9 y 20, pueden ser usados como lentes electromagnéticas que tendrían aplicación en microondas, microelectrónica, comunicaciones, antenas, etc... Por otro lado, dada la excelente conductividad iónica de la Y-TZP y el carácter aislante de la alúmina, es factible diseñar materiales con función gradiente para ser usados como membranas y sensores de oxígeno a temperaturas superiores a los  $800^\circ\text{C}$ . Es pues evidente que, esta nueva familia de materiales puede encontrar un abanico amplio de aplicaciones tanto como componentes estructurales, como componentes funcionales en las nuevas tecnologías.

Por otro lado estas estructuras laminadas pueden ser de gran utilidad para modelizar y evaluar estados de tensión-compresión que pueden ser desarrollados en aplicaciones específicas, tal es el caso de los actuadores<sup>157</sup>, que en realidad son estructuras laminadas donde operan tensiones electromecánicas complejas. Las posibilidades que tienen estos sistemas actuadores en aplicaciones estructurales/funcionales son extraordinariamente elevadas, sin embargo es muy reducido el conocimiento que actualmente se posee de su comportamiento mecánico.





**Capítulo 4**  
**CONCLUSIONES**



---

#### 4.1 CONCLUSIONES

1.- Por medio del colaje secuencial de suspensiones se ha logrado obtener materiales cerámicos laminados tanto en multicapa, como con función gradiente sin delaminaciones y con alta definición de las interfases.

2.- Este método permite controlar el espesor de cada capa hasta valores de 100  $\mu\text{m}$ , así como la composición de las capas de material, lo que facilita el diseño y modelización de una nueva familia de materiales anisótropos.

3.- Se ha puesto de manifiesto que controlando la composición de cada capa y el ciclo de cocción se pueden obtener materiales laminados con estructuras duplex con relación de tamaños de grano de hasta 3/50  $\mu\text{m}$  entre capas consecutivas.

4.- Si las composiciones de las capas presentan distintos coeficientes de expansión térmica o si alguna de ellas sufre un cambio de fase expansivo, se puede generar un estado de tensiones tracción-compresión que determina el comportamiento mecánico del compacto laminado. Estas tensiones pueden alcanzar valores próximos a 1 GPa.

5.- En materiales monolíticos los resultados obtenidos por el ensayo de rotura a flexión pueden asociarse con los obtenidos a tracción. Sin embargo, para los materiales multicapa esta relación no se observa, dado que el ensayo de flexión está condicionado por la composición de la capa sometida a la máxima tensión y el de tensión está influenciado por el estado de tensiones residuales.

---

6.- El tipo de fractura de las capas de distinta composición en los materiales laminados depende de la composición, así como del estado de tensiones de la capa.

7.- En el caso de los materiales laminados estudiados, las composiciones A y ATZ presentan el mismo coeficiente de expansión en todas las temperaturas, mientras que en el compacto AMZ tiene lugar la transformación martensítica  $t_m$  de las partículas de circona, que inducen una fuerte expansión. Este hecho ha condicionado el comportamiento mecánico de los diferentes compactos laminados en donde hay capas de esta composición. (p.e. A/AMZ y ATZ/AMZ).

8.- Mediante laminados del tipo AMZ/ATZ con fuertes tensiones residuales tracción-compresión, se ha conseguido por primera vez en la literatura un material frágil con valor de módulo de elástico 2 veces superior al que le corresponde según la ley de las mezclas.

9.- Mediante el colaje secuencial de suspensiones se han obtenido materiales densos de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y-TZP}$  con función gradiente.

10.- La diferencia en los coeficientes de expansión genera estados de tracción-compresión que varían a lo largo de todo el material y se manifiesta en que estos, poseen propiedades singulares que son fuertemente dependientes de la dirección en que se determinen. P.E. la resistencia a la flexión es de  $\approx 400$  MPa cuando el ensayo se realiza con la capa de alúmina en tracción y superior a 1GPa cuando la cara en tracción es la Y-TZP.

