



**ESCOLA TÈCNICA  
SUPERIOR ENGINYERIA  
INDUSTRIAL VALÈNCIA**



**UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA**

**TRABAJO FINAL DE MÁSTER EN INGENIERÍA INDUSTRIAL**

**SINTERIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITOS  
CIRCÓN-CIRCONA OBTENIDOS POR TÉCNICAS NO-  
CONVENCIONALES**

**Autor: Valentine REMY**

**Tutores: María Amparo BORRELL TOMÁS y Rut BENAVENTE MARTÍNEZ**

**Cursos Académico: 2021-2022**

# MEMORIA

## Resumen

Actualmente, el interés en la mayoría de las aplicaciones que operan en condiciones extremas requiere el continuo desarrollo de nuevos materiales y de nuevos procesos de obtención. Cada vez son más las industrias que demandan materiales capaces de soportar condiciones de uso extremas, como pueden ser temperaturas mayores a los 1200 °C, ambientes abrasivos, cambios bruscos de temperatura, .... En este sentido las cerámicas avanzadas presentan unas propiedades mejoradas y una mayor vida útil que sus homólogas tradicionales. El inconveniente es, sin lugar a duda, su obtención. Es necesario ajustar las fórmulas químicas, las síntesis y, por supuesto, la sinterización. Los largos tiempo de estancia necesarios para su sinterización supone un elevado consumo energético y económico, por lo que es necesaria la búsqueda de alternativas que inhiban o al menos minimicen estos inconvenientes. A raíz de estas desventajas, se están desarrollando nuevas técnicas, no convencionales, que reducen tanto el consumo y coste energético como el impacto medioambiental al emitir una menor generación de gases de efecto invernadero.

Las dos técnicas de sinterización más innovadoras son las basadas en microondas (MW) y la asistida mediante campo eléctrico pulsado o *Spark Plasma Sintering* (SPS). Se pueden conseguir mejores propiedades debido al mayor control en los mecanismos de densificación y en el tamaño del grano, además de reducir la temperatura de sinterización final y los tiempos de estancia. Todo esto se traduce en un importantísimo ahorro energético. En este Proyecto Fin de Máster, se plantean ambas técnicas como alternativa al método tradicional con la que se pretende demostrar estas mejoras sustanciales.

Como material de estudio se han escogido dos tipos de composites de circón-circona: un con circona estabilizada con itria (10 y 20 %vol ZrO<sub>2</sub>) y un con circona obtenida mediante la ruta de cloruro. Estos materiales compuestos presentan una alta estabilidad y resistencia química, un bajo coeficiente de expansión térmica, una baja conductividad térmica, una elevada dureza y tenacidad a la fractura.

Para evaluar las propiedades de estos composites, se realizaron varias mediciones: difracción de rayos X, mediciones de densidad, análisis de microestructura y análisis de propiedades mecánicas (dureza Vickers, nanoindentación y tenacidad). De todos estos análisis se desprende que la calidad del compuesto obtenido con cloruro es inferior a la del compuesto estabilizado con itria. Además, al comparar los métodos de sinterización, es cierto que la sinterización por microondas es más rápida pero la sinterización es menos homogénea. El sinterizado SPS parece ser un buen compromiso entre calidad y tiempo.

## Palabras claves

Circón/Circona, Composites, Sinterización por las microondas, Spark Plasma Sintering, Técnicas no-convencionales.

## Resum

Actualment, l'interés en la majoria de les aplicacions que operen en condicions extremes requereix el continu desenvolupament de nous materials i de nous processos d'obtenció. Cada vegada són més les indústries que demanen materials capaços de suportar condicions d'ús extremes, com poden ser temperatures majors als 1200 °C, ambients abrasius, canvis bruscos de temperatura,... En aquest sentit les ceràmiques avançades presenten unes propietats millorades i una major vida útil que les seues homòlogues tradicionals. L'inconvenient és, sense dubte, la seua obtenció. És necessari ajustar les fórmules químiques, les síntesis i, per descomptat, la sinterització. Els llargs temps d'estada necessaris per a la seua sinterització suposa un elevat consum energètic i econòmic, per la qual cosa és necessària la cerca d'alternatives que inhibisquen o almenys minimitzen aquests inconvenients. Arran d'aquests desavantatges, s'estan desenvolupant noves tècniques, no convencionals, que redueixen tant el consum i cost energètic com l'impacte mediambiental en emetre una menor generació de gasos d'efecte d'hivernacle.

Les dues tècniques de sinterització més innovadores són les basades en microones (MW) i l'assistida mitjançant camp elèctric pulsat o *spark plasma sintering* (SPS). Es poden aconseguir millors propietats a causa del major control en els mecanismes de densificació i en la grandària del gra, a més de reduir la temperatura de sinterització final i els temps d'estada. Tot això es tradueix en un importantíssim estalvi energètic. En aquest Projecte Fi de Màster, es plantegen aquestes dues tècniques com a alternativa al mètode tradicional amb les quals es pretén demostrar aquestes millores substancials.

Com a material d'estudi s'han triat dos composites de circón-circona estabilitzada amb itria (10 i 20 %vol ZrO<sub>2</sub>). Aquests materials compostos presenten una alta estabilitat i resistència química, un baix coeficient d'expansió tèrmica, una baixa conductivitat tèrmica, una elevada duresa i tenacitat a la fractura.

Per a avaluar les propietats d'aquests composites, es van realitzar diversos mesuraments: difracció de raigs X, densitat, anàlisi de microestructura i anàlisi de propietats mecàniques (duresa Vickers, nanoindentació i tenacitat). De totes aquestes anàlisis es desprén que la qualitat del compost obtingut amb clorur és inferior a la del compost estabilitzat amb itria. A més, en comparar els mètodes de sinterització, és cert que la sinterització per microones és més ràpida però la sinterització és menys homogènia. La sinterització per SPS sembla ser un bon compromís entre qualitat i temps.

## Paraules clau:

Circón/Circona; Composites; Sinterització per micrones; Spark Plasma Sintering; Tècniques no-convencionals

## Abstract

Today, the interest in most applications operating under extreme conditions requires the continuous development of new materials and new production processes. More and more industries are demanding materials capable of withstanding extreme conditions of use, such as temperatures above 1200 °C, abrasive environments, sudden changes in temperature, .... In this respect, advanced ceramics have improved properties and longer lifetimes than their traditional counterparts. The drawback is undoubtedly their production. Chemical formulas, syntheses and, of course, sintering have to be adjusted. The long residence time required for sintering means high energy and economic consumption, so it is necessary to look for alternatives that inhibit or at least minimise these disadvantages. As a result of these disadvantages, new, non-conventional techniques are being developed that reduce both energy consumption and cost, as well as the environmental impact by emitting fewer greenhouse gases.

The two most innovative sintering techniques are microwave (MW) and pulsed electric field assisted or spark plasma sintering (SPS). Better properties can be achieved due to better control of the densification mechanisms and grain size, as well as lower final sintering temperatures and shorter residence times. All this translates into significant energy savings. In this Master's Thesis, both techniques are proposed as an alternative to the traditional method in order to demonstrate these substantial improvements.

Two yttria-stabilised zirconia composites (10 and 20 %vol ZrO<sub>2</sub>) have been chosen as study materials. These composites show high stability and chemical resistance, low coefficient of thermal expansion, low thermal conductivity, high hardness and fracture toughness.

To evaluate the properties of these composites, several measurements were carried out: X-ray diffraction, density measurements, microstructure analysis and mechanical properties analysis (Vickers hardness, nanoindentation and toughness). From all these analyses, it is clear that the quality of the composite obtained with chloride is inferior to that of the yttria-stabilised composite. Moreover, when comparing the sintering methods, it is true that microwave sintering is faster but the sintering is less homogeneous. SPS sintering seems to be a good compromise between quality and time.

## Key words:

Zircon/zirconia composite, Microwave sintering, Spark Plasma Sintering, Non-conventional techniques.

## Agradecimientos

Me gustaría dirigir mi agradecimiento especial a la profesora Amparo Borrell y a la profesora Rut Benavente por su valiosa ayuda y su apoyo durante este proyecto. En efecto, me han brindado una gran oportunidad de estudiar este tema tan interesante sean cuales sean las condiciones de este periodo especial. También me gustaría dar las gracias a Aurore Gilbert y Théo Desaintmartin, estudiantes de máster de la ETSII y a Martina Ilčíková, estudiante de doctorado, que siempre han estado aquí para responder a mis preguntas y proporcionarme ayuda durante los experimentos. Por último, me gustaría enviar mi agradecimiento a la UPV, a la ETSII y a la EEIGM que me dieron la oportunidad de realizar este proyecto.

## Índice de la memoria

Resumen .....	3
Resum .....	4
Abstract.....	5
Agradecimientos .....	6
Índice de las tablas:.....	9
Índice de las figuras.....	10
I. Motivación, objetivos y estructura del trabajo de investigación .....	13
1.1. Motivación.....	13
1.2. Objetivos .....	13
1.3. Plan de trabajo .....	14
II. Composites de circón-circona y sus propiedades.....	15
2.1. Circón .....	15
2.1.1. Estructura .....	15
2.1.2. Propiedades.....	15
2.1.3. Aplicaciones.....	15
2.2. Circona .....	15
2.2.1. El material.....	15
2.2.2. Cristalografía de la circona .....	16
2.2.3. Propiedades de la circona.....	17
2.2.4. Aplicaciones de la circona.....	18
2.3. Composites circón-circona .....	18
III. Procesado de las cerámicas para su sinterización .....	20
3.1. Conformado.....	20
3.2. Sinterización .....	21
3.2.1. Sinterización en estado líquido.....	21
3.2.2. Sinterización en estado solido .....	22
IV. Técnicas y métodos experimentales.....	25
4.1. Técnicas de sinterizado.....	25
4.1.1. Sinterización convencional .....	25
4.1.2. Sinterización por <i>Spark Plasma Sintering</i> (SPS).....	28
4.1.3. Sinterización por microondas .....	31
4.2. Difracción de rayos X .....	36
4.3. Distribución del tamaño de partículas .....	37
4.4. Densidad aparente .....	38
4.5. Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM).....	39

4.6.	Preparación de las muestras .....	40
4.6.1.	Compactación del polvo .....	40
4.6.2.	Corte y embutición .....	41
4.6.3.	Preparación metalográfica.....	42
4.7.	Análisis de las propiedades mecánicas .....	42
4.7.1.	Dureza .....	42
4.7.2.	Nanoindentacion .....	43
4.7.3.	Tenacidad a fractura .....	44
V.	Resultados.....	46
5.1.	Material de partida.....	46
5.1.1.	ZrSiO <sub>4</sub> – TZ3YSE.....	48
5.1.2.	ZrSiO <sub>4</sub> – Cl <sub>2</sub> OZr .....	49
5.2.	Distribución del tamaño de partida .....	50
5.3.	Propiedades dieléctricas.....	52
5.4.	Sinterización .....	54
5.4.1.	Sinterización convencional .....	54
5.4.2.	Sinterización por SPS .....	55
5.4.3.	Sinterización por microondas .....	57
5.5.	Difracción de rayos X .....	59
5.6.	Densidad de las muestras .....	61
5.6.1.	ZrSiO <sub>4</sub> – Cl <sub>2</sub> OZr .....	61
5.6.2.	ZrSiO <sub>4</sub> – TZ3YSE .....	62
5.7.	Microestructura.....	62
5.8.	Propiedades mecánicas .....	69
5.8.1.	Microdureza .....	69
5.8.2.	Nanoindentacion .....	70
5.8.3.	Tenacidad a fractura .....	77
VI.	Conclusiones.....	79
VII.	Bibliografía .....	80
	<b>PRESUPUESTO .....</b>	<b>82</b>
1.	PRESUPUESTO PARCIAL .....	83
1.1.	PRECIOS DESCOMPUESTOS .....	84
2.	PRESUPUESTO total.....	88



## Índice de las tablas:

Tabla 1. Diferentes propiedades de la circona. ....	18
Tabla 2. Ejemplo típico de un proceso de SPS. ....	29
Tabla 3. Interacciones de la radiación de microondas con la materia. ....	33
Tabla 4. Parámetros de pulido. ....	42
Tabla 5. Valores extraídos de la distribución del tamaño de partícula. ....	50
Tabla 6. Valores extraídos de la distribución del tamaño de partícula del zircon puro. ....	51
Tabla 7. Valores extraídos de la distribución del tamaño de partícula. ....	51
Tabla 8. Valores extraídos de la distribución del tamaño de partícula. ....	52
Tabla 9. Descripción de las condiciones de sinterización convencional de las cerámicas $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$ y $ZrSiO_4 - TZ3YSE$ . ....	55
Tabla 10. Datos técnicos del equipo de SPS HPD 25. (Tomás, 2010) ....	56
Tabla 11. Descripción de las condiciones de sinterización SPS de las cerámicas $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$ y $ZrSiO_4 - TZ3YSE$ . ....	57
Tabla 12. Descripción de las condiciones de sinterización por microondas a los que van a ser sometidas las cerámicas $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$ a estudiar en este informe. ....	59
Tabla 13. Valores de densidad de los composites $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$ . ....	61
Tabla 14. Valores de densidad de los composites $ZrSiO_4 - TZ3YSE$ . ....	62
Tabla 15. Tamaño de grano promedio de las muestras $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$ . ....	63
Tabla 16. Resultados del tamaño de grano promedio de las muestras $ZrSiO_4 - TZ3YSE$ . ....	66
Tabla 17. Valores de microdureza de las muestras de $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$ para las diferentes composiciones por sinterización convencional a $1500^{\circ}C - 2 h$ , SPS a $1400^{\circ}C - 5 min$ y microondas a $1200^{\circ}C$ y $1300^{\circ}C - 10 min$ . ....	69
Tabla 18. Valores de microdureza de las muestras de $ZrSiO_4 - TZ3YSE$ para las diferentes composiciones por sinterización convencional a $1500^{\circ}C$ y $1550^{\circ}C - 2 h$ y SPS a $1300^{\circ}C$ y $1400^{\circ}C - 5 min$ . ....	69
Tabla 19. Resultados de nanoindentacion de las muestras estudiadas. ....	70
Tabla 20. Resultados de tenacidad por las muestras de los composites $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$ . ....	78
Tabla 21. Resultados de tenacidad por las muestras de los composites $ZrSiO_4 - TZ3YSE$ . ....	78
Tabla 23. Precio descompuesto de los reactivos. ....	84
Tabla 24. Precio descompuesto de los equipos. ....	85
Tabla 25. Precio descompuesto del material de uso prolongado. ....	86
Tabla 26. Precio descompuesto de Ingeniería. ....	87
Tabla 27. Presupuesto ejecución material total (PEM). ....	88
Tabla 28. Presupuesto de licitación. ....	88

## Índice de las figuras

Figura 1. Etapas del trabajo de investigación. ....	14
Figura 2. Representación atómica del silicato de circonio. (Chen, 2011) .....	15
Figura 3. Representación atómica del dióxido de circonio. (Gerard Moulin, 2008).....	16
Figura 4. Representación del entorno de los iones de circonio para las fases cúbica (a), tetragonal (b) y monoclinica (c) de la circona pura (Gerard Moulin, 2008).....	16
Figura 5. Diámetro de grano crítico para la transformación circon monoclinica/circona cuadrática en función de la temperatura. (Gerard Moulin, 2008) .....	17
Figura 6. Diagrama de bloques del interés por el cambio de fase (izquierda) en la circona y microestructura de cambio de fase (derecha) (Horwat, 2020).....	17
Figura 7. Esquema de la evolución de los poros durante el conformado de la pieza en verde (Horwat, 2020).....	20
Figura 8. Evolución esquemática del proceso de sinterización en fase liquida (Horwat, 2020). ....	22
Figura 9. Esquema de los dos mecanismos posibles por lo que un conjunto de partículas puede disminuir su energía: (a) ocurre en dos etapas; densificación pues crecimiento de grano (b) aumento del tamaño de grano mediante el engrosamiento. (Amparo Borrell Tomas, 2018). ....	23
Figura 10. Evolución del tamaño de grano en función de la densidad teórica. ....	23
Figura 11. Esquema de los mecanismos de transporte. (a): crecimiento de grano y cambio de la forma del poro y (b): densificación. (c): contracción y densificación. ....	24
Figura 12. Esquema de un horno industrial por la sinterización convencional (Barrera, 2016).....	25
Figura 13. Colapso de las tazas sobre sí mismas debido a una temperatura de cocción demasiado alta causada por demasiadas impurezas (Horwat, 2020).....	26
Figura 14. Imagen de microscopio electrónico de barrido que muestra los granos de una cerámica casi completamente densificada. ....	26
Figura 15. Evolución de la microestructura de una pieza cerámica durante la etapa de sinterización.	27
Figura 16. Esquema de un equipo de sinterización SPS (Georges, 2017). ....	29
Figura 17. Distribución de corriente en un equipo SPS para una muestra aislante alúmina (a), y una muestra conductora Cu (b) (ANSEMI-TAMBURINI (U.), 2005).....	30
Figura 18. Etapas de la sinterización por SPS. ....	30
Figura 19. Mecanismos implicados entre dos granos de polvo, durante un pulso eléctrico generado en el proceso SPS. ....	31
Figura 20. Espectro electromagnético. ....	32
Figura 21. Representación de la radiación de microondas (Marinel, 2006). ....	33
Figura 22. Esquema general de un sistema de calentamiento por microondas. ....	34

Figura 23. Representación de la reorientación de las moléculas en presencia de un campo eléctrico campo eléctrico alterno, como el inducido por las microondas (Amparo Borrell Tomas, 2018).	36
Figura 24. Interacción del haz de rayos x con los átomos en el ángulo de incidencia $\theta$ (Tabalaiev, 2013).	37
Figura 25. Equipo de difracción láser de tamaño de partículas (Malvern Panalytical Mastersizer 2000).	37
Figura 26. Esquema del funcionamiento del equipo de difracción laser.	38
Figura 27. Balanza equipada con un sistema hidrostático.	39
Figura 28. Esquema de la compactación isostática.	40
Figura 29. Efecto de compactación sobre los granos del polvo (Horwat, 2020).	40
Figura 30. Prensa isostática.	41
Figura 31. Máquina de corte MICROMET Evolution.	41
Figura 32. Efecto de la huella en el material por un penetrador de diamante de forma piramidal (Aouadi, 2018).	43
Figura 33. Grietas que emanan de una indentación Vickers, (A) grieta radial-media, (B) grieta Palmqvist. (Coric D., 2017)	44
Figura 34. Durómetro (Model HD9-45 Superficial Rockwell & Vickers Optical Hardness Tester, CENTAUR) que aplica una carga de 15 kg.	45
Figura 35. Materiales empleados por la fabricación de los composites.	46
Figura 36. Etapas del proceso sol-gel. (Surichaqui, 2013)	47
Figura 37. Esquema del proceso de liofilización: (1) disolución a temperatura ambiente. (2) disolución congelada. (3) solido obtenido conectado al liofilizador operando a presión por debajo de la atmosférica. (4) disolvente en fase gaseosa. (3) -> (4) sublimación.	48
Figura 38. Etapas de la preparación de los composites ZrSiO <sub>4</sub> - TZ3YSE.	49
Figura 39. Etapas de la preparación del polvo ZrSiO <sub>4</sub> - Cl <sub>2</sub> OZr.	49
Figura 40. Distribución del tamaño de partículas del circón puro.	50
Figura 41. Distribución del tamaño de partículas: 80-20 % de circón-circona (a la izquierda) y 90-10% de circón-circona (a la derecha).	51
Figura 42. Distribución del tamaño de partículas: 90-10 % de circón-circona (a), 80-20% de circón-circona (b), 20-80% de circón-circona (c) y 10-90% de circón-circona (d).	51
Figura 43. Evolución de la constante dieléctrica y del factor de perdida en función de la temperatura.	53
Figura 44. Evolución de la profundidad de penetración en función de la temperatura.	54
Figura 45. Horno eléctrico convencional (Carbolite Cero 30-3000).	55
Figura 46. Equipo SPS: FCT Systeme GMBH, modelo HPD 25.	56
Figura 47. Microondas fabricado y diseñado por ITACA e ITM.	57
Figura 48. Esquema del sistema de calibración del pirómetro (a) y horno Thermolyne que se utiliza (b). (Benavente Martinez, 2016).	58

Figura 49. Difractogramas de los materiales $ZrSiO_4 - TZ3YSE$ sinterizados a diferentes temperaturas, métodos y composiciones. Se representan las fases de: cúbica de la circona (c), tetragonal de la circona (t), monoclinica de la circona (m) y $ZrSiO_4$ (Z).....	60
Figura 50. Difractogramas de los materiales $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$ sinterizados a diferentes temperaturas, métodos y composiciones. Se representan las fases de: cúbica de la circona (c), tetragonal de la circona (t), monoclinica de la circona (m) y $ZrSiO_4$ (Z).....	60
Figura 51. Imágenes FE-SEM de las muestras de $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$ para cada técnica de sinterización: sinterización convencional, sinterización SPS y sinterización por microondas.....	64
Figura 52. Imágenes FE-SEM de las muestras de $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$ para cada técnica de sinterización: sinterización convencional, sinterización SPS y sinterización por microondas.....	65
Figura 53. Imágenes FE-SEM de las muestras de $ZrSiO_4 - TZ3YSE$ para cada técnica de sinterización: sinterización convencional, sinterización SPS y sinterización por microondas.....	67
Figura 54. Imágenes FE-SEM de las muestras de $ZrSiO_4 - TZ3YSE$ para cada técnica de sinterización: sinterización convencional, sinterización SPS y sinterización por microondas.....	68
Figura 55. Distribución de los valores de microdureza en función de la temperatura para las muestras de $ZrSiO_4 - TZ3YSE$ y $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$ mediante microondas, convencional y SPS. ....	70
Figura 56. Evolución del módulo de Young frente a la profundidad de penetración de los diferentes composites.....	72
Figura 57. Evolución del módulo de Young frente a la profundidad de penetración de los diferentes composites.....	73
Figura 58. Evolución del módulo de Young frente a la profundidad de penetración de los diferentes composites.....	73
Figura 59. Evolución de la dureza frente a la profundidad de penetración de los diferentes composites.....	74
Figura 60. Evolución de la dureza frente a la profundidad de penetración de los diferentes composites.....	74
Figura 61. Evolución de la dureza frente a la profundidad de penetración de los diferentes composites.....	75
Figura 62. Evolución del módulo de Young frente a la profundidad de penetración de los diferentes composites.....	75
Ilustración 63. Evolución del módulo de Young frente a la profundidad de penetración de los diferentes composites.....	76
Figura 64. Evolución de la dureza frente a la profundidad de penetración de los diferentes composites.....	76
Figura 65. Evolución de la dureza frente a la profundidad de penetración de los diferentes composites.....	77

## I. Motivación, objetivos y estructura del trabajo de investigación

### 1.1. Motivación

Los materiales cerámicos siempre han sido interesantes por sus avanzadas propiedades mecánicas. Sin embargo, hoy en día existe un interés por desarrollar cerámicas técnicas capaces de soportar condiciones extremas como la inestabilidad química o las altas temperaturas. En este sentido, las cerámicas avanzadas parecen ser el tipo de material más adecuado siempre que la temperatura de uso del producto al que se incorporan sea inferior a la temperatura de fusión del material. También tienen la ventaja de tener propiedades avanzadas y, por tanto, permiten prolongar la vida útil de los componentes en los que se incorporan. Por estas razones, los fabricantes están desarrollando cada vez más procesos de fabricación para este tipo de cerámica. Esto ha provocado nuevos problemas. En efecto, el elevado consumo de estas nuevas cerámicas, así como el tiempo de permanencia a altas temperaturas necesario para su sinterización, suponen un elevado consumo económico y ecológico. Por ello, se están desarrollando nuevas técnicas de sinterización no convencionales que reducen tanto el consumo de energía como el coste, así como el impacto medioambiental al emitir menos gases de efecto invernadero.

Las dos técnicas de sinterización no convencional más conocidas son la sinterización por microondas (MW) y la asistida mediante campo eléctrico pulsado o Spark Plasma Sintering (SPS). Estas tecnologías innovadoras consiguen buenas propiedades gracias a un mejor control de los mecanismos de densificación y del tamaño del grano, así como a la reducción de la temperatura de sinterización y del tiempo de residencia. Todo esto se traduce en un ahorro en el consumo de energía.

En este estudio se investigaron dos tipos de materiales: el primero es una combinación de circón-circona estabilizada con óxido de itrio. La ventaja de añadir circonita estabilizada es el aumento de la tenacidad a la fractura y la dureza. El segundo material consiste en una mezcla de circón dopado con cloruro de circonilo. Para este último, se trata de ver si el cloruro de circonilo permite obtener un composite cerámico de circón-circona de la misma calidad que el primero. Otro aspecto que define la calidad y el control durante el procesamiento es la microestructura, ya que afecta directamente a las propiedades finales del material. Es esencial que el material sinterizado tenga un tamaño de grano nanométrico y una densificación cercana al 100% T.D., es decir, que la porosidad residual sea prácticamente nula para no reducir las propiedades mecánicas del material.

### 1.2. Objetivos

El objetivo de este Trabajo de Fin de Máster es obtener y caracterizar composites de circón-circona de diferentes composiciones (80 %vol. - 20 %vol.; 90 %vol. - 10 %vol., respectivamente) por diferentes métodos de sinterización (convencional, microondas y SPS) así como comparar dos composites de circón-circona diferentes (una combinación de circón-circona estabilizada con óxido de itrio y una mezcla de circón dopado con cloruro de circonilo).

El objetivo final es obtener un máster en ingeniería de materiales para poder aplicar los conocimientos adquiridos al mundo laboral en un futuro próximo.

### 1.3. Plan de trabajo

El plan de trabajo de este Trabajo de Fin de Máster se presenta en la Figura 1.

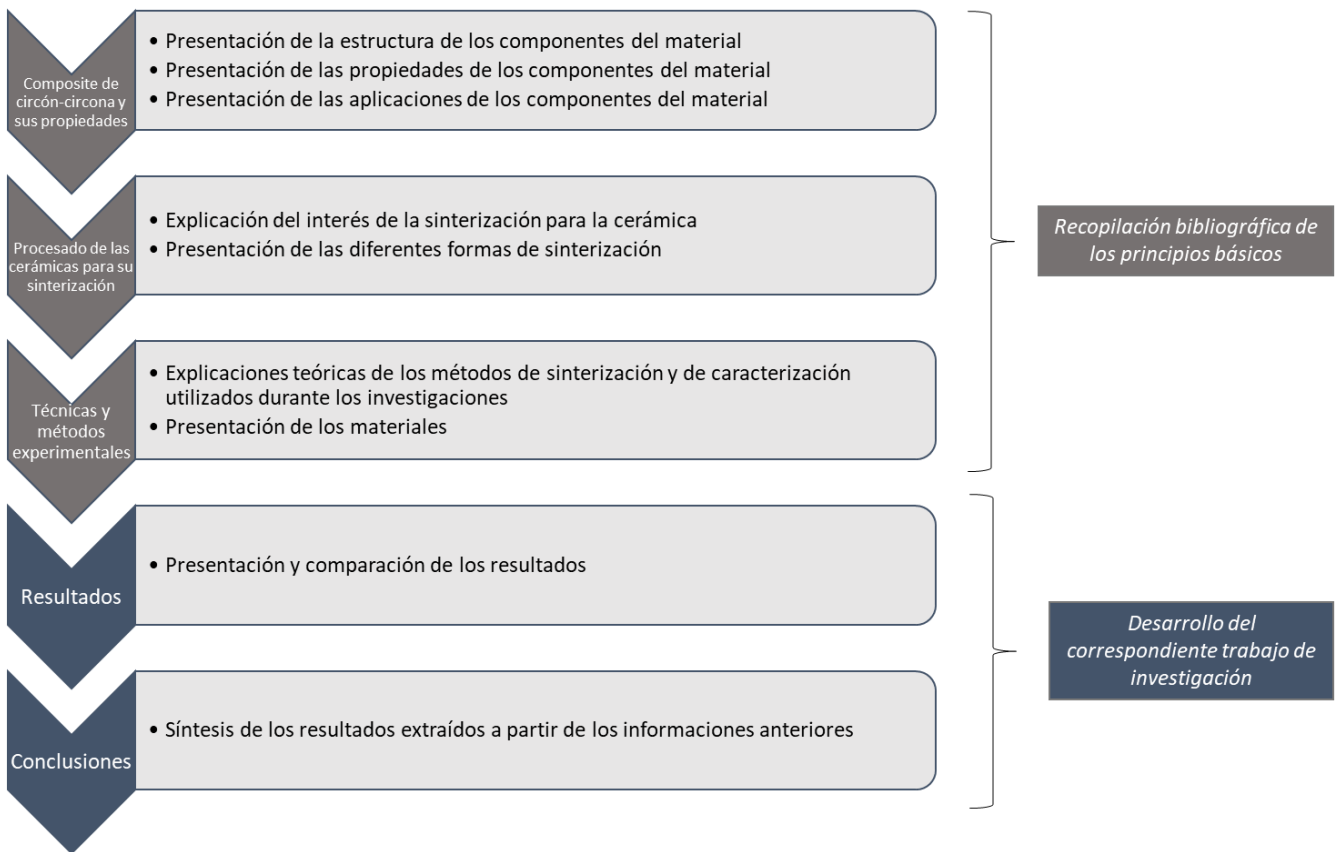


Figura 1. Etapas del trabajo de investigación.

## II. Composites de circón-circona y sus propiedades

### 2.1. Circón

#### 2.1.1. Estructura

El circón es un mineral del grupo de los silicatos con la composición  $ZrSiO_4$ . En la Figura 2, se puede ver su estructura cristalina.

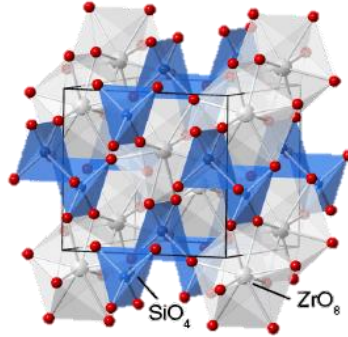


Figura 2. Representación atómica del silicato de circonio. (Chen, 2011)

El circón se obtiene por extracción de depósitos naturales y luego se concentra mediante diversas técnicas, como los métodos electrostáticos y electromagnéticos. También puede sintetizarse por fusión de  $SiO_2$  y  $ZrO_2$  en un horno de arco, o por reacción de una sal de circonio con silicato de sodio en una solución acuosa. (Chen, 2011)

#### 2.1.2. Propiedades

El interés por el circón ( $ZrSiO_4$ ) como material cerámico y refractario se debe a sus excelentes propiedades termofísicas, como la baja dilatación térmica, la baja conductividad térmica, así como la buena resistencia a la corrosión, por ejemplo, frente a los fundidos de vidrio, las escorias y las aleaciones metálicas líquidas. (Chen, 2011)

#### 2.1.3. Aplicaciones

Por consiguiente, el circón tiene un amplio abanico de aplicaciones como material de construcción en tanques de vidrio, en la producción de hierro y acero, en la tecnología energética, como moldes y núcleos en la fundición de precisión o como revestimiento protector de herramientas de moldeo de acero.

### 2.2. Circona

#### 2.2.1. El material

También conocida como dióxido de circonio. Es un sólido blanco especialmente refractario. Se produce principalmente a nivel industrial a partir del circón, por reducción, fusión alcalina o por policlорación. En la Figura 3, se puede ver su estructura cristalina.

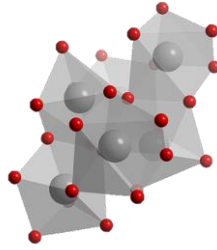


Figura 3. Representación atómica del dióxido de circonio. (Gerard Moulin, 2008)

El principal interés de la circona, para las aplicaciones que requieren altas propiedades mecánicas, reside en el fenómeno de fortalecimiento por transformación de fase de tetragonal a monoclinica (t-m). Esta transformación aumenta considerablemente la resistencia a la propagación de grietas. Este fenómeno se produce cuando la fase tetragonal se transforma en fase monoclinica bajo tensión, especialmente en el fondo de la grieta. La transformación implica un aumento de volumen que induce una tensión de compresión que se opone a la tensión inicial y, por tanto, a la propagación de la grieta. La estabilización de esta fase tetragonal puede obtenerse añadiendo un dopante de óxido.

### 2.2.2. Cristalografía de la circona

La circona es una cerámica policristalina. Adopta diferentes formas en función de la temperatura (Figura 4). A temperatura ambiente, adopta una forma monoclinica. A temperaturas superiores a 1100°C, entra en una fase tetragonal y, finalmente, alrededor de 2350°C, en una fase cúbica. (Gerard Moulin, 2008)

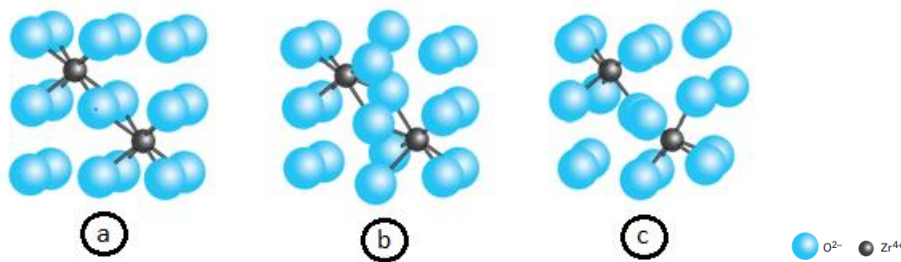


Figura 4. Representación del entorno de los iones de circonio para las fases cúbica (a), tetragonal (b) y monoclinica (c) de la circona pura (Gerard Moulin, 2008).

Durante las transiciones cristalográficas, se puede observar un cambio de volumen, especialmente durante la transición de la circona monoclinica a la tetragonal (Figura 5), que puede aumentar hasta un 4.5%. Para evitar este cambio de volumen, puede ser necesario añadir estabilizadores como el óxido de itrio, magnesio, calcio o cerio. De hecho, durante el enfriamiento, la transición de la fase cuadrática a la monoclinica puede dañar las propiedades mecánicas del material debido al cambio de volumen. (Gerard Moulin, 2008)



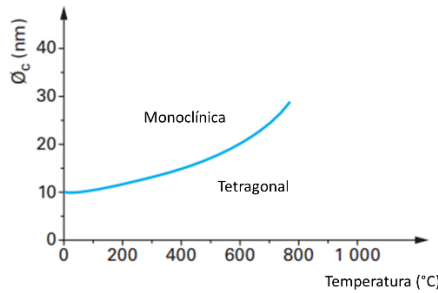


Figura 5. Diámetro de grano crítico para la transformación circona monoclinica/circona cuadrática en función de la temperatura. (Gerard Moulin, 2008)

Esta propiedad del material es especialmente interesante, ya que permite la producción de un material que podría describirse como "autorreparable". De hecho, esta transformación aumenta considerablemente la resistencia a la propagación de grietas. Este fenómeno se produce cuando la fase tetragonal se transforma en fase monoclinica bajo el efecto de una tensión, especialmente en el fondo de una grieta. La transformación implica un aumento de volumen que induce una tensión de compresión que se opone a la tensión inicial y, por tanto, a la propagación de la grieta. (Figura 6) (Horwat, 2020)

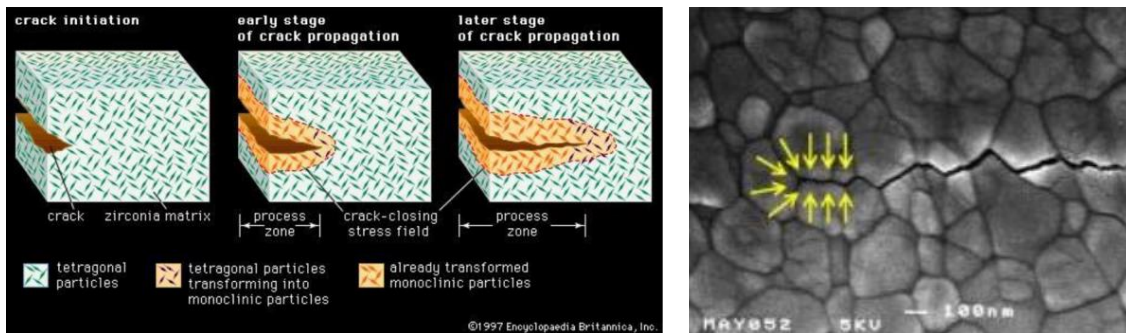


Figura 6. Diagrama de bloques del interés por el cambio de fase (izquierda) en la circona y microestructura de cambio de fase (derecha) (Horwat, 2020).

### 2.2.3. Propiedades de la circona

La circona se utiliza especialmente por sus propiedades térmicas:

- alta resistencia al choque térmico y a las temperaturas extremas,
- tienen una baja conductividad térmica pero también un coeficiente de dilatación cercano al de los metales.

También se utiliza por su inercia química/resistencia a la corrosión, sus excelentes propiedades mecánicas con, en particular, una muy buena tenacidad (hasta  $10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) y una elasticidad relativa en comparación con otras cerámicas. Aislante eléctrico a temperatura ambiente, el material se convierte en conductor iónico a temperaturas más altas ( $30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}$  a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

En la Tabla 1, se pueden encontrar diferentes propiedades sobre la circona.

Tabla 1. Diferentes propiedades de la circona.

<b>Dureza (GPa)</b>	11 a 16
<b>Resistencia a la flexión (MPa)</b>	550 a 1250
<b>Tenacidad a fractura (MPa·m<sup>1/2</sup>)</b>	4 a 10
<b>Dilatación térmica (C<sup>-1</sup>)</b>	10 <sup>-6</sup>
<b>Conductividad térmica (W/K·m)</b>	2 a 2.5
<b>Resistencia al choque térmico</b>	++
<b>Resistencia a las temperaturas extremas (°C)</b>	1000 a 2000
<b>Inercia química</b>	+++
<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	5.5 a 6
<b>Resistencia a la compresión (MPa)</b>	1700 a 2500

#### 2.2.4. Aplicaciones de la circona

Debido a las especiales y notables propiedades físicas del óxido de circonio, existen muchas aplicaciones para este material; dependiendo del caso, implican una u otra propiedad. Sin embargo, las dos propiedades más utilizadas son la conductividad térmica y la conductividad iónica.

El óxido de circonio se utiliza principalmente para fabricar cerámicas duras, como en odontología, pero también como revestimiento protector de partículas de pigmento de dióxido de titanio, como material refractario, como aislante eléctrico, como abrasivo o como componente del esmalte. Se utiliza, por ejemplo, en las piezas de desgaste sometidas a fricción, como las camisas de los motores en el automovilismo. (Horwat, 2020)

La circona estabilizada -especialmente con óxido de itrio, conocida como YSZ- se utiliza en las sondas lambda y en las membranas de las pilas de combustible por su permeabilidad al oxígeno a altas temperaturas, lo que la convierte en una electrocerámica muy útil. También se utiliza como electrolito para los componentes electrocrómicos. (Barrera, 2016)

El óxido de circonio policristalino tetragonal (óxido de circonio TZP) se utiliza en la odontología conservadora para la fabricación de prótesis dentales como coronas y puentes. También se utiliza para la producción de cabezas de fémur para prótesis de cadera. (Chen, 2011)

Debido a la posibilidad de darle varios colores (negro, blanco, rosa...), a su relativa resistencia en comparación con otras cerámicas y a su alto índice de refracción, la circona se utiliza como material para la producción de objetos de lujo en joyería y relojería. Sin embargo, uno de los principales problemas es la dificultad del pulido, debido a la dureza del material.

### 2.3. Composites circón-circona

Actualmente, el interés por los materiales compuestos está creciendo considerablemente. De hecho, la combinación de diferentes materiales con propiedades interesantes es cada vez más popular. Además, es posible combinar esto con el tamaño nano de los materiales compuestos, lo que permite una calidad de material aún más interesante. El compuesto de circón/circona es uno de los compuestos cerámicos más utilizados por sus increíbles propiedades físicas y mecánicas. En efecto, la combinación de las dos fases  $ZrO_2/ZrSiO_4$  le permite aumentar su resistencia a la rotura y presentar valores de dureza sin comparación con el circón puro. La circona juega así un papel de refuerzo en el composite, sobre todo porque el circón por sí solo no es una cerámica muy interesante.

Por lo tanto, es de vital importancia fabricar materiales que incorporen una fase de refuerzo como la circona. En este estudio, investigaremos la adición de una fase de circona al circón puro. El primer composite será un composite mayoritariamente de Zircobit ( $ZrSiO_4$ ) con la adición de dopaje  $Cl_2OZr$  y el segundo compuesto será un compuesto de Zircobit ( $ZrSiO_4$ ) con la adición de una fase de refuerzo de circona estabilizada con itrio. El objetivo de este estudio será evaluar el efecto de la adición de estas diferentes fases en diferentes cantidades (90 %vol  $ZrSiO_4$ +10 %vol  $ZrO_2$ ; 80 %vol  $ZrSiO_4$ +20 %vol  $ZrO_2$ ) así como el efecto de diferentes procesos de sinterización: sinterización convencional, SPS y sinterización por microondas.