**Capítulo 5**  
**BIBLIOGRAFÍA**



- 
- 1-W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann en "Introduction to Ceramics" segunda edición, ed. John Wiley & Sons, New York - Londres - Sidney - Toronto, 1976.
  - 2-J.A. Pask, "Ceramic processing-A ceramic science", Am. Ceram. Soc. Bull., **58** (12) 1163-6 (1979).
  - 3-A.J. Brown, J. Bultitude, J.M. Lawson, H.D. Winbow, S. Witek, "Raw Materials", en "Engineered Materials Handbook" Volumen 4, pp 43-51, Coordinador técnico S.J. Schneider, ed. ASM International, USA, 1991.
  - 4-P.K. Gallagher, "Chemical Synthesis", en "Engineered Materials Handbook" Volumen 4, pp 52-64, S.J. Schneider Coordinador técnico, ASM International, USA, 1991.
  - 5-A. Odriozola, I. Ochoa, M. Gutierrez., "Moldeo por inyección de cerámicas", Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., **33** (5) 267-71 (1994).
  - 6-E. Labrozzi, "Casting from the beginning up to present-day technology", Ceram. Eng. Sci. Proc., **15** (1) 93-97 (1994).
  - 7-R.L. Lehman y U. Umezu, "Pressureless sintered high-strength mullite from commercial powder", J. Mat. Eng. Perf., **1** (4) 543-46 (1992).
  - 8-R. Moreno, J.S. Moya y R.Requena, "Obtención de cuerpos densos de alúmina por colaje", Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., **26** (2) 93-97 (1987).
  - 9-O. Lyckfeldt, E. Bostedt, M. Persson, R. Carlsson y L. Berstrom, "Stabilization and slip casting of silicon and silicon nitride in a nonaqueous media", pp. 1073-82 en "Ceramics Today: Tomorrows Ceramics", ed. P. Vincenzini, Elsevier, Amsterdam, 1991.
  - 10-J.M.F. Ferreira y H.M.M. Diz, "Effect of slurry structure on the slip casting of silicon carbide powders", J. Eur. Ceram. Soc., **10** 59-64 (1992).

- 
- 11-F.F. Lange, K.T. Miller, "Pressure filtration: consolidation kinetics and mechanism". Am. Ceram. Soc. Bull., **66** (10) 1498-504 (1987)
- 12-P.K. Bachmann, P. Geittner, E. Krafczyk, H. Lydtin y G. Romanowski, "Shape forming of synthetic silica tubes by layerwise centrifugal particle deposition", Am. Ceram. Soc. Bull., **68** (10) 1826-31 (1989).
- 13-J. Requena, R. Moreno, J.S. Moya, "Alumina/zirconia multilayers by slip casting", J. Am. Ceram. Soc., **72** (8) 1551-53 (1989).
- 14-R. Moreno, "Procesamiento por colaje de materiales cerámicos avanzados", Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 1988.
- 15-P.D.S. St. Pierre, "Ceramic fabrication processes", pp. 45-51, ed. W.D. Kingery, Tech. press of M.I.T., ed. John Wiley and sons, New York, USA, 1958.
- 16-T. Kimura, Y. Matsuda, M. Odo y T. Yamaguchi, "Effects of agglomerates on the sintering of alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Ceram. Int., **13** 27-34 (1987).
- 17-A.E. Levis, "Polar-screen theory for the deflocculation of suspensions", J. Am. Ceram. Soc., **44** (5) 233-39 (1961).
- 18-G.D. Parfit, "Dispersion of powders in liquids", ed. Applied Science Publishers, New York, 1981.
- 19-D.J. Shaw, "Introduction to colloid and surface chemistry", ed. Butterworths, Boston, 1980.
- 20-R.J. Hunter, "Zeta potential in colloid chemistry", ed. Academic Press, New York, 1981.
- 21-B.V. Derjaguin y D.J. Landau, Acta Physicochim., **14** 633 (1941).
- 22-E.J.W. Verwey y J.T.G. Overbeek, "Theory of the stability of lyophobic colloids", ed. Elsevier, Amsterdam, 1984.



---

23-T.Kimura, Y.Matsuda, M.Oda y T.Yamaguchi, *Ceramic int.* **13** 27-34 (1987).

24-D.H. Napper, "Steric stabilization", *J. Colloid Inter Sci.*, **58** (2) 390-407 (1977).

25-D.H. Napper, "Polymeric stabilization of colloidal dispersions", *Colloid Science Monographies*, ed. Academic Press, New York, 1983.

26-R. Moreno, "The role of slip additives in tape-casting technology, Part I-Solvents and Dispersants", *Ceram. Bull.*, **71** (10) 1521-31 (1992).

27-"Sufactans", ed. T.F. Tadros, Londres, Reino Unido, 1984.

28-R. Moreno, J.S. Moya y R.Requena, "Electroquímica de suspensiones cerámicas", *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, **26** (6) 355-65 (1987).

29-H.Vander Poorten, "Caractérisation de l'électrodéposition et des électrodépôts de pâtes céramiques", *Silicates Industriels*, **41** (9) 1521-24 (1981).