### III. Procesado de las cerámicas para su sinterización

#### 3.1. Conformado

Esta etapa permite dar forma a la pieza cerámica. Consiste en la compactación del polvo para obtener la pieza en verde con una forma deseada. El objetivo de esta etapa es eliminar los poros más grandes que contiene la pieza cerámica.

Para realizar la conformación de la pieza en verde, se debe introducir el polvo en una matriz. Mediante el uso de un sistema de compactación, es posible entonces comprimir el polvo y así densificarlo. Basta con bajar el punzón superior sobre la matriz y dejar que se comprima durante un tiempo. A continuación, se extrae la pieza y se le da la forma deseada. Así se obtiene la pieza en verde, que es lo suficientemente fuerte como para ser sinterizada. Esta etapa consiste en una etapa de densificación por prensado. El resultado es la casi desaparición de las porosidades intergranulares y la eliminación de una pequeña parte de las porosidades intragranulares. Un esquema de la evolución de los poros durante el conformado de la pieza en verde se puede encontrar en la Figura 7. (Horwat, 2020)

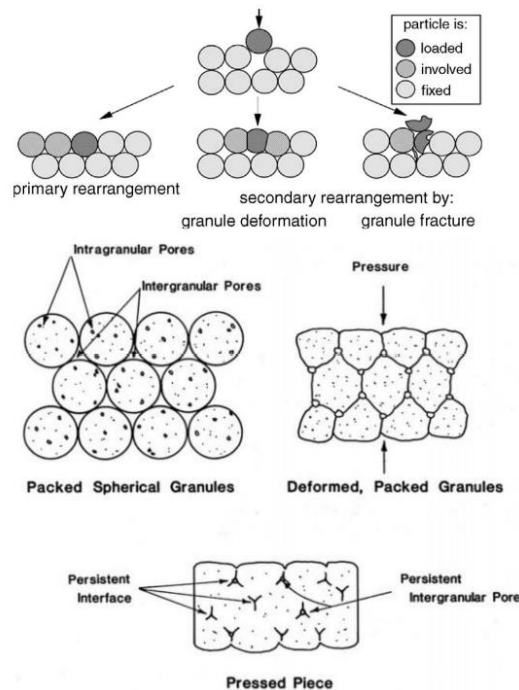


Figura 7. Esquema de la evolución de los poros durante el conformado de la pieza en verde (Horwat, 2020).

La pieza puede ser conformada mediante varios métodos en condiciones secas, plásticas o líquidas. Los procesos de conformado en frío son predominantes en la industria cerámica, pero los procesos de modelado en caliente también se usan con frecuencia. Prensado, moldeo en barbonita y extrusión son los métodos de modelado de cerámica que se utilizan más comúnmente.

El conformado por vía seca se utiliza para piezas con un contenido de humedad inferior al 7% en volumen. Esto suele corresponder a la compactación uniaxial y a la compactación isostática.

El conformado en condiciones plásticas se emplea por piezas cuyo el contenido de humedad oscila entre 15 y 50% en volumen. Se denominan condiciones plásticas porque dan a la pieza una cierta plasticidad. Los métodos más comunes son la extrusión y el moldeo por inyección.

El ultimo tipo de conformado se emplea en vía húmeda. Esta también conocida como conformado coloidal y corresponde al conformado de las piezas con una cantidad de humedad superior a 50% en volumen. Las técnicas más empleadas son el método sol-gel, la floculación-coagulación, el colaje, pero se puede también encontrar otros métodos. (Montanaro, 2013)

### 3.2. Sinterización

Después de todas estas etapas, se puede iniciar la etapa de sinterización. El objetivo de la sinterización es eliminar las porosidades residuales y consolidar los enlaces entre las partículas. Se trata, por tanto, de un proceso de densificación sin fusión, pero con difusión y con la posibilidad de una fase líquida reactiva residual. Tras esta etapa, se observa una reducción de la porosidad y una contracción de la pieza. Los polvos cerámicos requieren este tipo de proceso porque su temperatura de fusión es demasiado alta para pasar por la fusión del material. (Horwat, 2020)

Existen dos tipos de sinterización: la sinterización convencional y la sinterización no convencional. El primero es el caso de la sinterización a alta temperatura mediante hornos industriales. El segundo tipo de sinterización es más reciente, menos utilizado porque requiere un equipo específico y sólo es aplicable a piezas de un tamaño concreto. Además, aún no está lo suficientemente desarrollada para ser utilizada a escala industrial, por lo que se denomina "no convencional". Corresponde a la sinterización por microondas y a la sinterización por SPS.

Durante el proceso de sinterización, se puede encontrar una fase líquida a causa de la composición y de las temperaturas empleadas. Entonces se habla de la sinterización en estado líquido. Cuando no se puede encontrar esta fase líquida, se habla de sinterización en estado sólido.

#### 3.2.1. Sinterización en estado líquido

Este tipo de sinterización se produce cuando las condiciones de composición y temperatura permiten la aparición de una fase líquida debido a la fusión de parte del polvo compactado. Esta fase líquida sólo está presente entre el 1 y el 20 % en volumen y permite aumentar la velocidad de densificación de la pieza durante la sinterización. También acelera el cambio de la microestructura de la pieza, como el tamaño del grano y permite la obtención de propiedades específicas en los límites de grano.

El proceso de sinterización en fase líquida requiere normalmente tres requisitos generales:

- Debe estar presente una fase líquida a la temperatura de sinterización.
- La fase líquida debe mojar adecuadamente al sólido, es decir, al ángulo de contacto tiene que ser pequeño.
- La solubilidad del sólido en la fase líquida debe ser apreciable.

Además, un factor importante para determinar la velocidad de sinterización es la tensión superficial de la fase líquida que se forma. La distribución de la fase líquida en la matriz es determinante porque después del enfriamiento, la solidificación resultante es crítica para lograr las propiedades requeridas del material sinterizado.

De este proceso, hay dos principales ventajas que se puede describir. El primero es el aumento de la velocidad de la sinterización. El segundo es la posibilidad de obtener propiedades a medida. Sin embargo, la fase líquida usada para obtener la densificación se convierte después como fase vítrea intergranular que puede conducir a una disminución de las propiedades mecánicas a altas temperaturas como la fluencia y la fatiga. Las cerámicas obtenidas con este tipo de sinterización pueden también presentar distorsiones y se puede ser complicado controlar los parámetros de sinterización a causa de la presencia de esta fase líquida.

El proceso de sinterización en fase líquida se puede dividir en tres etapas distintas (Figura 8). Estas etapas dependen del mecanismo que controla la velocidad de reacción. Estas etapas se presentan de la manera siguiente a lo largo de la sinterización: (Amparo Borrell Tomas, 2018)

- 1) El líquido se transfiere al sólido. Las partículas sólidas se reorganizan debido al gradiente de tensión formado por el fenómeno de capilaridad.
- 2) Densificación o precipitación. Se produce un aumento del tamaño de los granos que lleva a la formación de uniones entre ellos. Esto conduce a la densificación del polvo compactado.
- 3) Se elimina la porosidad residual resultante de la presencia de la fase líquida.

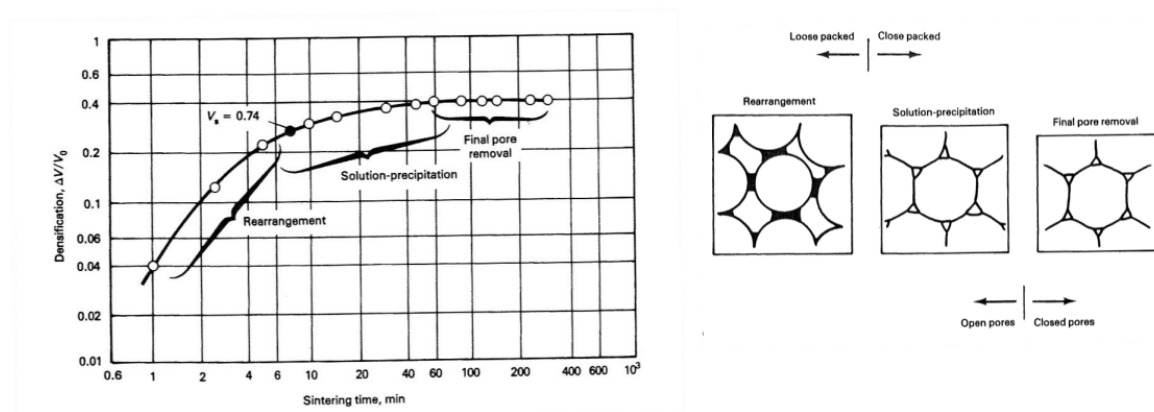


Figura 8. Evolución esquemática del proceso de sinterización en fase líquida (Horwat, 2020).

### 3.2.2. Sinterización en estado sólido

La sinterización en estado sólido ocurre cuando la unión y la densificación de las partículas se producen durante un tratamiento térmico utilizando temperaturas inferiores a la de la fusión. Es la reducción de la energía total del sistema la que proporciona la fuerza motriz para la sinterización y se puede describir según la

Ecuación 1. (Amparo Borrell Tomas, 2018)

$$\Delta(\gamma A) = (\Delta\gamma) A + \gamma (\Delta A) \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

$\gamma$ : energía superficial

A: área superficial

$\Delta(\gamma A)$ : cambio de energía debido a la densificación

$\gamma (\Delta A)$ : cambio de energía resultante del crecimiento y unión de granos

Hay dos mecanismos diferentes que pueden ocurrir al crecimiento de los granos: la densificación seguida de crecimiento de grano y el engrosamiento de las partículas (Figura 9).

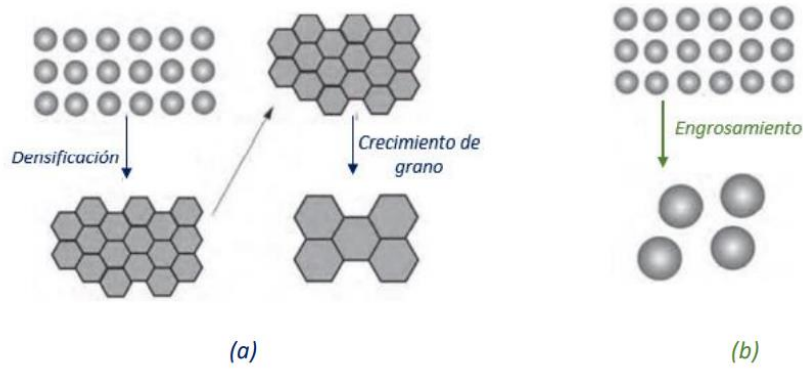


Figura 9. Esquema de los dos mecanismos posibles por lo que un conjunto de partículas puede disminuir su energía: (a) ocurre en dos etapas; densificación pues crecimiento de grano (b) aumento del tamaño de grano mediante el engrosamiento. (Amparo Borrell Tomas, 2018).

A partir de estos posibles mecanismos, es posible obtener materiales con diferentes propiedades finales. De hecho, dependen del comportamiento del material durante la sinterización. Para estimar las propiedades finales del material, el tamaño de los granos se representa gráficamente frente a la densidad teórica. Se pueden obtener entonces tres tipos de curvas que están presentados en la Figura 10.

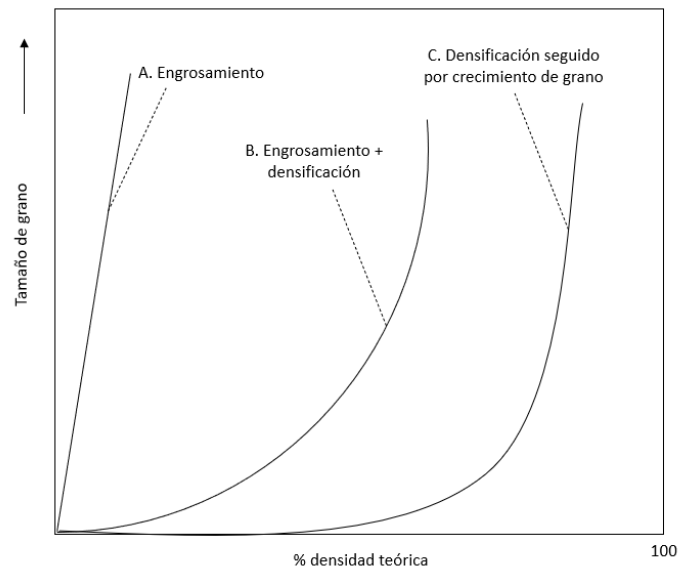


Figura 10. Evolución del tamaño de grano en función de la densidad teórica.

Naturalmente, el material sigue el camino B, donde la densificación se produce al mismo tiempo que la ampliación. Sin embargo, si se desea obtener una densidad cercana a la teórica, es necesario retrasar al máximo el crecimiento de los granos para que la contracción sea lo más avanzada posible. Este es el caso de la curva C. La curva A es exactamente lo contrario de la curva C: el material no se ha densificado lo suficiente y tiene una porosidad muy alta con un tamaño de grano muy grande. Una vez formadas, las porosidades son muy difíciles de eliminar y a veces son termodinámicamente estables y, en este caso, son imposibles de eliminar.

El mecanismo de transporte durante la sinterización en estado sólido tiene diferentes principales mecanismos (Figura 11) que son: (Amparo Borrell Tomas, 2018)

- Evaporación – condensación o transporte en fase gaseosa (camino 1 Figura 11 - a)
- Difusión o transporte superficiales (camino 2 Figura 11 – a)
- Difusión volumétrica o transporte en red. La materia puede ser transferida de la superficie al área del cuello (camino 3 Figura 11 – a) o del área del borde de grano al área del cuello (camino 5 Figura 11 – b)
- Difusión en borde de grano o transporte en borde de grano, del área del borde de grano al área del cuello (camino 4 Figura 11 – b)
- Flujo viscoso o creep. Se puede suponer la deformación plástica o el flujo viscoso de partículas desde zonas de alto potencial químico a zonas de bajo potencial químico a zonas de bajo potencial químico y se puede conducir a la densificación.

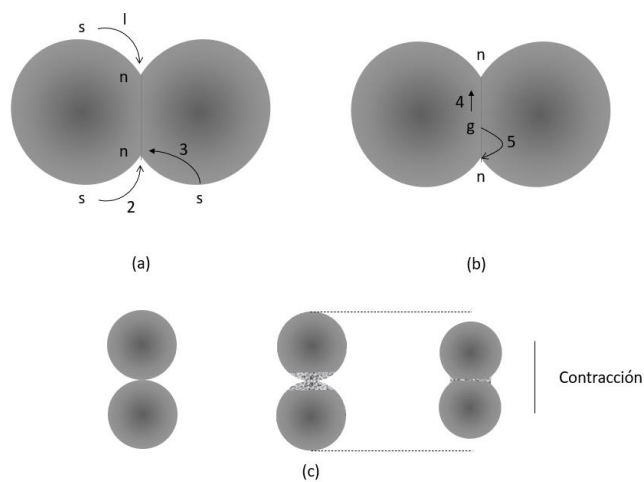


Figura 11. Esquema de los mecanismos de transporte. (a): crecimiento de grano y cambio de la forma del poro y (b): densificación. (c): contracción y densificación.

Una vez descritos estos diferentes mecanismos, es posible clasificarlos en función de si conducen al crecimiento del grano o a la densificación del material.



## IV. Técnicas y métodos experimentales

### 4.1. Técnicas de sinterizado

#### 4.1.1. Sinterización convencional

##### 4.1.1.1. Generalidades

Los métodos de sinterización convencionales son métodos que se han utilizado tradicionalmente durante varios siglos. Consisten en calentar un material de baja densidad hasta que se solidifica. El material debe endurecerse lo suficiente para el uso deseado. Hoy en día, este método se ha adaptado para conseguir un rendimiento y una calidad de resultado suficientemente elevados. Esto implica el uso de hornos industriales, como los hornos de resistencia eléctrica que utilizan el calentamiento por inducción para alcanzar una temperatura suficientemente alta. (Figura 12)

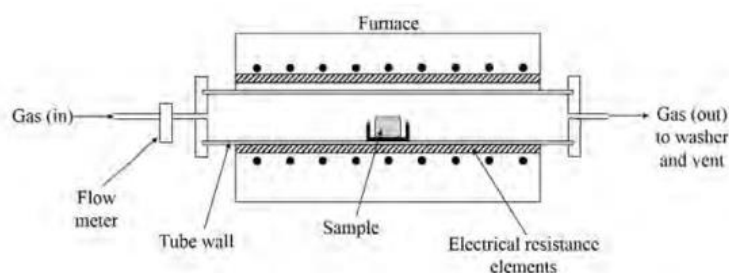


Figura 12. Esquema de un horno industrial por la sinterización convencional (Barrera, 2016).

Es la fase en la que los granos de cerámica, débilmente unidos tras el moldeado, se consolida bajo el efecto del calor como resultado de las transferencias internas de material, con la creación de "puentes" entre los granos.

Se distingue entre la sinterización en fase sólida, en la que los puentes entre los granos se forman por difusión del material dentro de los propios granos, que permanecen sólidos, y la sinterización en fase líquida, en la que a partir de cierta temperatura aparece un líquido que facilita enormemente la difusión del material y acelera el proceso de sinterización, en particular mediante fenómenos de disolución-precipitación.

Esto acelera el proceso de sinterización, especialmente a través de los fenómenos de disolución-precipitación. A veces, los productos crudos contienen varios sólidos que pueden reaccionar entre sí cuando se calientan, y las reacciones entre estos sólidos se producen al mismo tiempo que la sinterización, lo que se denomina "reacción-sinterización".

La presencia de impurezas favorece la aparición de fases líquidas, por lo que hay que prestar especial atención a la calidad de la materia prima: si el polvo o la pasta de partida contiene una impureza imprevista, aunque sea en unas pocas fracciones de porcentaje, puede aparecer una fase líquida a una temperatura inferior a la esperada, y la sinterización puede tener lugar hasta varias decenas de grados por debajo de la temperatura establecida. Las consecuencias pueden ser catastróficas (Figura 13).



Figura 13. Colapso de las tazas sobre sí mismas debido a una temperatura de cocción demasiado alta causada por demasiadas impurezas (Horwat, 2020).

Sin embargo, si la temperatura de sinterización es demasiado alta, puede ser interesante introducir aditivos de sinterización, como el óxido de itrio, que pueden reducir la temperatura. Por lo tanto, a nivel industrial, se trata de un compromiso que hay que encontrar al añadir aditivos de sinterización que, por un lado, facilitan la sinterización, pero que, por otro por otro lado, limitan la temperatura de servicio de las piezas fabricadas.

#### 4.1.1.2. Evolución de la microestructura

El objetivo de la sinterización es eliminar todos o parte de los intersticios inicialmente presentes entre los granos del producto bruto. Se dice que la pieza está densificada. La densificación puede llegar al 100% si se elimina toda la porosidad de la pieza en verde (Figura 14).

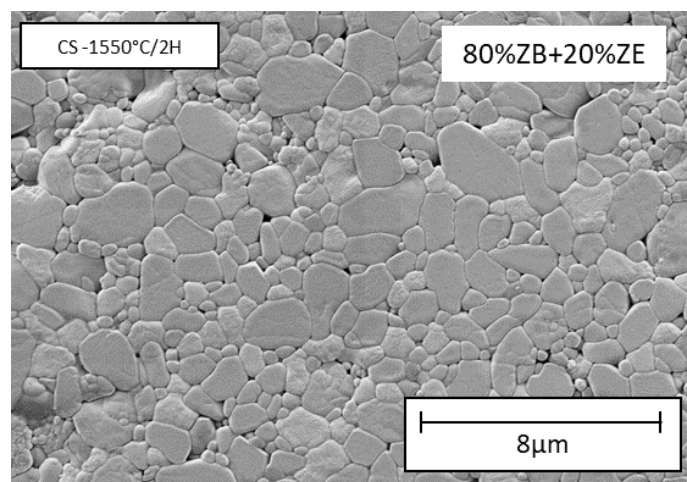


Figura 14. Imagen de microscopio electrónico de barrido que muestra los granos de una cerámica casi completamente densificada.