30-E. Guth, R. Simha, *Kolloid. Zh.*, **74** 266 (1936)

31-W.E. Hauth, "Slip casting of aluminium oxide." *J. Am. Ceram. Soc.*, **32** (12) 394-98 (1949).

32-P. St. Pierre, "pH-viscosity relationships in the system zirconia-water-polyvinil alcohol-hydrochloric acid". *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **51** (4) 260-68 (1951).

33-P.J. Anderson y P. Murray, "Zeta potential in relation to rheological properties of oxide slips", *J. Am. Ceram. Soc.*, **42** (2) 70-74 (1959).

34-A. Bellosi, C. Galassi, S. Guicciardi, "Slip casting of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites", *J. Mat. Sci.*, **25** 4331-40 (1990).

35-F.F. Lange, "Powder processing science and technology for increased reliabibilty", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1) 3-15 (1989).

- 36-J. Cesarano III, I. A. Aksay, A. Bleider, "Stability of aqueous  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspensions with poly(metacrylic acid) polyelectrolyte", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (4) 250-55 (1988).
- 37-A.L. Johnson y F.H. Norton, "Fundamental study of clay: III, Casting as a base-exchange phenomenon", *J. Am. Ceram. Soc.*, **25** (12) 336-44 (1942).
- 38-S.R. Hind, "Study of factors involved in slip casting", *Trans. Ceram. Soc.*, **22** (1) 90-104 (1923).
- 39-J.G. Woodward, "Vibrating-plate viscosimeter, an aid in slip casting control", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **31** (10) 389-91 (1952).
- 40-A. Dietzel y H. Mostetzky, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **33** (1) 7-18 (1956); *Idem* (2) 47-52 (1956); *Idem* (3) 3-85 (1956).
- 41-E. Deeg, "Die Sherbenbuild bein schilcker-giessprocess als diffusionsproblem", *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **30** (6) (1953).
- 42-D.S. Adcock y J.C Mc. Dowall, "The mechanism of filter pressing and slip casting", *J. Am. Ceram. Soc.*, **40** (10) 355-62 (1957).
- 43-P.C. Carman, "Fundamentals principles of industrial filtration", *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, **16** 168-88 (1938).
- 44-P.H. Daal y W. Deen, "The forming of ceramic bodies using during the slip casting process", pp.219-42, *Actas del sexto Congreso Internacional de Cerámica*, ed. Deutsche Keramische Gesellschaft, Weisbaden FRG, 1958.
- 45-J.A. Aksay y C.H. Schilling en *Advanced in ceramics*, Vol 9: "Forming of Ceramics", ed. J.A. Mangles y L. Messing, *Am. Ceram. Soc.*, Columbus, OH, (1984).
- 46-T.M. Tiller y C. Tsai, "Theory of filtration of ceramics: I, Slip Casting", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (12) 882-87 (1986).
- 47-B. Kostić, D. Kićević y M. Gašić, "Mathematical modelling of ceramic slip-casting", *Int. Ceram.* **16** 281-64 (1990).

---

48-P.F. Becher, C.H. Hseah, P. Angelini y T.N. Tiegs, "Toughening behavior in whisker reinforced ceramics matrix composites", *J.Am.Ceram.Soc.*, **71** (2), 1050-61 (1988).

49-M.Belmonte, R. Moreno, J.S. Moya y P. Miranzo, "Obtention of highly dispersed plateled-reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites", *J. Mat. Sci.*, **29** 179-83 (1994).

50-A.G. Evans y R.M. Cannon, "Toughening of brittle solids by martensitic transformations" *Acta. Metall.*, **34** (5) 761-800 (1986).

51- M.P. Harmer, H.M. Chan y G.A. Miller, "Unique opportunities for microstructural engineering with duplex and laminar ceramics composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (7) 1715-28, (1992).

52-K. Niihara, "New design concept of structural ceramics-ceramics nanocomposites", *J. Jap. Ceram. Soc.*, **99** 974-82, (1991).

53-J.J. Cassidy, A. Hiltner y E. Baer, "Mechanical properties of biological polimers", *Annual Rev. Mat. Sci.*, **15** 455-82, (1985).

54-M. Saarikay y I.A. Aksay, "Nacre of abalone shell: a natural multifunctional nanolaminated ceramic/polimer composite material" en *Structure, cellular synthesis and assembly of biopolymers*, editor S.T. Case, Springer-Verlag, Berlín, Alemania, pp 1-26, 1992

55-I.A. Aksay y M. Sarikaya, "Bioinspired processing of composite materials" en "Ceramics toward the 21st century", ed. N. Soga y A.Kato, The ceramic society of japan, Tokio, Japón, pp 136-49, 1991.