En efecto, durante la sinterización, los poros migran generalmente hacia el exterior de la pieza y desaparecen, pero también pueden quedar aprisionados en el sólido, dando lugar a la llamada

porosidad cerrada, bastante difícil de eliminar, a diferencia de la porosidad abierta que, en cambio, confiere a las superficies una cierta capacidad de absorción de la humedad por capilaridad. Esta capacidad de absorción permite el esmaltado de la pieza cerámica. (Figura 15)

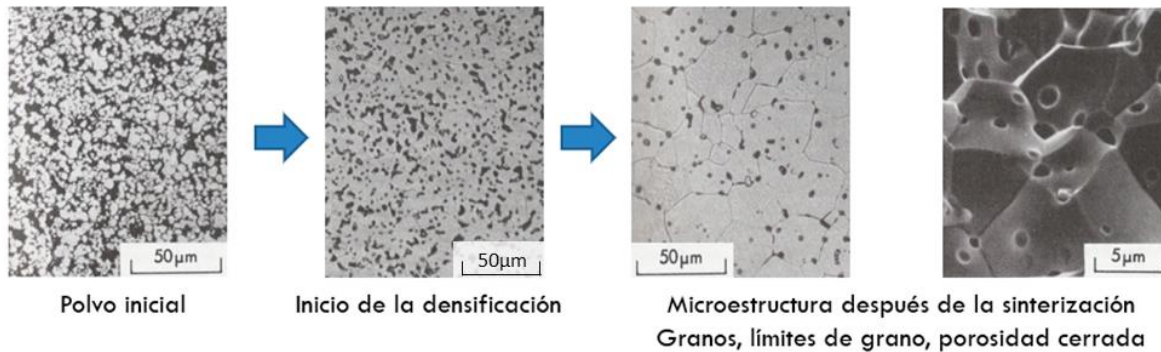


Figura 15. Evolución de la microestructura de una pieza cerámica durante la etapa de sinterización.

Al mismo tiempo que los granos se "suedan" entre sí, crecen por desplazamiento de los límites de los granos: los granos más grandes tienden a absorber a los más pequeños y, en consecuencia, se hacen cada vez más grandes. Así, partiendo de un grano del orden de 1µm, se pueden obtener a veces, tras la cocción, granos de varios cientos de micrómetros, lo que significa que el número de límites de grano se ha reducido mucho. Esto puede ser ventajoso en algunos casos, como en el caso de la cerámica transparente, pero también puede ser desventajoso, como en el caso de la cerámica termomecánica:

- Cuanto más grandes son los granos, más frágiles son las piezas desde el punto de vista mecánico, ya que las grietas se propagan a lo largo de los límites de los granos, que son más frágiles, y rara vez atraviesan los granos;
- El engrosamiento exagerado de los granos poligonales provoca la reaparición de la porosidad intergranular, a menudo no deseada

La densificación va acompañada de una disminución del volumen denominada contracción. Esto puede ser muy significativo y superar el 25% en volumen. Esto significa que, al dar forma a la pieza bruta, hay que prever este cambio de volumen para obtener las dimensiones deseadas de la pieza. A veces también es interesante mezclar los granos grandes y pequeños, lo que permite que los granos pequeños se coloquen en los intersticios de los granos grandes durante el proceso de sinterización, reduciendo así la separación entre los granos y limitando la posible contracción.

La densificación completa, es decir, la ausencia total de porosidad no siempre es deseable. En efecto, la ausencia de porosidad es una garantía de la dureza de las cerámicas, pero también las hace más frágiles. (Amparo Borrell Tomas, 2018)

#### 4.1.2. Sinterización por *Spark Plasma Sintering* (SPS)

##### 4.1.2.1. *Informaciones generales*

El la asistida mediante campo eléctrico pulsado, o *Spark Plasma Sintering* (SPS), es una de las técnicas emergentes de sinterización elegidas para la síntesis y el ensamblaje de nuevos polímeros, metales y cerámicas nanoestructurados y nanocompuestos. El proceso es similar al prensado en caliente convencional, que se combina con una serie de pulsos de corriente eléctrica de alta intensidad. Esta técnica aumenta la cinética de sinterización y, por tanto, reduce el tiempo disponible para el crecimiento del grano. Ya industrializado en Japón, el sinterizado SPS ha permitido considerables avances tecnológicos en los campos de la electrónica de potencia, los materiales estructurales, los biomateriales, la aeronáutica y el sector aeroespacial.

La sinterización SPS es una técnica de sinterización que combina la aplicación de una tensión mecánica uniaxial con el paso de una corriente eléctrica pulsada de alta intensidad (varios miles de amperios) y baja tensión (menos de unos diez voltios). Todas estas características clasifican a este proceso entre los procesos de sinterización agrupados bajo el término genérico ECAS (Electric Current Assisted Sintering).

La corriente pulsada permite calentar el utillaje de grafito directamente por el efecto Joule, a diferencia de los métodos convencionales que dependen del calentamiento radiactivo del material. El método de calentamiento del material en polvo dependerá de su conductividad eléctrica. Esto significa que, si el polvo es conductor, se calentará por efecto Joule. Por el contrario, si es aislante, la generación de calor tendrá lugar dentro del utillaje y el polvo se calentará por conducción con un flujo de calor desde la matriz y los pistones.

El proceso de sinterización SPS tiene la ventaja de un rápido calentamiento y un tiempo de mantenimiento isotérmico generalmente corto. Además, este tipo de proceso permite, por lo general, limitar el crecimiento granular y conservar así una microestructura fina o incluso nanométrica, pero también densificar materiales refractarios difíciles de consolidar por sinterización natural. (Estournes, 2006)

##### 4.1.2.2. *Sistema de calefacción por SPS*

La Figura 16 muestra un esquema de un dispositivo de sinterización SPS, que consiste en un molde de grafito en el que se coloca el polvo a sinterizar y se calienta mediante una corriente eléctrica. Se pueden modificar varios parámetros para cambiar la temperatura de control de la sinterización:

- el tiempo de procesamiento;
- velocidades de los rodamientos;
- duración y magnitud del pulso;
- de voltaje.

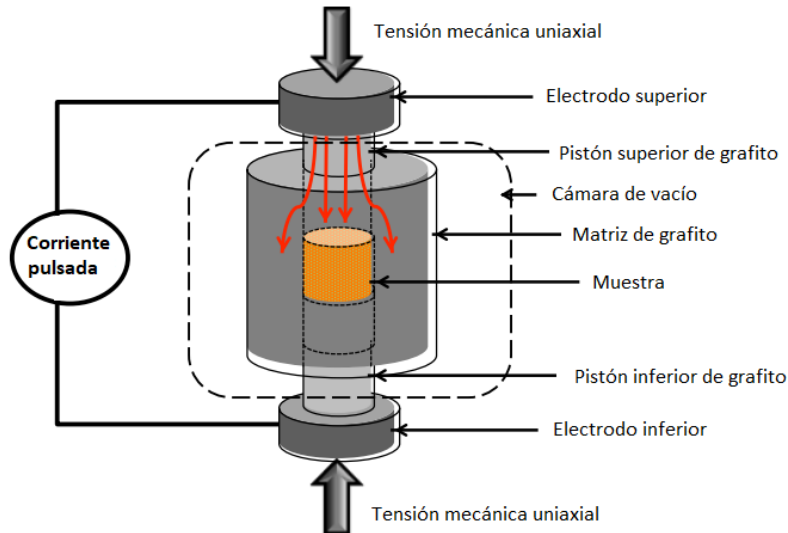


Figura 16. Esquema de un equipo de sinterización SPS (Georges, 2017).

Durante el proceso, la potencia del pulso (voltaje y/o corriente), el desplazamiento del pistón durante la sinterización, los cambios en la temperatura se controlan in situ.

Tras colocar el polvo inicial en el molde de grafito y presionarlo uniaxialmente en frío entre 10 y 30 MPa, el molde se coloca en el dispositivo SPS para lograr su densificación y obtener el nanomaterial denso. En la Tabla 2, se pueden encontrar los parámetros típicos del proceso SPS. (Amparo Borrell Tomas, 2018)

Tabla 2. Ejemplo típico de un proceso de SPS.

<b>Presiones aplicadas (MPa)</b>	Entre 50 y 100
<b>Rampas de calentamiento (°C/min)</b>	Hasta 600
<b>Duración de los pulsos (ms)</b>	10 con ciclos de encendido y apagado de 2-5
<b>Parámetros máximos de pulso</b>	1000 A y 10 V

La distribución de la corriente en los equipos de sinterización por plasma es un parámetro importante, ya que influye en la distribución del calor generado y, por tanto, en el flujo de calor. Esto depende de la geometría del molde de grafito, pero también de la conductividad eléctrica y térmica del molde y del material. De hecho, se puede observar en la Figura 17 que la distribución de la corriente eléctrica no es la misma en un material conductor (por ejemplo, b. Cu) que en un material aislante (por ejemplo, a. alúmina).

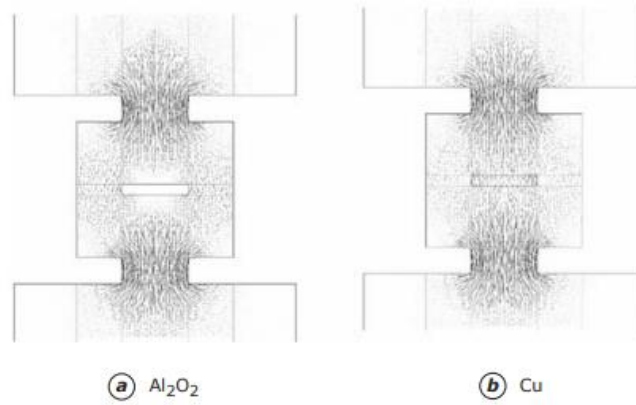


Figura 17. Distribución de corriente en un equipo SPS para una muestra aislante alúmina (a), y una muestra conductora Cu (b) (ANSELMI-TAMBURINI (U.), 2005).

La densificación de una pieza cerámica en verde se produce principalmente en 4 etapas (Figura 18): (Amparo Borrell Tomas, 2018)

- vacío
- aplicación de presión
- calentamiento
- enfriamiento

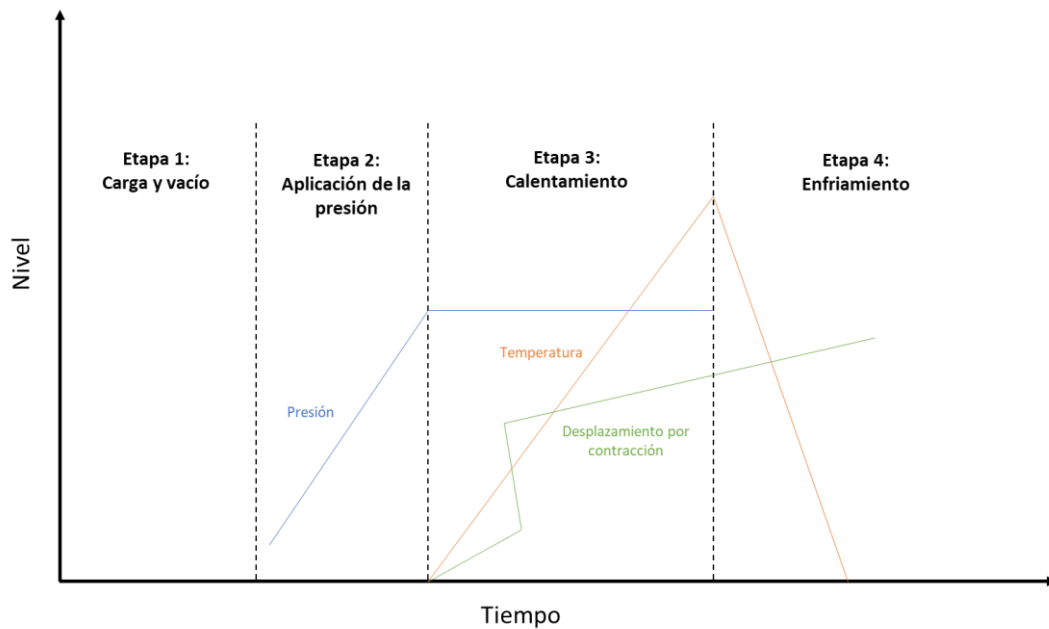


Figura 18. Etapas de la sinterización por SPS.

#### 4.1.2.3. Proceso de calentamiento

Estudios recientes sugieren que la sinterización en una máquina SPS se consigue mediante el desarrollo de un plasma de chispas entre los granos. La aplicación repetida de una corriente pulsada de baja tensión produciría, entre cada partícula, descargas eléctricas generando primero un plasma de chispa,

luego una presión de impacto de chispa y un calentamiento Joule acompañado de un efecto de difusión del campo eléctrico. En la Figura 19, se pueden apreciar un esquema del ciclo seguido.

Aunque la ventaja de la tecnología SPS sobre las técnicas convencionales de sinterización ha sido claramente demostrada en la literatura, los mecanismos implicados aún no han sido completamente comprendidos.

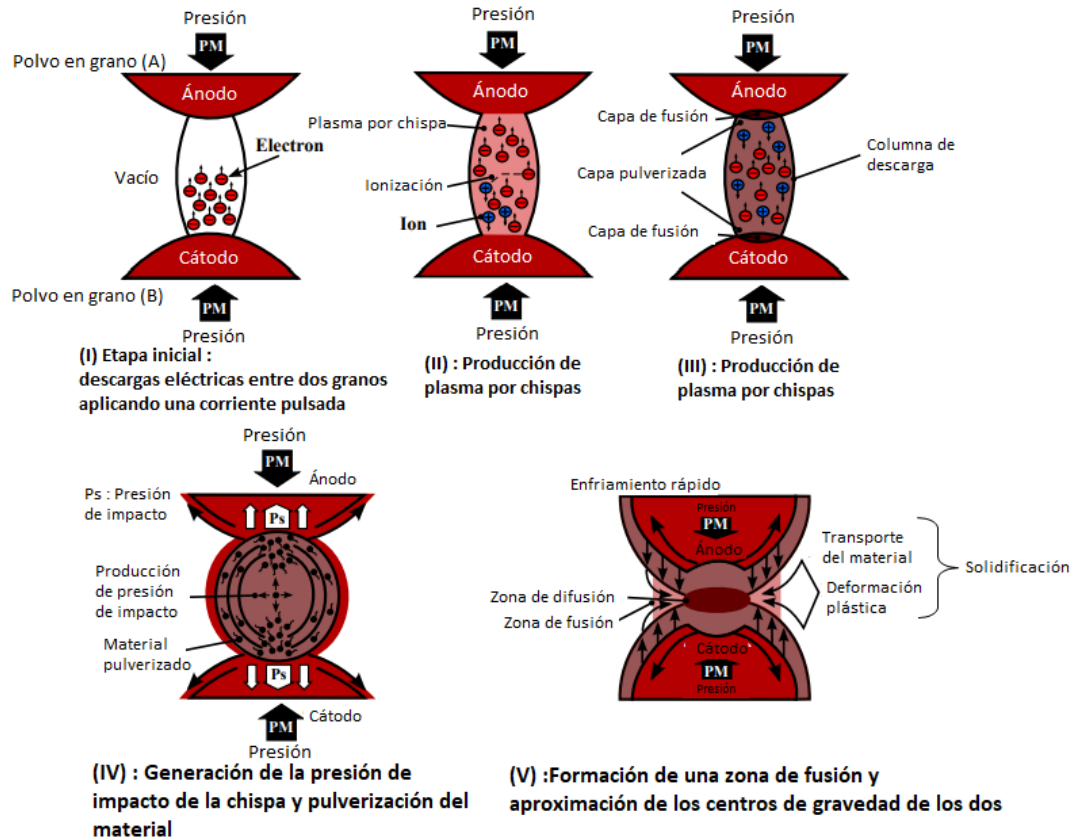


Figura 19. Mecanismos implicados entre dos granos de polvo, durante un pulso eléctrico generado en el proceso SPS.

#### 4.1.3. Sinterización por microondas

Las microondas son ondas electromagnéticas de longitudes de onda intermedias entre los infrarrojos y las ondas de radiodifusión en el espectro electromagnético (Figura 20); este espectro se divide arbitrariamente en diferentes dominios, llamados bandas, identificados por los métodos utilizados para producir o detectar la radiación. En términos de frecuencia, esta gama se extiende desde los 300 MHz hasta los 300 GHz, lo que equivale a longitudes de onda entre 1 m y 1 mm.

La elección de una frecuencia en lugar de otra se basa principalmente en el coste y el tamaño de la cavidad, así como en la homogeneidad del campo electromagnético. Para una cavidad idéntica, el campo será mucho más homogéneo con una frecuencia más alta, pero esto implica un coste adicional no despreciable para el generador de microondas.

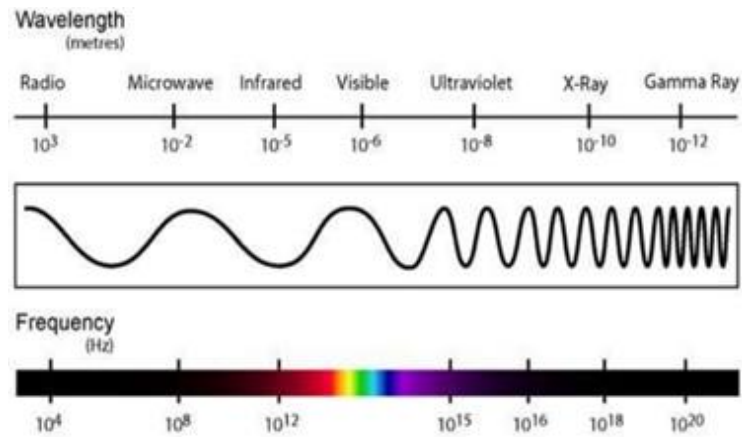


Figura 20. Espectro electromagnético.

#### 4.1.3.1. Materiales e interacciones con las microondas

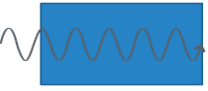


##### ❖ Aspectos macroscópicos

El encuentro entre las microondas y la materia puede dar lugar a diferentes tipos de interacciones (Tabla 3): (Barrera, 2016)

- la onda atraviesa el material sin perder energía: por tanto, se transmite completamente y se dice que el material es transparente; también se conocen como materiales con bajas pérdidas dieléctricas/magnéticas. Este es el caso de una amplia gama de materiales cerámicos dieléctricos (es decir, eléctricamente aislantes) como el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el  $\text{MgO}$ , el  $\text{SiO}_2$  y la mayoría de los vidrios minerales. Estos materiales son en su mayoría transparentes a las microondas a temperatura ambiente. Sin embargo, por encima de una determinada temperatura crítica, estos materiales empiezan a absorber y a acoplarse eficazmente a las microondas (tercer caso, abajo);
- la onda no penetra en el material: la onda se refleja y se dice que el material es opaco. Este es el caso de los materiales conductores sólidos (metales);
- la onda es absorbida por el material: la cantidad de energía absorbida depende de los factores de pérdida dieléctrica y magnética y de las propiedades de conducción del material. Se dice que los materiales con altas pérdidas dieléctricas/magnéticas son absorbentes; es el caso de los óxidos como el  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  y otras cerámicas por encima de cierta temperatura como la alúmina.



Tabla 3. Interacciones de la radiación de microondas con la materia.

	Naturaleza del material	Calentamiento por microondas	Ejemplos
	<b>Transparente</b> (aislantes con bajas pérdidas dieléctricas/magnéticas)	SIN CALENTAMIENTO No hay interacción	Sílice, nitruro de boro, alúmina (>1000°C)...
	<b>Opaco</b> (metales)	SIN CALENTAMIENTO No hay penetración	Metales solidos
	<b>Absorbentes</b> (aislantes con altas pérdidas dieléctricas/magnéticas)	CALENTAMIENTO Penetración parcial o total	Algunas cerámicas, semiconductores

El espesor del material que se va a calentar (profundidad de penetración) depende de la frecuencia (pero también de las características intrínsecas del material): cuanto menor sea la frecuencia (mayores son las longitudes de onda), mayor será el espesor de "calentamiento". Las microondas, como cualquier otro tipo de radiación electromagnética, tienen componentes de campo eléctrico y magnético, una amplitud y un ángulo de fase. (Figura 21)

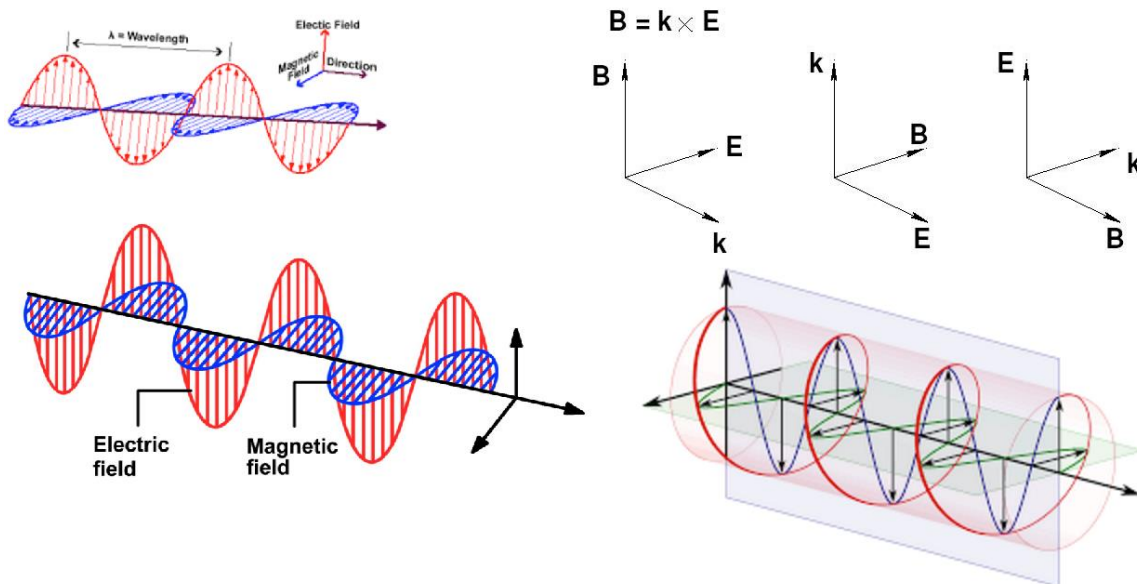


Figura 21. Representación de la radiación de microondas (Marinel, 2006).