56-M. Sarikaya, K.E. Gunninson, M. Yasrebi, I.A. Aksay, "Mechanical properties-Microstructural relationships in aballone shell", en "Material synthesis utilizing biological processes", *Actas del MRS symposium*, ed. P.C. Rick, P.D. Calvert y M. Alper, Material Research Society, Vol. 174, Pittsburg, Pennsylvania, USA, pp. 109-16, 1990.

---

57-A.J. Pyzik y I.A. Aksay, "Microdesign of B<sub>4</sub>C-Al cermets" en "Proceeding of ceramic and metal matrix composites", ed. H. Mostaghaci, Pergamon Press, New York, pp 169-80, 1989.

58-M. Yasrebi, G.H. Kim, K.E. Gunnison, D.L. Milius, M.Sarikaya y A.I. Aksay, "Biomimetic processing of ceramics through chemistry", Actas del MRS Symposium, ed. B.J.J Zelinski, C.J. Brinker, D.E. Clark y D.R. Ulrich, Material Research Society, Pittsburg, Pennsylvania, USA, pp. 625-35, 1990.

59-B. Scharwtz y D.L. Willox, "Laminated ceramics", Ceram. Age, **83** (6) 40-4 (1967).

60-K. Ettore y G.R. Castels, "Pressure-fusible tapes for multilayer structures", Am. Ceram. Soc. Bull., **51** (5) 482-5 (1972).

61-R.E. Mistler, "High strength alumina substrates produced by a multiple layer casting technique", Am. Ceram. Soc. Bull., **52** (11) 850-4 (1973).

62-P.L. Gutsman y G.E. Gross, "Fracture=Strength" Ceram. Age, **84** (9) 22-4 (1968).

63-C.J. Russo, M. Hermer, H.M. Chan y G.A. Miller, "Design of a laminated ceramic composite for improved strength and toughness", J. Am. Ceram. Soc., **75** (12) 3396-400 (1992).

64-N. Claussen y J. Steeb, "Toughening of ceramics composites by oriented nucleation of microcracks" J. Am. Ceram. Soc, **59** (9-10) 457-8 (1976).

65-N. Claussen, "Fracture toughness of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with an unstabilized ZrO<sub>2</sub> dispersed phase", J. Am. Ceram. Soc., **59** (1-2) 49-51 (1976).

66-P. Boch, T. Chartier, M. Huttepain, "Tape casting of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> laminated composites", J. Am. Ceram. Soc., **69**(8) C-191-2 (1986).

67-T. Chartier, J.L. Besson y P. Boch, "Mechanical properties of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> laminated composites" en "Advanced in

---

Ceramics, Vol 24B, "Science and technology of zirconia III", Ed. S. Somiya, N. Yamamoto, H. Hanagida, The American Ceramic Society, Westerville, OH, USA, pp 1131-8, 1988.

68-F.V. Dimarcello, P.L. Key y J.C. Willians, "Prefered orientation in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates", J. Am. Ceram. Soc., **55** (10) 510-4 (1972).

69-K.P. Plucknett, C.H. Cáceres, C. Hughes y D.S. Wilkinson, "Processing of tape-cast laminates prepared from fine alumina/zirconia powders", J. Am. Ceram. Soc., **77** (8) 2145-53 (1994).

70-O. Sbaizero y A.G. Evans, "Tensile and shear properties of laminated ceramics matrix composites", J. Am. Ceram. Soc., **69** (6) 481-6 (1988).

71-D.S. Beyerle, S.M. Spearing, A.G. Evans, "Damage mechanism and the mechanical properties of a laminated 0/90 ceramic/matrix composite", J. Am. Ceram. Soc., **75** (12) 3321-30 (1992).

72-W.J. Clegg, K. Kendall, N.Mc.N. Aldford, T.W. Button y J.D. Birchall, "A simple way to make tough ceramics", Nature, **347** (4) 455-7 1990.

73-W.J. Clegg, "The fabrication and failure of laminar ceramix composites", Acta Metall. Mater., **40** (11) 3085-93 (1992).

74-M. Wu, G.L. Messing y M.F. Amateau, "Laminate processing and properties of oriented SiC whiskers-reinforced composites" en "Advanced in Composite Materials", Ed. M.D. Sacks, Orlando, USA, pp 665-76, 1991.

75-T. Kim, M.F. Amateu, G.L. Messing, "Residual stresses in SiC whiskers/mullite laminated composites" en "Advanced Composite Materials", ed. M.D. Sacks, Orlando, USA, pp 677-93, 1991.