Si consideramos el componente eléctrico de las microondas, la profundidad de penetración es inversamente proporcional a la conductividad eléctrica del material; parece entonces evidente que los materiales conductores (la mayoría de los metales) son bastante opacos al componente eléctrico de las microondas. En cuanto a la componente magnética, la potencia disipada por el material es proporcional al cuadrado del campo magnético  $\vec{H}$ ; por lo tanto, el material debe situarse en el máximo del campo  $\vec{H}$ .

#### ❖ Aspectos microscópicos

Cuando un campo electromagnético penetra y se propaga en un material dieléctrico, se crea un campo eléctrico interno. Esto crea movimientos de rotación de los dipolos y movimientos de traslación de las cargas ligadas (electrones de valencia, iones). En el caso de un dipolo no perfecto, este es también el caso de las cargas libres (electrones de conducción). La resistencia a estos movimientos inducidos, debida a las fuerzas inerciales, elásticas y de fricción, provoca pérdidas y atenuación del campo eléctrico. Así, dos fenómenos están en el origen de las pérdidas en un dieléctrico no perfecto sometido a un campo eléctrico alterno: (Estournes, 2006)

- polarización dieléctrica causada por el desplazamiento simultáneo de las cargas positivas y negativas ligadas;
- la conducción eléctrica debida al movimiento de cargas libres del mismo signo.

Estas pérdidas dieléctricas provocan el calentamiento del volumen del material por efecto Joule.

La mayoría de los óxidos cerámicos, a excepción de las ferritas, no tienen casi ninguna pérdida magnética en el rango de las microondas. La absorción magnética de estos materiales no contribuye al calentamiento por microondas. Sin embargo, el campo magnético también puede inducir pérdidas, especialmente en materiales magnéticos con momentos alineados, también conocidos como materiales ferro, antiferro o ferrimagnéticos. Un material conductor sometido a un campo magnético alterno produce una fuerza electromotriz en su interior, induciendo corrientes eléctricas. Estas corrientes, más conocidas como corrientes de Foucault, son una consecuencia de la inducción magnética. Estas corrientes inducidas tienen dos consecuencias:

- crean un campo magnético que se opone a la causa que lo originó: la ley de Lenz;
- provocan el calentamiento del material por el efecto Joule.

#### 4.1.3.2. Sistemas de calentamiento por microondas

La Figura 22 muestra un diagrama esquemático de un sistema de calentamiento por microondas. Desde la red eléctrica, hay: (Guyon, 2006)

- un generador de microondas para generar las microondas,
- una guía de ondas para la propagación guiada de las señales electromagnéticas,
- una cavidad electromagnética para transferir las microondas al material.
- 

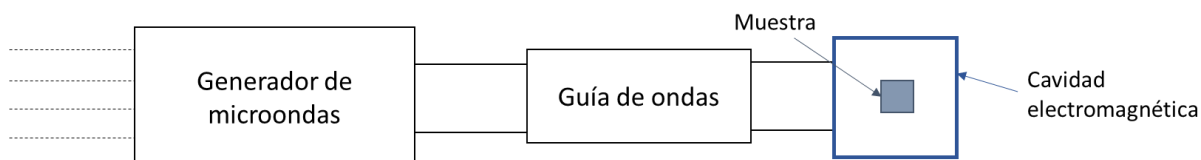


Figura 22. Esquema general de un sistema de calentamiento por microondas.

#### ❖ Generador de microondas

La generación de microondas utiliza tubos especiales con resonadores de volumen, como el giroscopio y el magnetrón. El giroscopio se utiliza para frecuencias superiores a 28 GHz; para frecuencias inferiores, se utiliza un magnetrón para generar microondas con potencias de unos pocos kilovatios.

En el caso de nuestro estudio, donde la frecuencia de trabajo es de 2.45 GHz, el generador utilizado es un magnetrón.

#### ❖ Guía de ondas

Existe un gran número de estructuras, denominadas líneas (bifilares, coaxiales, ...) o guías de onda (dieléctricas o metálicas), que permiten la propagación guiada de las señales electromagnéticas (a diferencia de la propagación en el espacio libre). Las leyes que rigen la propagación de las guías de ondas se basan en las ecuaciones de Maxwell aplicadas a la propagación en el espacio libre. Para las frecuencias de microondas entre 1 y 90 GHz, la propagación de las ondas tiene lugar en guías de ondas cuyas dimensiones transversales (sección transversal) son del orden de magnitud de la longitud de onda. Estas guías de ondas son tubos metálicos, de sección cilíndrica o rectangular, generalmente llenos de aire. Las paredes conductoras provocan múltiples reflexiones de la onda que imponen una determinada distribución de campos en el interior de la guía y corrientes de conducción en la superficie de sus paredes. Sus pérdidas son muy bajas porque el aire, con sus notables propiedades aislantes, se utiliza como dieléctrico y las paredes conductoras provocan pérdidas Joule muy bajas.

#### ❖ Cavidad electromagnética

Una cavidad electromagnética es un volumen, vacío o lleno de un dieléctrico, delimitado por paredes de tipo eléctrico (interfaz con un conductor) o magnético (interfaz con un dieléctrico de alta permitividad). En el primer caso, se trata de una cavidad metálica y en el segundo de un resonador dieléctrico. Las cavidades suelen tener forma cilíndrica con una sección transversal rectangular o circular. Así, se pueden obtener cavidades metálicas cerrando las guías de ondas rectangulares o circulares con placas metálicas perpendiculares al eje longitudinal de la guía.

El aplicador debe permitir una transferencia eficaz de la energía electromagnética emitida por el generador y transportada a través de la guía de ondas hasta el material a calentar. El diseño y la elección del tipo de aplicador dependen de:

- el material para calentar: naturaleza, propiedades, geometría, volumen;
- las características de la onda: frecuencia y potencia.

#### ➤ Mecanismo de calefacción

Para entender el mecanismo de calentamiento de la materia por microondas, es importante conocer los diferentes mecanismos que interactúan entre la materia y las ondas. Hay cuatro: rotación bipolar, calentamiento resistivo, calentamiento electromagnético y calentamiento dieléctrico. Según el material, pueden intervenir uno o varios mecanismos. (Guyon, 2006)

#### ❖ La rotación bipolar

La rotación bipolar se produce cuando las moléculas polares eléctricamente neutras con cargas positivas y negativas se separan. En un campo de microondas, estos dipolos giran en la dirección de la amplitud creciente. La fricción se produce entre las moléculas, generando calor de manera uniforme en todo el material.

#### ❖ El calentamiento resistivo

El calentamiento resistivo se produce en conductores o semiconductores con una resistividad eléctrica relativamente alta. Estos materiales tienen electrones libres o un alto contenido iónico en el que los iones tienen suficiente libertad para generar corriente.

❖ El calentamiento electromagnético

El calentamiento electromagnético tiene lugar en materiales con propiedades magnéticas que son muy sensibles a los campos electromagnéticos producidos por la radiación de microondas. La rotación de los polos magnéticos del material es la responsable del calentamiento.

❖ El calentamiento dieléctrico

Por último, el cuarto mecanismo, el calentamiento dieléctrico, es una mezcla de rotaciones bipolares y calentamiento resistivo. En la sinterización de cerámicas por microondas, éste es el mecanismo predominante. Es el grado de interacción entre los componentes del campo eléctrico y magnético de las microondas lo que determina la velocidad de calentamiento del material dieléctrico o magnético. Hay dos propiedades del material que hay que considerar para la interacción: la permitividad  $\epsilon$  para un material dieléctrico y la permeabilidad  $\mu$  para un material magnético. Por lo tanto, en el caso de la cerámica, lo que nos interesa es la permitividad. Cuando las microondas penetran en el material, el campo electromagnético induce un movimiento en las cargas libres y ligadas (electrones e iones) y en los dipolos. El movimiento inducido encuentra resistencia al provocar una ruptura del equilibrio natural del sistema, y esta resistencia, debida a las fuerzas de fricción, elásticas y de inercia, conduce a la disipación de energía. Como resultado, el campo eléctrico asociado a la radiación de microondas se atenúa y se produce un calentamiento del material gracias al efecto de Joule. (Figura 23)

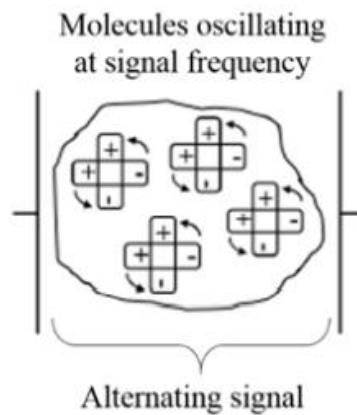


Figura 23. Representación de la reorientación de las moléculas en presencia de un campo eléctrico alterno, como el inducido por las microondas (Amparo Borrell Tomas, 2018).

#### 4.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es un método de caracterización de materiales que permite analizar las fases cristalinas presentes en el material. Este método se basa en la interacción entre los rayos X y el material. Es un método no destructivo que no requiere la preparación de la muestra.

Un haz de rayos X monocromáticos se proyecta sobre el material y luego se refleja en direcciones específicas según la ley de Bragg ( Ecuación 2).

$$\text{Ley de Bragg: } 2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad \text{Ecuación 2}$$

Con:

$\theta$  la mitad del ángulo de desviación

$\lambda$  la longitud de onda

$d$  la distancia interreticular (distancia entre dos planos cristalográficos)

y  $n$ , un número entero llamado "orden de difracción"

Estos rayos interfieren entre sí y crean interferencias constructivas o destructivas que provocan intensidades máximas en determinadas direcciones. (Figura 24)

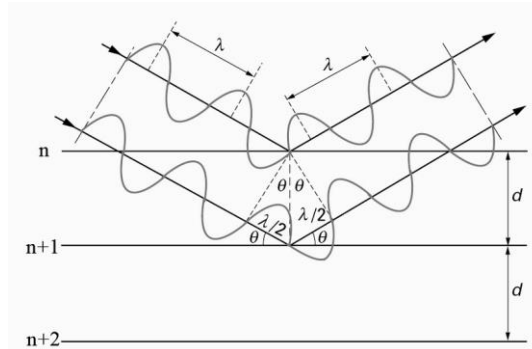


Figura 24. Interacción del haz de rayos x con los átomos en el ángulo de incidencia  $\vartheta$  (Tabalaiev, 2013).

Las intensidades son registradas por sensores en función de los ángulos de desviación  $2\theta$  del haz creando un gráfico llamado difractograma. Cada material tiene un difractograma único.

#### 4.3. Distribución del tamaño de partículas

Para estudiar la distribución del tamaño de las partículas de los polvos, se utiliza el método de análisis de difracción láser, (Malvern Panalytical Mastersizer 2000), con el que se evalúan las distribuciones de los diferentes tamaños de grano que componen los materiales a estudiar. (Figura 25)



Figura 25. Equipo de difracción láser de tamaño de partículas (Malvern Panalytical Mastersizer 2000).

El método de medición del tamaño (Figura 26) de las partículas de un polvo consiste en introducir una pequeña cantidad de polvo en un recipiente con agua destilada que luego se introduce en el dispositivo de medición para que lo atraviese el rayo láser. Cuando el rayo láser atraviesa el polvo, la luz se dispersa y pasa por la lente de Fourier hasta llegar a los detectores. A continuación, es posible evaluar la intensidad de la luz dispersa con un detector multielemento y la intensidad de la luz no dispersa con un detector de apagón. Entonces es posible aplicar un modelo matemático llamado teoría de Mie o Faunhofer, con la que se genera el informe con la distribución del tamaño de partícula. Es importante saber que con este método sólo se puede estimar el valor medio de un aglomerado de polvo y de cada una de sus fases constitutivas.

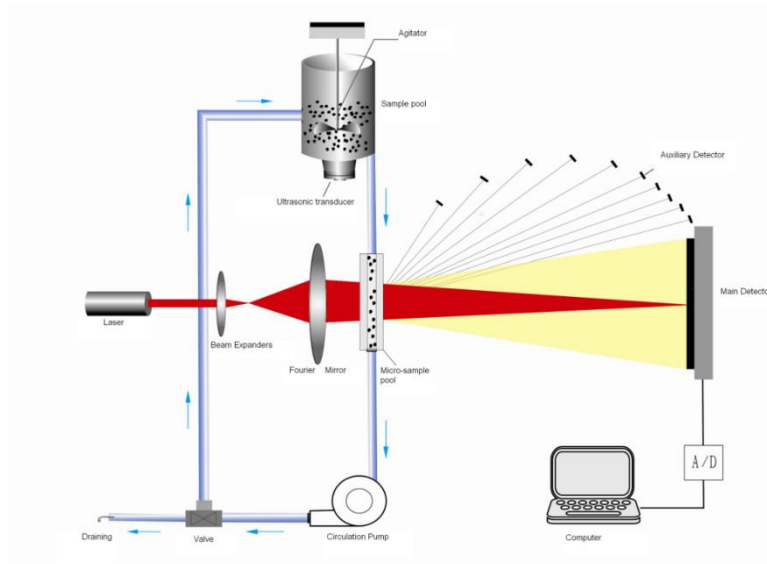


Figura 26. Esquema del funcionamiento del equipo de difracción láser.

#### 4.4. Densidad aparente

La densidad de un material se calcula dividiendo la masa de la muestra por su volumen. Por lo tanto, para determinar la calidad de la sinterización, la medición de la densidad real del material es un indicador importante. Comparándola con la densidad teórica de un material totalmente denso es posible calcular la densidad relativa del material y su porosidad.

En este proyecto, una simple medición de la densidad de las muestras era imposible. En efecto, la compleja geometría de las muestras hace imposible un simple cálculo de volumen seguido de una medición de masa. Además, como las muestras son porosas, la medición debe mostrar la densidad aparente. Para obtener un alto grado de precisión, la medición se realizó mediante el método de Arquímedes.

Este método consiste en la inmersión de las muestras en el agua. Las muestras se mantienen en agua hirviendo durante 5 horas, y 20 horas a temperatura ambiente. A continuación, se determinó la masa de la muestra utilizando una balanza equipada con un sistema hidrostático (Figura 27). A continuación, las muestras se secaron en un horno durante 2 horas. Posteriormente se midió la masa de la muestra.



Figura 27. Balanza equipada con un sistema hidrostático.

Para calcular el valor de la densidad de Arquímedes, se sigue el procedimiento ASTM-C-373 (Ecuación 3). Para ello, es necesario medir el peso seco  $m_1$  y el peso sumergido en agua  $m_2$  como se ha descrito anteriormente.

$$\rho_{aparente} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} * \rho_{agua} \quad \text{Ecuación 3}$$

Es necesario entonces expresar la densidad en densidad relativa ( $\rho$  %) para tener una mejor interpretación de estas mediciones. Para ello, la densidad relativa se calcula como el cociente entre la densidad aparente y la densidad teórica (Ecuación 4).

$$\rho_{\%} = \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{teorica}} * 100 \quad \text{Ecuación 4}$$

#### 4.5. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)

La microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) proporciona información topográfica y elemental.

El principio del FESEM es el siguiente. Se produce un haz de electrones y se dirige a la muestra. Por la interacción entre la materia de la superficie de la muestra y los electrones, se emiten electrones secundarios. Gracias a un sistema de sensores, todos estos electrones se reciben y se convierten en una señal eléctrica que es tratada por un software para recrear una topografía de la superficie.

Mediante FE-SEM se ha observado la microestructura de los materiales sinterizados para determinar el tamaño de grano, la morfología y la presencia de porosidad. El análisis FE-SEM se ha realizado en un sistema Zeiss Gemini Ultra 55 con una resolución espacial de 1.4 nm a 1 kV y un detector de electrones retrodispersados. Dado que los materiales estabilizados con ytrio son intrínsecamente aislantes eléctricos, las muestras se han preparado recubriéndolas con una película de Au/Pd en un dispositivo de sputtering al vacío. Previamente, las muestras han sido tratadas térmicamente a 100 °C por debajo de la temperatura de sinterización para revelar eficazmente la microestructura. El tamaño del grano se ha medido a partir de las micrografías con un programa de análisis de imágenes.

## 4.6. Preparación de las muestras

### 4.6.1. Compactación del polvo

La fase de compactación del polvo es la primera etapa de la fabricación de la pieza verde. Los objetivos de esta etapa son dar forma a la muestra y eliminar la porosidad primaria dentro de la pieza.

En el caso de este estudio, se aplica una presión isostática a la muestra, lo que da lugar a una forma esférica. Si se hubiera deseado una forma cilíndrica, se habría aplicado una presión uniaxial. El esquema general del proceso de compactación isostática se encuentra en la Figura 28.

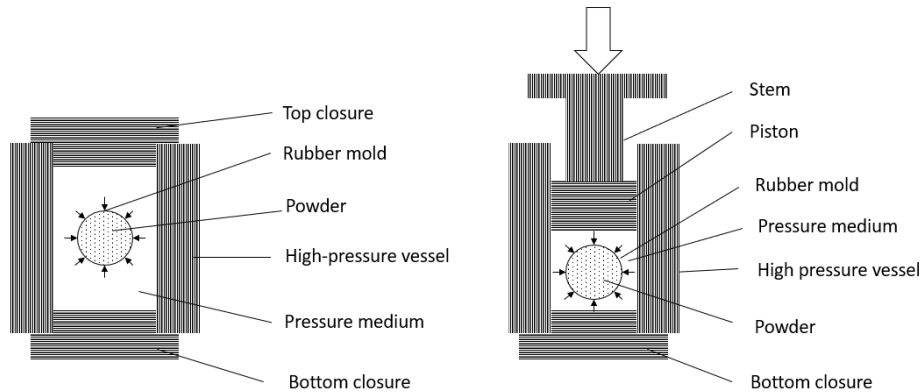


Figura 28. Esquema de la compactación isostática.

Es importante recordar que la calidad de la pieza final depende de este paso de compactación ya que, al aplicar dicha presión, la densidad de nuestra pieza aumenta. En la Figura 29, se presenta un diagrama general que explica el efecto de la compactación en los granos.

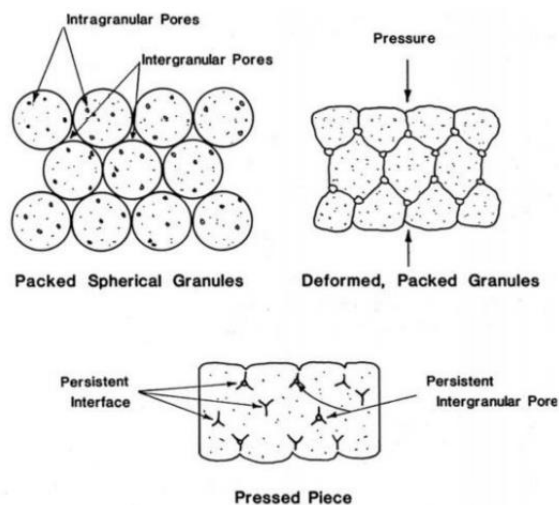


Figura 29. Efecto de compactación sobre los granos del polvo (Horwat, 2020).

El polvo se introduce primero en globos y luego se presiona mediante presión isostática. Este método utiliza un cilindro hermético lleno de agua y lubricante en el que se colocan los polvos. Para aplicar la



presión, el sistema se coloca a continuación en una prensa isostática, como se presenta en la Figura 30. Al aplicar la presión en la extremidad del cilindro, la presión se transmite al líquido y a las muestras con una fuerza de 5 tons.