76-C.A. Folsam, F.W. Zok, F.W Lange y D.B. Marshall, "Mechanical behaviour of a laminar ceramic/fiber-reinforced epoxi composite", J. Am. Ceram. Soc., **75** (11) 2969-75 (1992).

- 77-H. Katsuky , H. Ichinose y H. Takagi, "Preparation and mechanical properties of laminated alumina/Mullite-glass composites", Actas del 3th Euro-Ceramics, Vol. 3, ed. P. Durán y J.F. Fernandez, pp 743-7, 1993.
- 78-H. Katsuky, H. Icinose, A. Shiraishi, H. Takagi y Y. Hirata, "Preparation and fracture characteristics of laminated Alumina/mullite composites", J. Ceram. Soc. Jap. Int. Ed., **101** 1041-3 (1993).
- 79-H. Takebe, K. Morinaga, "Fabrication and mechanical properties of lamellar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics", J. Ceram. Jpn. Soc. Int. Ed., **96** 1122-8 (1988).
- 80-H. Takebe y K. Morinaga, "Fabrication of surface treated Y-TZP thick films with alumina layers by slip casting", Seramikkusu Ronbunshi, **98** (11) 1250-4 (1990), resumen y figuras en ingles, texto en japones.
- 81-R.A. Cutler, R. Brinkpeter, A.N. Virkar y H. Diriesh, "Fabrication and characterization of slip cast layered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites", Actas del 4th International symposium on ceramic materials and component for engines (Goteborg), Editor R. Carlson, Elsevier, Londres, Reino Unido, pp 333-8.
- 82-A.N. Virkar, J.L. Huang, R. A. Cutlert, "Strengthening of oxide ceramcis by transformation induced stresses", J. Am. Ceram. Soc., **70** (3) 164-70 (1987).
- 83-R.A. Cutler, J.D. Bright, A.V. Virkar y D.K. Shetty, "Strength improvement in trasnsformation-toughened alumina by selective phase transformation", J. Am. Ceram. Soc., **70** (10) 714-8 (1987).
- 84-J.S. Moya, R. Moreno, J. Requena, R. Torrecillas, G. Fantozzi, "Interfacial reaction in circon/alumina multilayer" J. Europ. Ceram. Soc., **7** 27-30 (1991).
- 85-D.B. Marshall, J.J. Ratto y F.F. Lange, "Enhanced fracture toughness in layered microcomposites of Ce-ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", J. Am. Ceram. Soc., **74** (12) 2979-87 (1991).

---

86-D.B. Marshall "Design of high-toughness laminar zirconia composites", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71** (6) 969-73 (1992).

87-P. Sarkar, X. Haung y P.S. Nicholson, "Structural ceramics microlaminates by electrophoretic deposition", *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (10) 2907-9 (1992).

88-(a) M.Whitehead, P. Sarkar y P.S. Nicholson, "Non-planar  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /YPSZ laminates by electrophoretic deposition using  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fibre electrodes", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **15** (5) 1010-7 (1994); (b) P. Sarkar, O. Prakash, G. Wang y P.S. Nicholson, "Micro-laminate ceramic/ceramic composites (YSZ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) by electrophoretic deposition", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **15** (5) 1019-27 (1994); (c) M. Bissinger, O. Prakash, P. Sarkar y P.S. Nicholson, "High-temperature strength and toughness of electrophoretically deposited alumina/lanthanum aluminate laminates", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **15** (5) 1081-92 (1994).

89-T. Hirai, "Functionally gradient materials and nano-composites" en "Ceramic Transactions, Vol. 34: Functionally Gradient Materials", ed. J.B. Holt, M. Koizumi, T. Hirai y Z.A. Munir, American Ceramic Society, Westerville, Ohio, USA, pp. 11-20, 1993.

90-M. Koizumi, "Recent progress of functionally gradient materials in Japan", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **13** (7-8) 333-47 (1992)

91-M.A. Steinberg, "New materials in the aerospace field", *Nikkei Sci. Inc.*, 29-35 (1986).

92-T. Kawai, S. Miyazaki, M. Araragi, "A piezoelectric actuator using functionally gradient materials", *Informe técnico Yokogawa*, **14** 6-10 (1992).

93-K. Sasaki y L. Gauckler, "Functionally gradient cathodes for solid oxide fuel cells", *Actas del "Third International Symposium on Structural and Functional Gradient Materials"*, Ed. B. Ilschner y N. Cherradi, Lausanne, Suiza, pp 11, 1994.

94-M. Koizumi y M. Niino, "Overview of FGM research in Japan", *MRS Buletin*, **20** (1) 19-21 (1995).

---

95-R. Watanabe, "Powder processing of functionally gradient materials", *MRS Bull.*, **20** (1) 32-4 (1995).

96-R. Watanabe y A. Kawasaki, "Overall view of the P/M fabricatrion of Functionally Gradient Materials", *Actas del "First International Symposium on Functionally Gradient Materials (Sendai 1990)"*, ed. M. Yamamouchi, M. Koizumi, T. Hirai y S. Shiota, Tokyo, Japón, pp107, 1991.

97-B. H. Rabin y R. J. Heaps, "Powder processing of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FGM", en "*Ceram. Trans., Vol. 34, Functionally Gradient Materials*", Ed. J.B. Holt, M. Koizumi, T. Hirari y Z. A. Munir, Am. Ceram. Soc. Westernville, Ohio, USA, pp 173-80, 1993.

98-H. Yamaoka, M. Yuki, K. Tahora y T. Irisawa, "Fabrication of functionally gradient materials by slurry stacking and sintering process", en "*Ceram. Trans., Vol. 34, Functionally Gradient Materials*", ed. J.B. Holt, M. Koizumi, T. Hirari y Z. A. Munir, American Ceramic Society, Westernville, Ohio, USA, pp. 167-72, 1993.

99-H. Takebe, T. Teshima, M. Nakashima y K. Morinaga, "Powder processing technique for the development of zirconia nickel functionally gradient material", *J. Ceram. Soc. Jap.*, **100** (4) 387-91 (1992).

100-J.S. Moya, A.J. Sánchez Herencia, J. Requena y R. Moreno, "Functionally gradient ceramics by sequential slip casting", *Mat. Lett.* **14** (5,6) 333-5 (1992).

101-R. Moreno, A.J. Sánchez Herencia y J. S. Moya, "Functionally gradient materials by sequential slip casting: alumina-yttria tetragonal zirconia", "en *Ceram. Trans., Vol. 34, Functionally Gradient Materials*", Ed. J.B. Holt, M. Koizumi, T. Hirari y Z. A. Munir, American Ceramic Society, Westerville, Ohio, USA, pp 145-56, 1993.

102-J. Chu, H. Ishibashi, K. Hayashi, H. Takebe y K. Morinaga, "Slip casting of continuous functionally gradient material", *J. Ceram. Soc. Jap.*, **101** (7) 841-4 (1993).



---

103-B. Marple y J. Boulanger, "Graded casting of materials with continuous gradient", *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (10) 2747-50 (1994).

104-Actas del "First International Symposium on Functionally Gradient Materials (Sendai 1990)", Ed. M. Yamamouchi, M. Koizumi, T. Hirai y S. Shiota, Tokyo, Japón (1991).

105-"Ceram. Trans., Vol. 34: Functionally gradient materials", ed J.B. Holt, M. Koizumi, T. Hirai y Z.A. Munir, American Ceramic Society, Westernville, Ohio, USA, 1993.

106-Actas del "Third International Symposium on Structural and Functional Gradient Materials (Laussane 1994)", Ed. B. Ilschner y N. Cherradi, Presses polytechniques et universitaires romandes, Laussane, 1995.

107-L.R.A. Eppler, "Crazing on whitewares having both an engobe and a glaze", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **15** (1) 138-45 (1994).

108-L. Esposito, G. Corani, A. Tucci, S. Nuzziello y Generali, "Vicker indentation method applied to the characterization of ceramic glazes", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **15** (1) 146-59 (1994).

109-T. Chartier, D. Merle, J.L. Besson, "Laminar ceramic composites", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15** 101-7 (1995).

110-A.V. Virkar, J.F. Jue, J.J. Hansen y R.A. Cutler, "Measurements of residual stresses in oxide-ZrO<sub>2</sub> three-layer Composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (3) C-148-51 (1988).

111-J. Itoh y H. Kashiwaya, "Residual stress characteristics of functionally gradient materials", *J. Ceram. Soc. Jap.*, **100** (4) 476-81 (1992).

112-T. Nagano y F. Wakai, "Fabrication of Zirconia-Alumina functionally gradient materials by superplastic diffusion bonding", *J. Mat. Sci.*, **28** 5793-99 (1993).

113-P. Pena, J. Bartolomé, J. Requena y J.S. Moya, "Mullite-Alumina functionally gradient ceramics", *Journal of Physique IV*, **3** 1261-66 (1993).

---

114-E. Erdogan, "Fracture mechanism of functionally gradient materials", MRS Bulletin **20** (1) 43-4 (1995).