Figura 30. Prensa isostática.

#### 4.6.2. Corte y embutición

Una vez compactadas, las muestras se cortan para obtener una superficie plana. Para ello se utiliza una máquina de corte MICROMET Evolution equipada (Figura 31) con un disco de diamante. Cada mitad se embutirá y pulirá para estudiar la dureza y la tenacidad, por un lado, y la otra mitad se utilizará para la observación por FESEM y DRX.



Figura 31. Máquina de corte MICROMET Evolution.

Etapas de la embutición:

- 7 minutos de calentamiento
- 7 minutos de enfriamiento

con una presión de 15 N.

#### 4.6.3. Preparación metalográfica

Una vez cortadas y embutidas, las muestras se pulen según los ciclos de pulido indicados en la Tabla 4.

*Tabla 4. Parámetros de pulido.*

#### LAPEADO:

PAÑO ( $\mu\text{m}$ )	TIEMPO (min)	LUBRICANTE	R.P.M.	FUERZA (N)
75	5	Agua	100	10
40	1	Agua	100	10
20	1	Agua	100	10
10	1	Agua	100	10

#### PULIDO:

PAÑO ( $\mu\text{m}$ )	TIEMPO (min)	LUBRICANTE	R.P.M.	FUERZA (N)
6	10	aceite	150	15
3	8	aceite	150	15
1	8	aceite	150	15

### 4.7. Análisis de las propiedades mecánicas

#### 4.7.1. Dureza

La dureza se define como la resistencia de un material a deformarse plásticamente. La deformación plástica se puede entender como un cambio de forma del material que perdura al eliminar el esfuerzo que lo produjo. En este estudio, determinamos la dureza primero utilizando el método de microindentación y luego realizamos la nanoindentación, que permite un estudio más preciso de las propiedades mecánicas de los materiales.

La microdureza se determina mediante un ensayo de dureza Vickers. Para ello, se utiliza un durómetro (Micro Hardness Tester, SHIMADZU). En esta prueba, se realiza una huella en el material por un penetrador de diamante de forma piramidal. (Figura 32) (Cil, 2013)

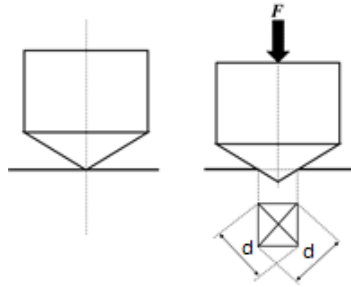


Figura 32. Efecto de la huella en el material por un penetrador de diamante de forma piramidal (Aouadi, 2018).

Esta prueba consiste en aplicar una fuerza de 4.903 N sobre la superficie de la muestra durante aproximadamente 10 segundos. Esta fuerza genera una huella sobre el material con una determinada profundidad y distancia entre los extremos de las diagonales.

La determinación del valor de la dureza de Vickers se obtiene mediante a la Ecuación 5 donde  $P$  es el valor de la carga aplicada (4.903 N) y  $d$  el valor de la diagonal de la huella que deja el penetrador. (Cil, 2013)

$$HV [GPa] = 1.8544 * \frac{P}{d^2} \quad \text{Ecuación 5}$$

#### 4.7.2. Nanoindentación

La técnica de nanoindentación se define como la técnica que permite obtener información acerca de las propiedades mecánicas de los materiales a escala nanométrica. Un nanoindentador es un equipo que determina la dureza de pequeños volúmenes de material mediante el registro y el análisis de las curvas de carga/descarga y la profundidad de ensayo.

Para realizar los ensayos de nanoindentación se utilizó el G200 (Keysight Technology, USA). Se trata de un equipo que cuenta con dos cabezales, uno estándar (XP) capaz de aplicar fuerzas en el rango de mN y otro, denominado Dynamic Contact Module (DCH) capaz de aplicar fuerzas en el rango de  $\mu$ N. Para ello se utiliza un indentador Berkovich, que tiene la ventaja de tener una geometría capaz de mejorar la medición de la dureza y el módulo de Young. Para realizar estas mediciones, es necesario calibrar la punta del indentador sobre un material de referencia. Se trata de sílice, ya que sus propiedades no dependen de la profundidad. Las propiedades mecánicas del material se extraen de las curvas de carga/descarga en función de la máxima profundidad alcanzada. Este ciclo sigue estas etapas para determinar las propiedades mecánicas interesada (módulo de Young y dureza):

- El indentador penetra la muestra hasta alcanzar la profundidad o la carga preestablecida. En este caso, la señal que se detecta es la máxima profundidad alcanzada, que corresponde a 1500  $\mu$ m.
- Generación de deformación plástica mediante la estancia de carga durante unos segundos.
- Recuperación de la deformación elástica como consecuencia de la descarga.

Durante la medición, el penetrador aplica una carga predefinida a la muestra y se desplaza hacia las zonas de interés mediante un mango de movimiento. Al igual que en la microindentación, la muestra se coloca en una mesa motorizada, que a su vez está formada por una mesa antivibratoria para evitar las posibles vibraciones del motor. (Cil, 2013)

#### 4.7.3. Tenacidad a fractura

La tenacidad de un material se define como su capacidad para resistir la propagación de grietas.

La tenacidad se obtiene aplicando una carga con un indentador de diamante lo suficientemente alta como para obtener grietas en la probeta. En el caso de la medición de la tenacidad, el objetivo es obtener una marca de indentación con grietas en las esquinas de esta. Hay dos perfiles de grieta diferentes que emanan de la indentación Vickers: grietas radiales-mediales y grietas Palmqvist. El tipo de grieta depende generalmente de la carga aplicada. Las grietas formadas en las cuatro esquinas de la indentación son grietas radiales-mediales si desarrollan un arco bajo la indentación (Figura 33-a). Por el contrario, si las grietas se encuentran sólo en las cuatro esquinas de la hendidura y no debajo de ella, se trata de grietas Palmqvist (Figura 33-b). (Coric D., 2017)

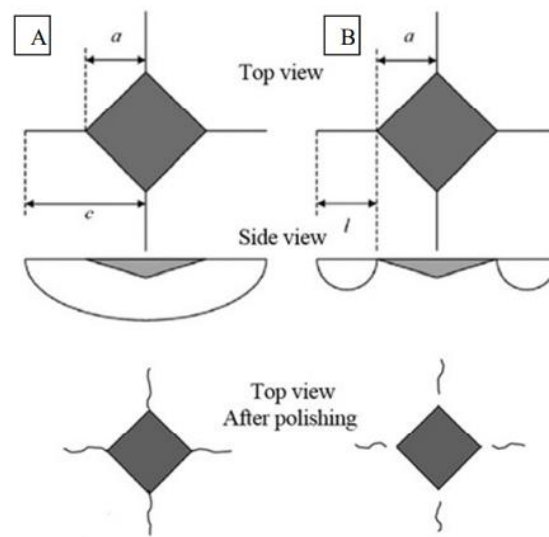


Figura 33. Grietas que emanan de una indentación Vickers, (A) grieta radial-medial, (B) grieta Palmqvist. (Coric D., 2017)

Este método consiste en aplicar una carga de 15 kg con un durómetro (Model HD9-45 Superficial Rockwell & Vickers Optical Hardness Tester, CENTAUR) (Figura 34) y la posterior medición de las grietas generadas que se originan en cada uno de los cuatro vértices de la huella. Se emplea la mínima carga que garantice la aparición de fisuras.



Figura 34. Durómetro (Model HD9-45 Superficial Rockwell & Vickers Optical Hardness Tester, CENITUR) que aplica una carga de 15 kg.

Si la relación  $\frac{c}{a}$  es inferior a 2.5, el material presenta una grieta Palmqvist. En este caso, para calcular la tenacidad a la fractura  $K_{IC}$ , se utiliza la siguiente fórmula propuesta por Niihara (Ecuación 6). (Coric D., 2017)

$$0,0298 \cdot H_V \cdot a^{0,5} \cdot \left(\frac{E}{H_V}\right)^{0,5} \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-1,38} \quad \text{Ecuación 6}$$

En caso contrario, el material presenta una grieta radial-media. La resistencia a la fractura  $K_{IC}$  se calcula con fórmula de Evans (Ecuación 7).

$$0,16 \cdot H_V \cdot a^{0,5} \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-1,5} \quad \text{Ecuación 7}$$

Para ambas fórmulas,  $H_V$  es la dureza de la muestra en MPa,  $E$  el módulo de Young en MPa,  $c$  la longitud de la grieta desde el centro de la indentación hasta la punta de la grieta en  $\mu\text{m}$ , y  $a$  la mitad de la diagonal de la indentación en  $\mu\text{m}$  (Figura 33). Todas las mediciones se realizaron con un microscopio óptico y para tener un valor significativo de la tenacidad a la fractura, las mediciones se realizaron 5 veces para cada muestra.

## V. Resultados

### 5.1. Material de partida

En este trabajo se van a estudiar dos composiciones distintas del composite circón-circona:

- 90 %vol. circón - 10 %vol. circona
- 80 %vol. circón - 20 %vol. circona

Para preparar estas composiciones se han empleado dos materiales de partida:

- Circón (Zircobit®, Industrie Bitossi S.p.A.Italia) y circona estabilizada con un 3 mol% de  $Y_2O_3$  (TZ3YSE, Tosoh, Japón).
- Circón (Zircobit®, Industrie Bitossi S.p.A.Italia) dopado con cloruro de circonilo ( $Cl_2OZr$ ).

En la Figura 35, se muestra un esquema de los materiales empleados:

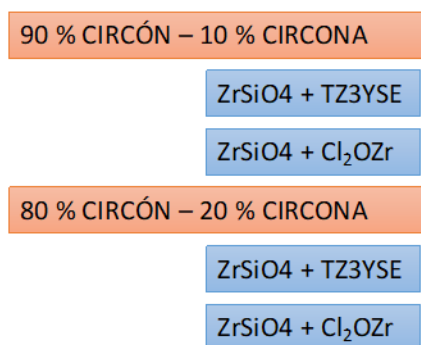


Figura 35. Materiales empleados por la fabricación de los composites.

El proceso de preparación de estos dos polvos es similar. Consiste en un proceso sol-gel seguido de liofilización.

#### ❖ Proceso sol-gel:

El nombre sol-gel es una contracción de los términos "solución-gel". Este método permite fabricar materiales de diferentes formas y tamaños utilizando soluciones precursoras y bajas temperaturas. Conduce a la formación de una suspensión coloidal (sol) con un tamaño de partícula entre 1 y 1000 nm y a la posterior gelificación del sistema para formar una red continua en una fase líquida (gel).

Este proceso tiene varias ventajas:

- Una buena homogeneidad química del producto asegurada por la mezcla íntima de los diferentes componentes, pero también por el paso por el sol;
- Una gran pureza gracias a la posibilidad de evitar la etapa de molienda común a un gran número de procesos tradicionales;
- Una temperatura de reacción más baja;
- La facilidad para conseguir polvos ultrafinos (tamaños inferiores a 10 nm);

- La posibilidad de preparar nuevos compuestos.

Una vez formada la red continua, se seca para obtener un material sólido en forma de polvo. Según el producto final deseado (polvo, recubrimientos, estructuras porosas o densas) el proceso varía.

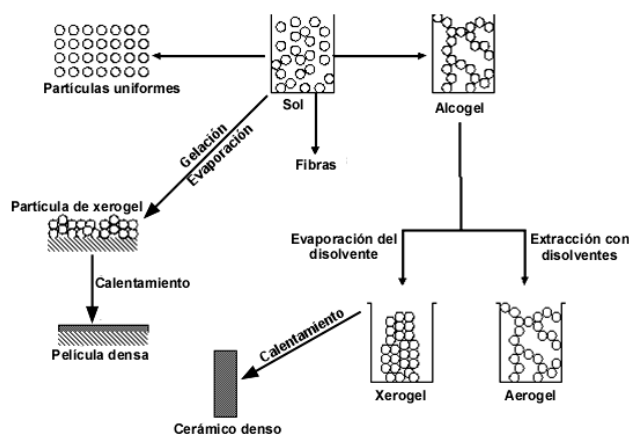


Figura 36. Etapas del proceso sol-gel. (Surichiqui, 2013)

El proceso de síntesis vía sol-gel (Figura 36) se puede dividir en varias etapas fundamentales que son:

**Formación del gel:** en esta fase, los precursores se disuelven en agua o alcohol y se hidrolizan. En condiciones controladas de pH, temperatura y agitación, las soluciones se mezclan con los precursores para evitar la aparición de heterogeneidades químicas como fases no deseadas. Se forma entonces una suspensión coloidal de partículas en el líquido (sol).

**Gelificación:** es la fase de condensación o de polimerización de los precursores. Las partículas en suspensión se agregan para formar una red de partículas que da lugar a un gel. Se produce un aumento de la viscosidad de la mezcla y la aparición de un sólido elástico. Al final de esta etapa, la mezcla es una red tridimensional de partículas con poros llenos de disolvente.

**Envejecimiento:** esta etapa permite la reorganización de la estructura por disolución y re-precipitación, resultando en un producto cristalino o amorfo. El tiempo de esta etapa depende de la reactividad de los precursores. En efecto, cuanto más bajas sea la reactividad entre los precursores, más larga será esta etapa.

#### ❖ **Liofilización:**

La liofilización es la eliminación del agua de un producto líquido, pastoso o sólido, mediante la congelación y posterior evaporación al vacío del hielo sin fundirlo. El principio básico es que cuando el agua se calienta hasta el estado sólido a muy baja presión, el agua se sublima, es decir, pasa directamente de sólido a gas. El vapor de agua (o de cualquier otro disolvente) sale del producto y se captura por congelación con un condensador, o trampa de frío. Esta técnica permite mantener el volumen, el aspecto y las propiedades del producto tratado.

Hay tres fases principales en un ciclo de liofilización (Figura 37): (Michèle Marin, 2000)

- La congelación, en la que los productos se enfrían a temperaturas comprendidas entre  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; el agua se transforma entonces en hielo.
- El secado primario, al vacío, que consiste en sublimar el hielo libre (intersticial), por lo tanto, sin efecto de ebullición (sin agua en la fase líquida).
- El secado secundario, que permite extraer las moléculas de agua atrapadas en la superficie de los productos secos por desorción.

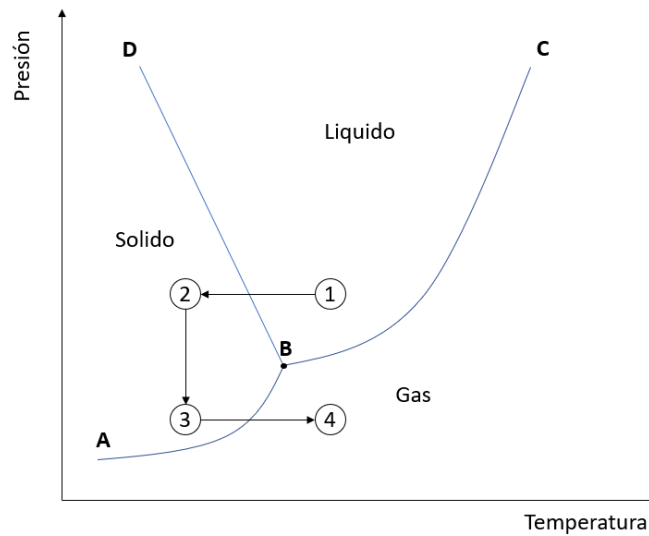


Figura 37. Esquema del proceso de liofilización: (1) disolución a temperatura ambiente. (2) disolución congelada. (3) sólido obtenido conectado al liofilizador operando a presión por debajo de la atmosférica. (4) disolvente en fase gaseosa. (3) → (4) sublimación.

Al final del ciclo, el producto sólo contiene entre un 1 % y un 5 % en volumen de agua, lo que es extremadamente bajo.

#### 5.1.1. $\text{ZrSiO}_4 - \text{TZ3YSE}$

Para la obtención de este composite se emplean los materiales de partida:

- Circón,  $\text{ZrSiO}_4$  de la casa comercial Zircobit®, Industrie Bitossi S.p.A. Italia.
- Circona estabilizada con un 3 mol % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , TZ3YSE, de la casa comercial Tosoh, Japón.

La preparación de estos composites tiene las etapas presentadas en la Figura 38.



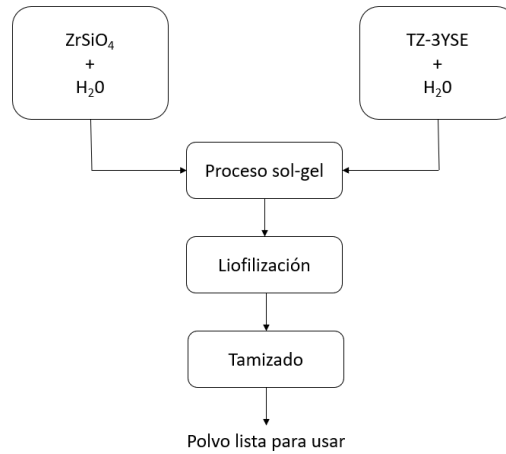


Figura 38. Etapas de la preparación de los composites  $ZrSiO_4$  - TZ3YSE.

Al fin del proceso, el polvo ya es el composite de circón y circona. El composite  $ZrSiO_4$ /TZ3YSE fue preparado con proporciones de 80-20 %vol. y 90-10 %vol. de circón y circona, respectivamente.

A lo largo de este documento, cuando se mencione este polvo, se hará referencia a él como:

- 90 % ZB + 10 % ZE
- 80 % ZB + 20 % ZE

#### 5.1.2. $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$

En este caso, en vez de emplear circona estabilizada con un 3 mol % de  $Y_2O_3$ , se emplea un precursor de la circona, como es el  $Cl_2OZr$ . El circon,  $ZrSiO_4$  es de la casa comercial Zircobit®, Industrie Bitossi S.p.A.Italia.

La preparación de este polvo tiene las etapas presentadas en la Figura 39.

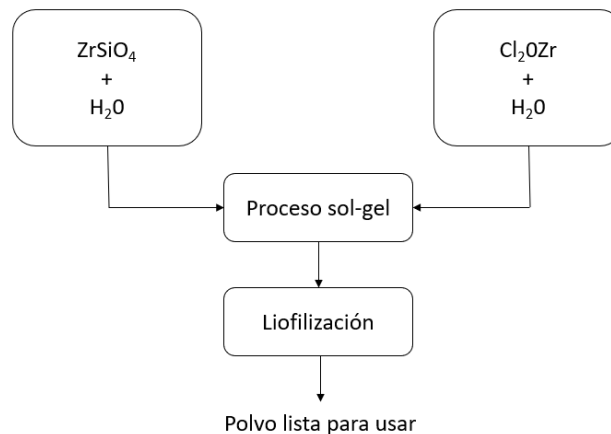


Figura 39. Etapas de la preparación del polvo  $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$ .

El composite  $ZrO_2/ZrSiO_4$  fue preparado con proporciones de 80-20 %vol. y 90-10 %vol. de circona-circon, respectivamente.

A lo largo de este documento, cuando se mencione este polvo, se hará referencia a él como:

- 90 % ZB + 10 % ZCI
- 80 % ZB + 20 % ZCI

## 5.2. Distribución del tamaño de partida

Los resultados de distribución de tamaño se pueden encontrar en la Tabla 5.

Tabla 5. Valores extraídos de la distribución del tamaño de partícula.

Composición	100%ZB	90%ZB + 10%ZCI	80%ZB + 20%ZCI	90%ZB + 10%ZE	80%ZB + 20%ZE
$[d_{10}; d_{90}] (\mu m)$	[0.6; 3]	[1; 62]	[1; 62]	[0.8; 56]	[1; 62]
$d(50\%) (\mu m)$	1.28	23	22	12	19

Utilizando el equipo de difracción láser, *Malvern Panalytical Mastersizer 2000*, es posible estimar la distribución del tamaño de las partículas de los polvos. Las mediciones se realizaron con cada uno de los dos polvos estudiados y con cada una de las cantidades de mezcla. A partir de las distribuciones normales de cada material, obtenemos el tamaño medio de los aglomerados,  $d(50\%)$ , y los tamaños de las partículas que constituyen el 10 % y el 90 % de los datos experimentales. Todas estas informaciones se pueden encontrar en las Figura 4140, Figura 4241 y Figura 42 y en las Tabla 6, Tabla 7 y Tabla 8 que corresponden a las informaciones de cada uno de los polvos.

En general, puede decirse que la adición de circona estabilizada con itria y cloruro de circonilo tiene el efecto de aumentar la distribución del tamaño de las partículas. Sin embargo, se observa que la circona estabilizada con itria da a la mezcla un tamaño medio de partícula inferior al del polvo dopado con cloruro.

### ➤ Circón puro

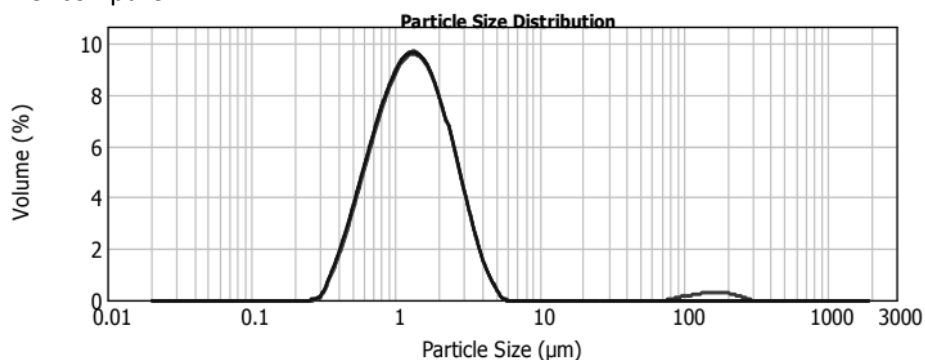


Figura 40. Distribución del tamaño de partículas del circon puro.

Tabla 6. Valores extraídos de la distribución del tamaño de partícula del zircón puro.

<b>Zircón</b>	
<b>d<sub>10</sub> (μm)</b>	0.585
<b>d<sub>50</sub> (μm)</b>	1.280
<b>d<sub>90</sub> (μm)</b>	2.704
<b>A<sub>sup</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	5.57

➤ ZrSiO<sub>4</sub> – Cl<sub>2</sub>OZr

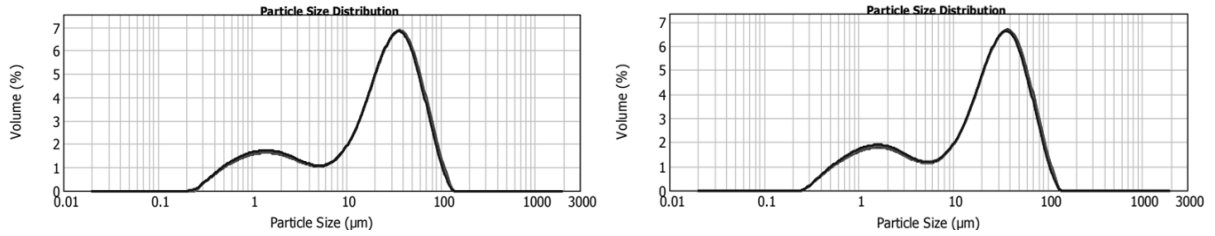


Figura 41. Distribución del tamaño de partículas: 80-20 % de circón-circona (a la izquierda) y 90-10% de circón-circona (a la derecha).

Tabla 7. Valores extraídos de la distribución del tamaño de partícula.

	<b>80% ZB + 20% ZrO<sub>2</sub></b>	<b>90% ZB + 10% ZrO<sub>2</sub></b>
<b>d<sub>10</sub> (μm)</b>	1.115	1.165
<b>d<sub>50</sub> (μm)</b>	23.086	22.455
<b>d<sub>90</sub> (μm)</b>	61.774	61.876
<b>A<sub>sup</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	1.621	1.573

➤ ZrSiO<sub>4</sub> – TZ3YSE

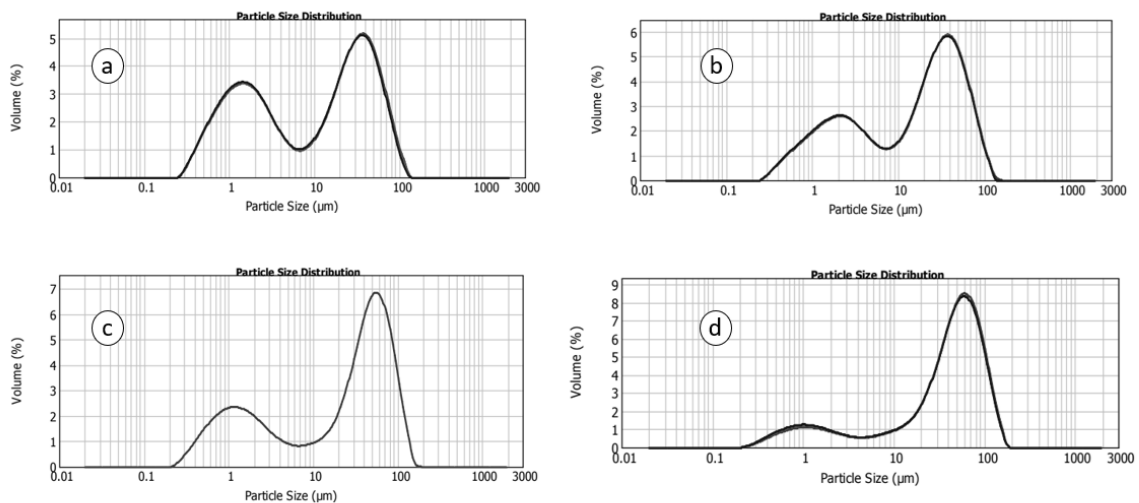


Figura 42. Distribución del tamaño de partículas: 90-10 % de circón-circona (a), 80-20% de circón-circona (b), 20-80% de circón-circona (c) y 10-90% de circón-circona (d).

Tabla 8. Valores extraídos de la distribución del tamaño de partícula.

	90%B + 10%Z	80%B + 20%Z	20%B + 80%Z	10%B+90%Z
<b>d<sub>10</sub> (μm)</b>	0.790	1.077	0.849	1.427
<b>d<sub>50</sub> (μm)</b>	12.068	18.923	30.915	43.977
<b>d<sub>90</sub> (μm)</b>	56.067	61.777	84.974	98.074
<b>A<sub>sup</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	2.531	1.814	2.071	1.220

### 5.3. Propiedades dieléctricas

Antes de cualquier proceso de sinterización por microondas, es necesario realizar primero un estudio sobre las propiedades dieléctricas y el factor de pérdida del material para determinar si absorberá o no las microondas y, las transformara o no en calor, es decir si podrá ser sinterizado. (R.Guillen, 2019)

Para ello, se realizó un estudio previo en un horno de microondas capaz de determinar la constante dieléctrica del material, así como el factor de pérdida. Estos dos valores se determinan en función de la temperatura y durante todo el proceso de calentamiento y enfriamiento.

El proceso consiste en analizar una muestra de 15 mm de altura introducida en el centro de la cavidad circular del horno de microondas. A continuación, se calienta con una distribución homogénea de campos eléctricos y una velocidad de 15 °C/min. A lo largo del proceso, la temperatura se mide con un pirómetro. Cuando la constante dieléctrica se estabiliza, se puede determinar el potencial máximo de absorción del material.

En el caso de los materiales absorbentes, la constante dieléctrica debería aumentar con la temperatura, ya que, a medida que el material se calienta, absorbe más energía. Además, a medida que el material se calienta, el factor de pérdida aumenta debido a la reorientación del campo eléctrico y, por tanto, de los dipolos.

La evolución de los dos parámetros de una muestra de 80 %vol. de circón y 20 %vol. de circonita se puede ver en la Figura 43.

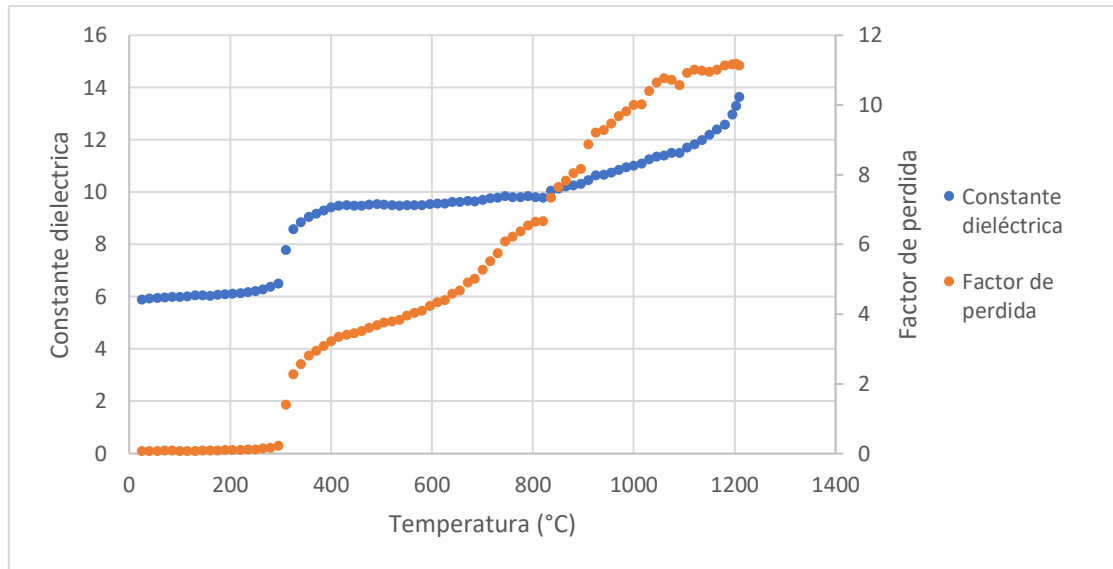


Figura 43. Evolución de la constante dieléctrica y del factor de pérdida en función de la temperatura.

La Figura 43, muestra que ambos parámetros aumentan con la temperatura. Esto significa que es un material absorbente. Se observa un pequeño aumento de ambos parámetros a bajas temperaturas. Esto se debe a que, a esta temperatura, el agua de la muestra se evapora y, por tanto, es responsable de un aumento del factor de pérdida. Alrededor de 300 °C, las propiedades del material aumentan considerablemente y a ello le sigue una estabilización de la constante dieléctrica. Esto significa que la muestra absorbe la misma energía. Por último, alrededor de 800 °C, tanto el factor de pérdida como la constante eléctrica aumentan hasta alcanzar un valor máximo a 1200 °C.

También si queremos que saber si el material puede estar sinterizado por microondas, se debe estudiar la profundidad de penetración que da una estimación del tamaño adecuado del material que se puede procesar, que se puede calcular como:

$$D_p = \frac{c}{2\pi f \sqrt{2\varepsilon_r' \left( \sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}\right)^2} - 1 \right)}} \quad \text{Ecuación 8 (Beatriz García-Baños, 2020)}$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz en el espacio libre,  $f$  es la frecuencia,  $\varepsilon_r'$  la constante dieléctrica y  $\varepsilon_r''$  el factor de pérdida. Entonces, la profundidad de penetración se puede representar en función de la temperatura.

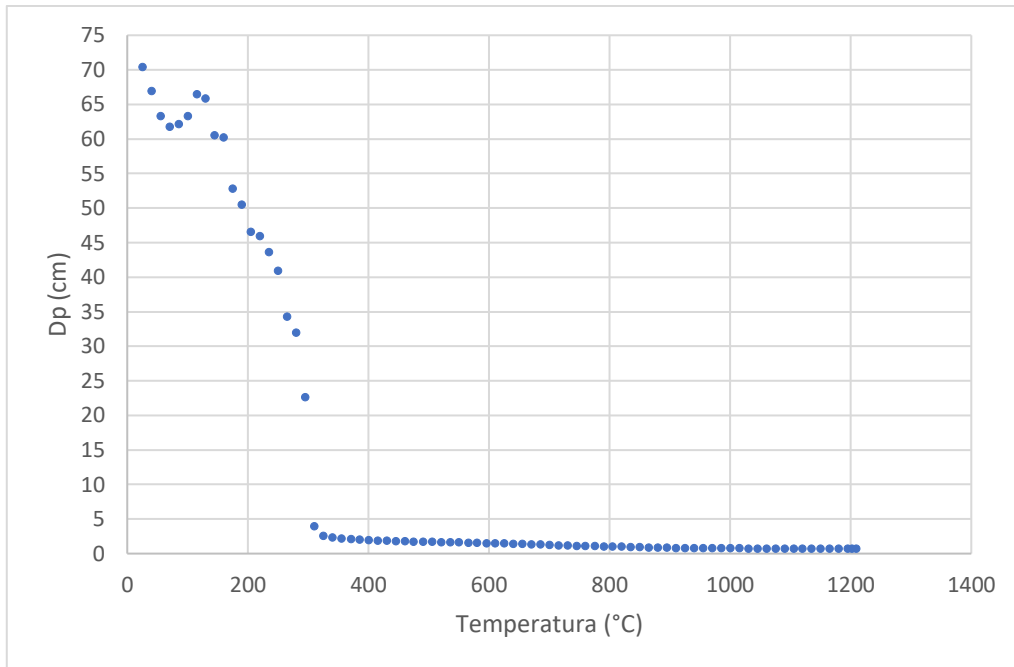


Figura 44. Evolución de la profundidad de penetración en función de la temperatura.

Se observa en la Figura 44, que la profundidad de penetración disminuye a lo largo del proceso de calentamiento. Esta disminución es más pronunciada al principio del calentamiento, hasta unos 300 °C. En efecto, la profundidad de penetración se estabiliza cuando se estabiliza la constante dieléctrica. El valor mínimo de penetración es igual a 0.66 cm. Esto significa que en todos los casos las microondas son capaces de penetrar en la muestra hasta su centro.

## 5.4. Sinterización

### 5.4.1. Sinterización convencional

La sinterización convencional de la cerámica se realizó en un horno eléctrico (Carbolite Cero 30-3000). La velocidad de calentamiento utilizada fue de 10 °C/min durante 2 horas en condiciones atmosféricas. La Figura 45 muestra el horno utilizado.



Figura 45. Horno eléctrico convencional (Carbolite Cero 30-3000).

Las diferentes muestras sintetizadas por este método para cada composite se enumeran en la Tabla 9. En esta tabla, se muestra la nomenclatura seguida para las muestras sinterizadas.

Tabla 9. Descripción de las condiciones de sinterización convencional de las cerámicas  $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$  y  $ZrSiO_4 - TZ3YSE$ .

<b>ZrSiO<sub>4</sub> – Cl<sub>2</sub>OZr</b>					
<b>Material</b>	<b>Sinterización</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Estancia (min)</b>	<b>Velocidad (°C/min)</b>	<b>Nomenclatura</b>
100% ZrSiO <sub>4</sub>	Convencional	1500	120	10	100ZB-CS-1500-2h
90%ZrSiO <sub>4</sub> – 10%ZrO <sub>2</sub>		1500	120	10	90ZB10ZCl-CS-1500-2h
80%ZrSiO <sub>4</sub> – 20%ZrO <sub>2</sub>		1500	120	10	80ZB20ZCl-CS-1500-2h
<b>ZrSiO<sub>4</sub> – TZ3YSE</b>					
90%ZrSiO <sub>4</sub> – 10%ZrO <sub>2</sub>	Convencional	1500	120	10	90ZB10ZE-CS-1500-2h
90%ZrSiO <sub>4</sub> – 10%ZrO <sub>2</sub>		1550	120	10	90ZB10ZE-CS-1550-2h
80%ZrSiO <sub>4</sub> – 20%ZrO <sub>2</sub>		1500	120	10	80ZB20ZE-CS-1500-2h
80%ZrSiO <sub>4</sub> – 20%ZrO <sub>2</sub>		1550	120	10	80ZB20ZE-CS-1550-2h

#### 5.4.2. Sinterización por SPS

Para este estudio, se utilizó el equipo SPS: FCT Systeme GMBH, modelo HPD 25 (Figura 46) para realizar la sinterización SPS de las cerámicas. El Tabla 10Tabla 1 muestra los datos técnicos de los equipos SPS utilizados.



Figura 46. Equipo SPS: FCT Systeme GMBH, modelo HPD 25.

Tabla 10. Datos técnicos del equipo de SPS HPD 25. (Tomás, 2010)

<b>Fuerza</b>	5...220	kN
<b>Recorrido del pistón</b>	0...200	mm
<b>Velocidad del pistón</b>	0...4	mm/s
<b>Diámetro de los moldes de grafito</b>	20, 40, 80	mm
<b>Temperatura de trabajo</b>	RT...2	°C
<b>Temperatura máxima</b>	2400	°C
<b>Velocidad de calentamiento</b>	5...600	°C/min
<b>Vacío final en el horno frío</b>	$5 \times 10^{-2}$	mbar
<b>Presión de trabajo nominal</b>	0-1100	mbar
<b>Max. voltaje de salida</b>	10	V
<b>Máxima corriente</b>	10000	A
<b>Duración del pulso</b>	1...1000	ms
<b>Duración de pausas</b>	0...1000	ms
<b>Número de pulsos</b>	1...1000	-
<b>Pausa extra</b>	0...1000	ms

Las diferentes muestras sintetizadas por este método para cada composite se enumeran en la Tabla 11. En esta tabla, se muestra la nomenclatura seguida para las muestras sinterizadas.



Tabla 11. Descripción de las condiciones de sinterización SPS de las cerámicas  $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$  y  $ZrSiO_4 - TZ3YSE$ .

<b>ZrSiO<sub>4</sub> – Cl<sub>2</sub>OZr</b>					
Material	Sinterización	Temperatura (°C)	Estancia (min)	Velocidad (°C/min)	Nomenclatura
90%ZrSiO <sub>4</sub> – 10%ZrO <sub>2</sub>	SPS	1400	5	10	90ZB10ZCI-SPS-1400-5min
80%ZrSiO <sub>4</sub> – 20%ZrO <sub>2</sub>		1400	5	10	80ZB20ZCI-SPS-1400-5min
<b>ZrSiO<sub>4</sub> – TZ3YSE</b>					
90%ZrSiO <sub>4</sub> – 10%ZrO <sub>2</sub>	SPS	1300	5	10	90ZB10ZE-SPS-1300-5min
90%ZrSiO <sub>4</sub> – 10%ZrO <sub>2</sub>		1400	5	10	90ZB10ZE-SPS-1400-5min
80%ZrSiO <sub>4</sub> – 20%ZrO <sub>2</sub>		1300	5	10	80ZB20ZE-SPS-1300-5min
80%ZrSiO <sub>4</sub> – 20%ZrO <sub>2</sub>		1400	5	10	80ZB20ZE-SPS-1400-5min

#### 5.4.3. Sinterización por microondas

La sinterización por microondas se realiza con un horno de microondas. En este estudio, utilizamos un horno desarrollado por ITACA-UPV (Instituto de Aplicaciones de las Tecnologías de la Información y de las Comunicaciones Avanzadas de la Universidad Politécnica de Valencia) en conjunto con el ITM-UPV. La Figura 47 muestra una imagen anotada con todos los componentes del horno microondas utilizado.



Figura 47. Microondas fabricado y diseñado por ITACA e ITM.

Se trata de un horno microondas que utiliza una frecuencia de 2.45 GHz con concavidad circular monomodo. Los parámetros de sinterización se controlan mediante un ordenador y un pirómetro conectado directamente al horno. La cuidad situada en la parte superior izquierda del horno permite añadir la muestra mediante un tubo de cuarzo en cuyo interior se coloca una plataforma de alúmina

para recibir la muestra de composite. La ventaja de utilizar un tubo de cuarzo es que es un material completamente transparente a las microondas, lo que significa que no será responsable de ninguna reacción durante la sinterización. Sobre la cavidad se añade un pirómetro que, mediante una abertura directa sobre la muestra, permite medir la temperatura de la misma en todo momento.

Para que este pirómetro sea funcional, debe ser calibrado. Para ello, se realizaron mediciones previas en cada una de las muestras para determinar su emisividad a diferentes temperaturas de trabajo. El sistema de calibración funciona de la manera siguiente: un trozo del material se coloca en un horno convencional Thermolyne con una apertura que permite fijar el pirómetro encima fijando el material (Figura 47). Cuando se alcanza la temperatura deseada, se modifica la emisividad en el pirómetro para que la temperatura del pirómetro se corresponda con la temperatura real. La temperatura viene dada por el horno. Haciendo esto para varias temperaturas, es posible obtener la emisividad y la transmitancia del material para un rango de temperaturas. Por supuesto, para que la precisión sea mayor, esta demarcación debe hacerse para cada pirómetro. Un esquema de la calibración y de la posición de la muestra se puede encontrar en la Figura 48.