115- C.A. Folsom, F.W. Zok y F.F. Lange, "Flexural properties of brittle materials: I, Modelling" J. Am. Ceram. Soc, **77** (3) 689-96 (1994).

116- A.J. Phillips, W.J. Clegg y T.W. Clyne. "Fracture behavior of ceramic laminates in bending. I, Modeling of crack propagation" Acta Metal. Mater., **41** (3) 805-17 (1993).

117- A.J. Phillips, W.J. Clegg y T.W. Clyne. "Fracture behavior of ceramic laminates in bending. II, Comparison of model prediction with experimental data" Acta Metal. Mater., **41** (3) 819-27 (1993).

118-M. I. Nieto "Puesta a punto de una técnica experimental para la medida de la superficie específica por el método dinámico" Tesis doctoral Universidad Complutense de Madrid. Año 1976.

119-R. Moreno y A. Carvajal, " Estudio de algunas propiedades de los moldes de escayola para el colaje de materiales no arcillosos", Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., **27** (1), 11-5, (1988).

120-T. Tanimoto, T. Morii, M. Okumura, A. Nakazawa, K. Suganuma, G. Sasaki, K. Niihara, "Mechanical properties and nanostructure of machinable SiC", Actas del 1st International Symposium on the Science of Engineering Ceramics (Koda, Japón, 21-23 Octubre 1991), Ed. S. Kimura y K. Niihara, The Ceramic Society of Japan, Tokio 1991, pp 419-424.

121-T. Tanimoto y K. Okazaki, "Mechanical and electrical properties of electronic ceramics under high stress conditions and microstructures", en 1990 IEEE, Séptimo simposium internacional de en aplicaciones de ferroelectricos. n° 90CH2800-1, pp. 40- (1990).

122-R. Moreno, J. S. Moya, J. Requena, "Rheological Parameters of mullite aqueous suspensions" en Ceramics today-Tomorrows ceramics, Editor P. Vincenzini, Elsevier

---

Science Publications B.V., Amsterdam 1991, pp 1053-61.

123-R.C. Garvie y P.S. Nicholson, "Phase analysis in zirconia system", *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (6) 303-5 (1972).

124-Datos suministrados por R. Moreno y publicados en el trabajo de la referencia 13.

125-M. Robinson, J. A. Pask, D. W. Fuerstenau, "Surface charge of alumina and magnesia in aqueous media" *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, (10), 516-20, (1964).

126-P. G. Johansen, A.S. Buchanan, "An application of the microelectrophoresis method to the study of the surface properties of insoluble oxides", *Australian J. Chem*, **10**, (4), 398-403, (1957)

127-E.F. Adams "Slip cast ceramics" en *High Temperature Oxides, Parte IV*", editado por A.M. Alper, Academic press, Nueva York, 1971, pp 145-85.

128-S. Mattson y A.J. Pugh, "The laws of soil colloidal behaviour .XIV, The electrokinetics of hydrous oxides and their ionic exchange", *Soil. Sci.*, **38**, (1934) 299.

129-E. de Liso, R. Cannon, L. Srinivasa, "Dilute aqueous dispersion of  $ZrO_2$  and  $Al_2O_3$ ", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **60**, Pennsylvania, USA (1986).

130-W. Huisman, T. Graule y L.J. Gauckler, "Centrifugal casting of zirconia (TZP)", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **13**, 33-9, (1994)

131-T. Kimura, Y. Kaneko y T. Yamaguchi, "Effect of pH and salt concentration on the microstructure of alumina/zirconia composites", *Ceramic Transactions, Vol. 19* : "Advanced composite materials", Editor M.D. Sacks, The Am. Ceram. Soc. Inc., Westerville (USA), pp 91-7, 1991.

132-C. S. Khadilkar, S. Baskaran y A.G. King, "Suspension processing and strength behaviour of 3Y-TZP", *Ceramic Transactions, Vol. 19* : "Advanced composite materials", Editor M.D. Sacks, The Am. Ceram. Soc. Inc., Westerville (USA), pp

---

731-40, 1991.

133- R. Moreno, J. Requena y J. S. Moya, "Slip casting of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, (12), 1036-40, (1988).

134-A.G. Evans y R.M. Cannon, "Toughening of brittle solids by martensitic transformation", *Acta Metall.*, **34**, (5), 761-800, (1986).

135-N. Claussen, "Microstructural design of Zirconia toughened ceramics (ZTC), *Advanced in Ceramics*, Vol. 12: Science and Technology of Zirconia, edit. H. Hener y L.N. Hobbs, The American Ceramic Society, Westernville, Ohio, pp. 325-51, (1981).

136-K. Tsukuma, K. Ueda y M. Shimada, "Strength and fracture Toughness of Isostatically Hot-Pressed composites of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Partially-Stabilized  $\text{ZrO}_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, (1), C-4-5, (1985).

137-G. Orange, F. Pettini y B. Amram, "Composition and processing effect on toughening in alumina/zirconia composites", *Actas de la segunda conferencia de la Sociedad Europea de Cerámica (Ecers'91)*, Editado por G. Ziegler y H. Hausner, Augsburg, 1395-99, (1991).

138-W. Kladnig, G. Gritzner, "Bend Strength of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  composites", *J. Mat. Sci. Let.*, **6**, 1235-37, (1987).

139-K. J. Konstowicz y S. G. Whiteway, "Processing contributions to microcrack formation in ZTA composites", *Cer. Eng. and Sci. Proc.*, **11** (9-10) 1405-1422, (1990).

140-W. Kladnig, G. Gritzner, "Bend Strength of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  composites", *J. Mat. Sci. Let.*, **6**, 1235-37, (1987).

141-R. Moreno, J.S. Moya, J. Requena, "Obtención de cuerpos densos de alúmina por colaje", *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, **26**, (2), 93-7, (1987)

142-R. M. German, "Fundamentals of Sintering", en "Engineered Materials Handbook, vol. 4: Ceramics and

---

glasses", Coordinador técnico S.J. Scheneider, ASM International, pp. 260-69.

143-R.W. Davidge, "The Fracture strength of ceramics", en "Mechanical behaviour of ceramics", Cambridge University Press, Cambridge, pp. 75-103, 1979.

144-R. Sathyamoorthy, A.V. Virkar y R.A. Cutler, "Damage-resistance SiC-AlN layered composites with surface compressive stresses", J. Am. Ceram. Soc., **75** (5) 1136-41 (1992).

145-H. D. Wagner, C. Migliaresi, A.H. Gilbert y G. Marom, "Transverse Loading of monofilamentreinforced microcomposites: a novel technique for measuring the fibre compressive strength", J. Mat. Sci., **27** 4175-80 (1992).

146- J.C. Fariñas, R. Moreno, J. Requena y J.S. Moya, "Acid-Basic Stability of Y-TZP.", Mat. Sci. Eng., A109, 97-9, 1989.

147-J.S. Moya, P. Miranzo, M.I. Osendi, "Influence of additives on the microstructure of mullite-ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>" Mat. Sci. Eng., **A109**, 139-45 (1989)

148-Z. Li, A. Ghosh, A.S. Kobayashi y R.C. Bradt, "Indentation Fracture Toughness of sintered silicon carbide in the Palmqvist crack regime", J. Am. Ceram. Soc., **76** (6) 904-11 (1989).

149-G.R. Antis, P. Chantikul, B.R. Lawn y D.B. Marshall, "A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack Measurements", J. Am. Ceram. Soc., **64** (9) 533-38 (1981).

150-K. Niihara, R. Morena y D.P.H. Hasselman, "Evaluation of K<sub>IC</sub> of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios", J. Mater. Sci. Lett., **1**, 13-16 (1986).

151-R.K. Bordia y R. Raj, " Sintering of ceramic films constrained by a rigid substrate", J. Am. Ceram. Soc., **68** , 287-92 (1985).

---

152-D.A. Hutchins y H.D. Mair, " Ultrasonic monitoirng of slip-cast ceramics", J. Matt. Sci. Letter., **8** 1185-7 (1989).

153-G. Córdoba, R. Moreno, A. Salomoni y I. Stamenkovic, "The rheology of alumina based slips used for pressureless and pressure casting", Ceramic Transactions, vol 51: "Ceramic Processing Science and Technology", Editores H. Hausner, S. Hirano y G.L. Messing, The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1995, pp379-83.

154-L. Espósito, G. Carani, A.Tucci, S. Nuzziello y P. Generali, "Vickers indentation method applied to the characterization of ceramic glazes", Ceram. Eng. Sci. Proc., **15** (1) 146-59 (1994).

155-D.B. Marshall y B.R. Lawn, "An indentation Technique for measuring stresses in tempered glass surfaces", J. Am. Ceram. Soc., **60** (1-2) 86-7, (1977).

156-F.R. Shanley, "Análisis por flexión" en "Mecánica de materiales", Cap. 7, Editorial Mac Graw-Hill, Mejico (Mejico), 1971, pp 147-85.

157-K. Uchino, "Ceramic actuators: Principle and applications", M.R.S. Bull., **18** (4) 42-8 (1990).