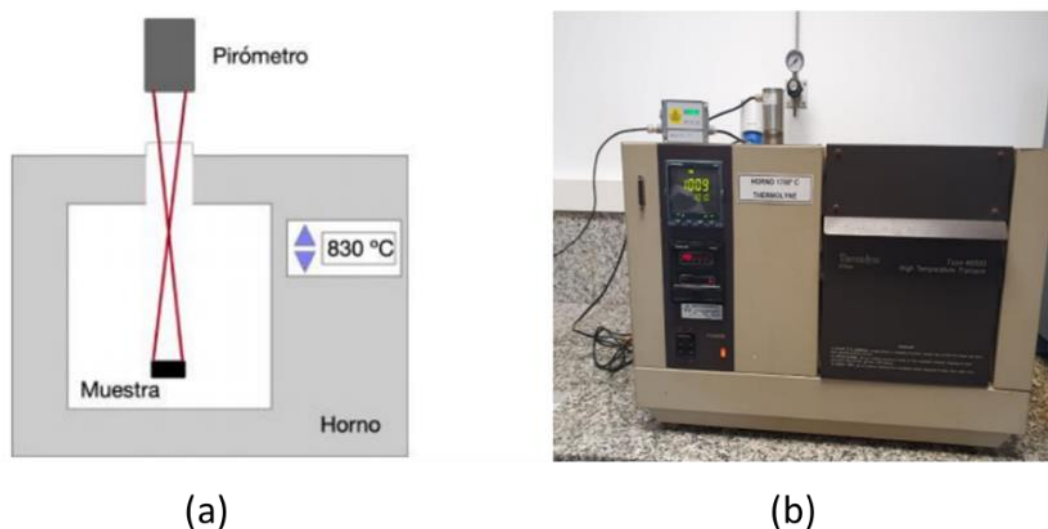


Figura 48. Esquema del sistema de calibración del pirómetro (a) y horno Thermolyne que se utiliza (b). (Benavente Martinez, 2016).

Una vez obtenida la emisividad, el último paso antes de utilizar el pirómetro es colocarlo correctamente en el horno microondas. El pirómetro debe apuntar correctamente a la muestra en la cavidad. Para ello, dos láseres situados a ambos lados del cabezal del pirómetro permiten fijar la posición correcta. Después de esto, se puede introducir en el ordenador, los parámetros de emisividad de las muestras a la temperatura de sinterización deseada.

Las diferentes muestras sintetizadas por este método para cada polvo se enumeran en la siguiente tabla. Solo se trata de muestras de polvo con circona creada a partir del cloruro de circonilo que se denominara ZCl.

Tabla 12. Descripción de las condiciones de sinterización por microondas a las que van a ser sometidas las cerámicas  $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$  a estudiar en este informe.

ZrSiO <sub>4</sub> – Cl <sub>2</sub> OZr					
Material	Sinterización	Temperaturas (°C)	Estancia (min)	Velocidad (°C/min)	Nomenclatura
100% ZrSiO <sub>4</sub>		1200	10	100	100ZB-MW-1200-10min
90%ZrSiO <sub>4</sub> – 10%ZrO <sub>2</sub>		1200	10	100	90ZB10ZCl-MW-1200-10min
80%ZrSiO <sub>4</sub> – 20%ZrO <sub>2</sub>	Microondas	1200	10	100	80ZB20ZCl-MW-1200-10min
80%ZrSiO <sub>4</sub> – 20%ZrO <sub>2</sub>		1300	10	100	80ZB20ZCl-MW-1300-10min

### 5.5. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica que permite identificar las fases presentes en los materiales estudiados. Es una técnica que también permite estudiar la composición y la disposición atómica. Los difractogramas de los composites  $ZrSiO_4 - TZ3YSE$  y  $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$  están disponibles en la Figura 49 y la Figura 50. Para analizar estos difractogramas, hay que extraer los picos de intensidad y compararlos con los datos disponibles en la literatura. Para ello, se utiliza la base de datos de la biblioteca del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) del programa Diffrac.Eva. Los picos pertenecientes a la fase monoclinica (m-ZrO<sub>2</sub>) son 24,1°, 28,2°, 31,5° y 34,1°, para la tetragonal (t-ZrO<sub>2</sub>) son 30,2°, 34,6°, 35,2°, 50,7°, 59,5°, 60,3° y 62,9° y para la cúbica (c-ZrO<sub>2</sub>) son 30,1°, 35°, 50,3° y 60°. Mientras que los picos que corresponden a la fase  $ZrSiO_4$  son 20°, 27°, 34°, 35.8°, 38.5°, 40.7°, 43.9°, 47.5°, 52.2°, 53.5° y 55.5° (Gutiérrez, D., Rodríguez, R.M, Arellano, L., 2010),

(<http://www.ehu.eus/imacris/PIE05/web/ejemplos/ejemA.htm>. Acceso junio 2021).

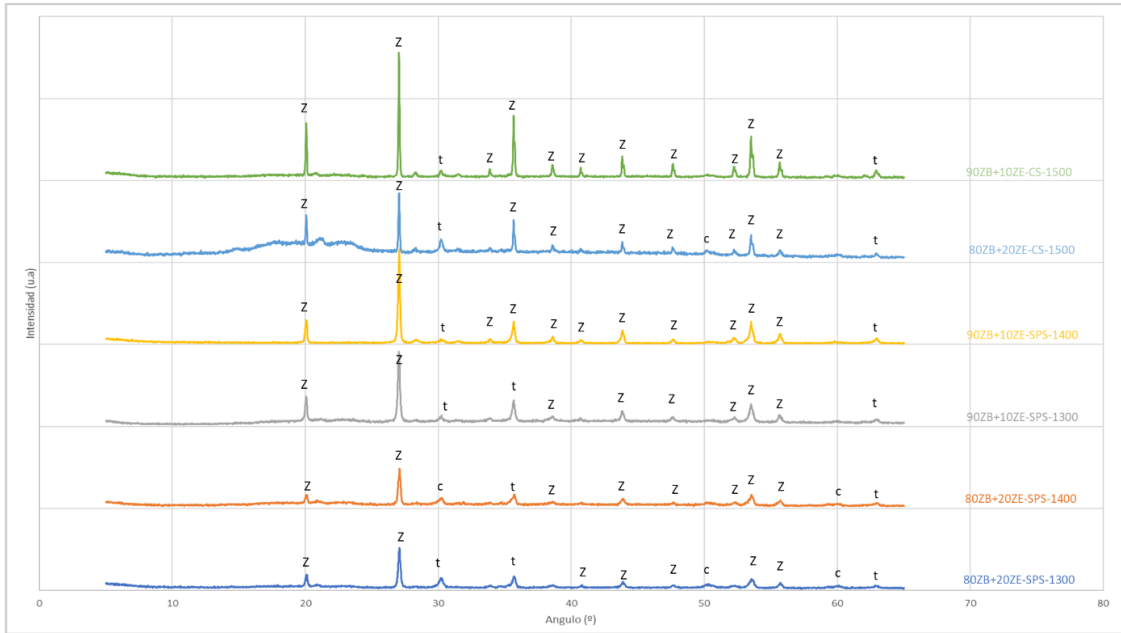


Figura 49. Difractogramas de los materiales  $ZrSiO_4 - TZ3YSE$  sinterizados a diferentes temperaturas, métodos y composiciones. Se representan las fases de: cúbica de la circona (c), tetragonal de la circona (t), monoclinica de la circona (m) y  $ZrSiO_4$  (Z).

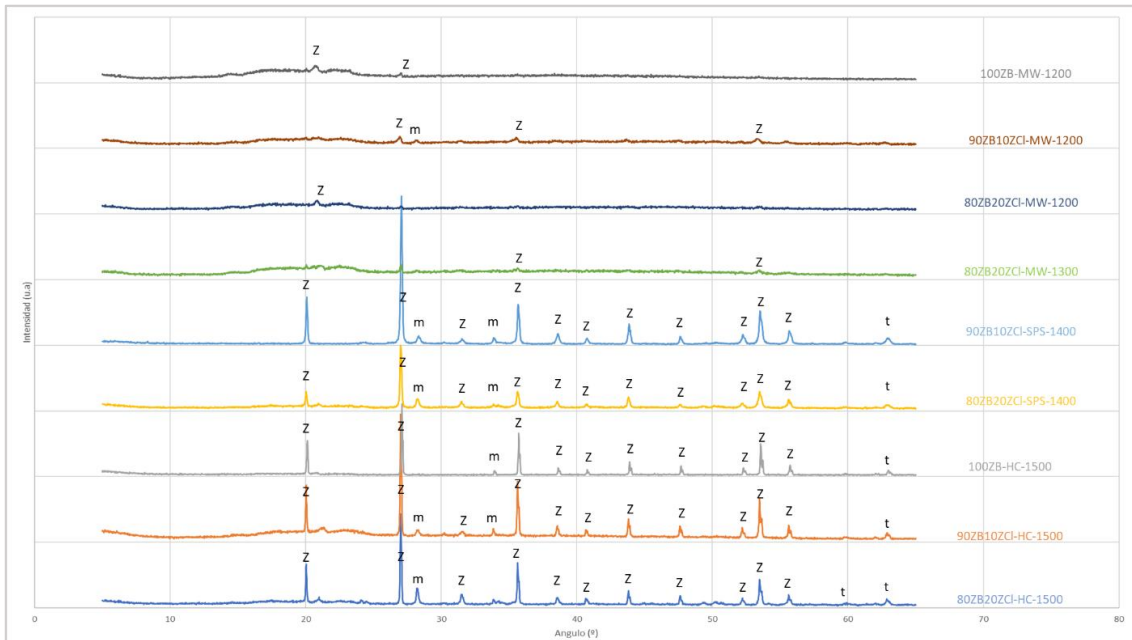


Figura 50. Difractogramas de los materiales  $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$  sinterizados a diferentes temperaturas, métodos y composiciones. Se representan las fases de: cúbica de la circona (c), tetragonal de la circona (t), monoclinica de la circona (m) y  $ZrSiO_4$  (Z).

En el caso del composite  $ZrSiO_4 - TZ3YSE$ , existe una extrema similitud en la estructura del compuesto entre cada tipo de sinterización. No hay una diferencia obvia en la estructura, pero la formación de dos compuestos diferentes es clara. De hecho, muchos picos se refieren al circón puro y otros a la circona.

En el caso del composite  $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$ , tanto el método de sinterización convencional como el de SPS dan lugar a compuestos con composiciones similares. Al igual que en el caso de los composites  $ZrSiO_4 - TZ3YSE$ , se pueden distinguir dos composiciones diferentes: circón y circona.

## 5.6. Densidad de las muestras

Como se ha explicado en el apartado anterior, la densidad se midió mediante el método de Arquímedes. Los resultados de densidades de los sinterizados de  $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$  se muestran, en la Tabla 13. Los resultados de densidades de los sinterizados de  $ZrSiO_4 - TZ3YSE$  se muestran en la Tabla 14. También se pueden encontrar los valores del porcentaje de porosidad en cada una de las muestras.

### 5.6.1. $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$

El método de sinterización SPS parece ser el más adecuado para obtener un material con una densidad cercana o incluso muy próxima a la teórica. La aplicación de una fuerza de compresión durante la sinterización lo explica. Permite la densificación del material.

En segundo lugar, se observa que el método de sinterización por microondas es el menos adecuado desde el punto de vista de la densidad. De hecho, el porcentaje de porosidad es el más alto en comparación con los otros métodos de sinterización. Como se ha explicado en las secciones teóricas, durante la sinterización por microondas, el material se calienta desde el centro hacia la periferia. Durante este calentamiento, se crearon muchas porosidades, que son visibles en las imágenes FE-SEM (a continuación). Esto explica el alto porcentaje de porosidad.

Por último, la adición de circona al composite también da lugar a una mayor densidad. El tamaño de grano de la circona es generalmente más pequeño que el del circón, y esto se reflejará en las imágenes de la FE-SEM. Los granos de circona pueden entonces rellenar los huecos que los granos de circón más grandes no son capaces de hacer.

Tabla 13. Valores de densidad de los composites  $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$ .

Sinterización convencional	Densidad (%)	Porosidad (%)
100ZB-CS-1500-2h	96.2	3.8
80ZB20ZCl-CS-1500-2h	100	0
90ZB10ZCl-CS-1500-2h	100	0
<b>Sinterización por microondas</b>		
100ZB-MW-1200-10min	80.0	20.0
80ZB20ZCl-MW-1300-10min	90.2	9.8
80ZB20ZCl-MW-1200-10min	98.6	1.4
90ZB10ZCl-MW-1200-10min	92.3	7.7
<b>Sinterización por SPS</b>		
80ZB20ZCl-SPS-1400-5min	100	0
90ZB10ZCl-SPS-1400-5min	100	0

### 5.6.2. $ZrSiO_4 - TZ3YSE$

Para este tipo de composite, los valores de densidad son muy cercanos al teórico y, en consecuencia, las porosidades no están muy presentes. También se observan mejores resultados en el caso de la sinterización SPS que, como antes, se debe a la aplicación de una fuerza de compresión durante la sinterización que permite la densificación del material. La influencia de la temperatura de sinterización no parece desempeñar un papel importante, ya que los valores se mantienen muy próximos.

Tabla 14. Valores de densidad de los composites  $ZrSiO_4 - TZ3YSE$ .

Sinterización convencional	Densidad (%)	Porosidad (%)
80ZB20ZE-CS-1500-2h	97.2	2.8
80ZB20ZE-CS-1550-2h	97.7	2.3
90ZB10ZE-CS-1500-2h	96.4	3.6
90ZB10ZE-CS-1550-2h	96.1	3.8
Sinterización por SPS		
80ZB20ZE-SPS-1300-5min	98.8	1.2
80ZB20ZE-SPS-1400-5min	100	0
90ZB10ZE-SPS-1300-5min	100	0
90ZB10ZE-SPS-1400-5min	100	0

En general, se observa que el composite con circona estabilizada con itria tiene un porcentaje de porosidad menor que el composite con circona obtenida mediante la ruta de cloruro. Esto se debe a que, durante la sinterización de la pieza en verde con cloruro, el calentamiento no es homogéneo y, por tanto, no permite una densificación óptima.

### 5.7. Microestructura

En la Figura 51 y Figura 52 se observan las imágenes de FE-SEM de los composites de  $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$  y  $ZrSiO_4 - TZ3YSE$  por cada tipo de sinterización y por cada temperatura de sinterización. Para analizar las muestras por FE-SEM es necesario preparar las muestras mediante la etapa de pulido y ataque térmico. Las muestras de SPS y microondas se observará la superficie de fractura, ya que es imposible realizarle un ataque térmico debido al proceso rápido no-convencional de sinterización.

En el caso del composite  $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$ , el método de sinterización convencional parece dar al material una mayor porosidad que los otros métodos de sinterización. De hecho, las porosidades pueden distinguirse claramente en ambas imágenes convencionales. Por otro lado, el método de sinterización SPS proporciona una estructura más homogénea, especialmente en el caso de una composición de 90% de circón y 10% de circona.

En el caso de las muestras sinterizadas en horno convencional es posible analizar el tamaño de los granos. En efecto, la preparación de estas muestras consiste en la fracturación, el pulido y el ataque térmico. De este modo, podemos ver correctamente las diferentes composiciones del material. En el

caso de las muestras de SPS y microondas, el ataque térmico no es posible ya que cambiaría la microestructura del composite.

Es posible ver en las imágenes convencionales las dos composiciones presentes. De hecho, se pueden distinguir los granos grandes y los más pequeños. Estos dos tipos de granos corresponden respectivamente al circon y a la fase de circon. Además, analizando el tamaño de los granos (Tabla 15. Tamaño de grano promedio de las muestras ), se observa que no hay grandes diferencias de tamaño entre las dos composiciones.

Tabla 15. Tamaño de grano promedio de las muestras  $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$ .

Composición	Tamaño de partícula de circon (nm)	Tamaño de partícula de circon (nm)
90%BZ + 10%BZl - CS - 1500°C/2H	1.80 ± 0.51	0.71 ± 0.22
80%BZ + 20%BZl - CS - 1500°C/2H	1.84 ± 0.53	0.69 ± 0.31

Además, se puede observar diferencias del punto de vista de la cohesión de los granos. De hecho, se puede ver granos homogéneos y bien asentados en los casos de las muestras de SPS y de convencional. Sin embargo, el análisis de la fractura de las muestras de microondas, especialmente en el caso de una sinterización a 1300 °C, muestra el desprendimiento de granos enteros en lugar de una fractura de estos granos. Este comportamiento es una consecuencia directa de una mala cohesión de los granos.

Por último, en el caso de las muestras SPS, se observan dos microestructuras completamente diferentes entre las dos composiciones. En efecto, en el caso del 80 % de circonio, se observa granos esféricos, mientras que para una composición del 90 %vol. de circonio, la estructura parece ser homogénea y los granos muy poco diferenciables.

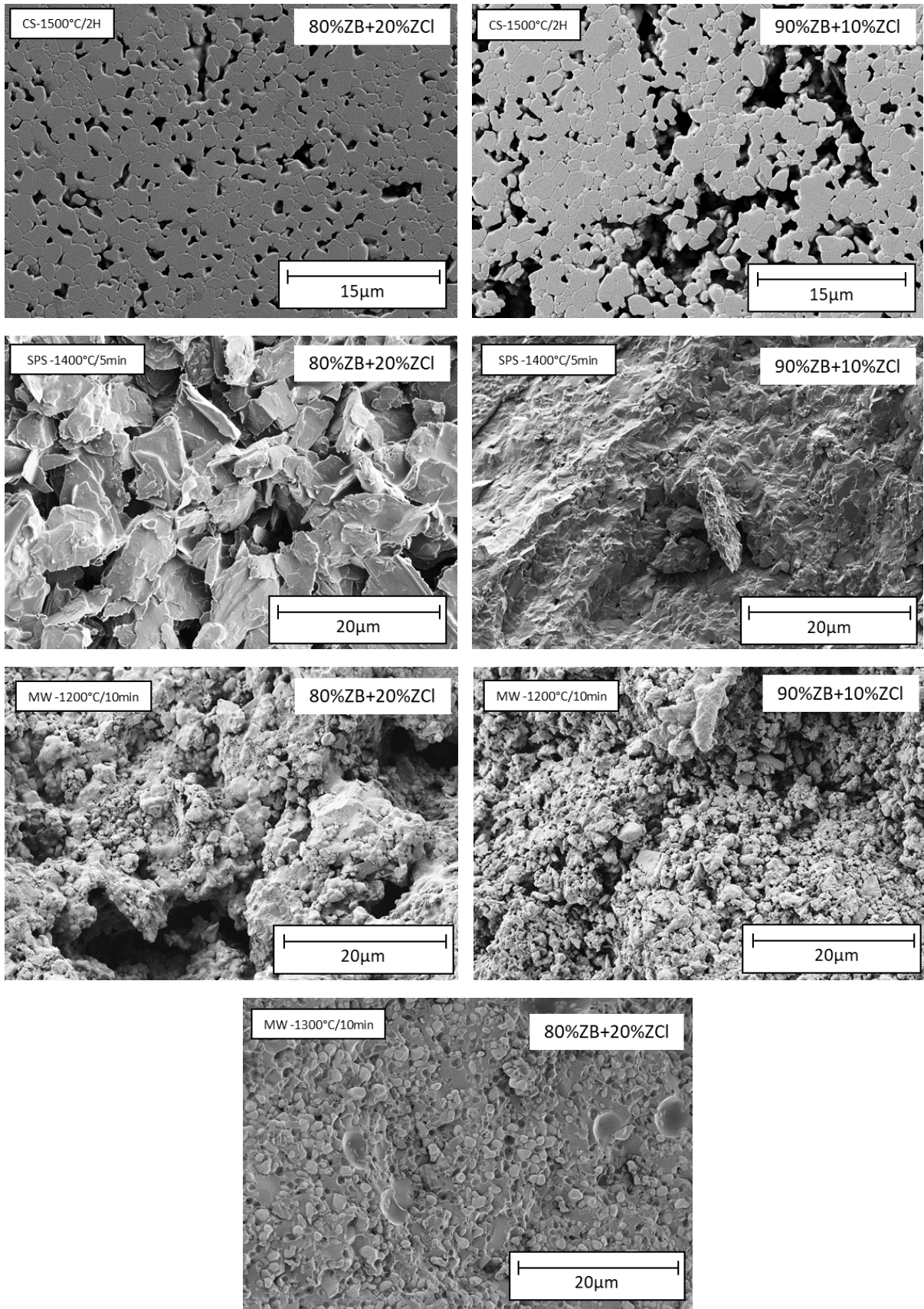


Figura 51. Imágenes FE-SEM de las muestras de  $ZrSiO_4 - Cl_2O_2Zr$  para cada técnica de sinterización: sinterización convencional, sinterización SPS y sinterización por microondas.



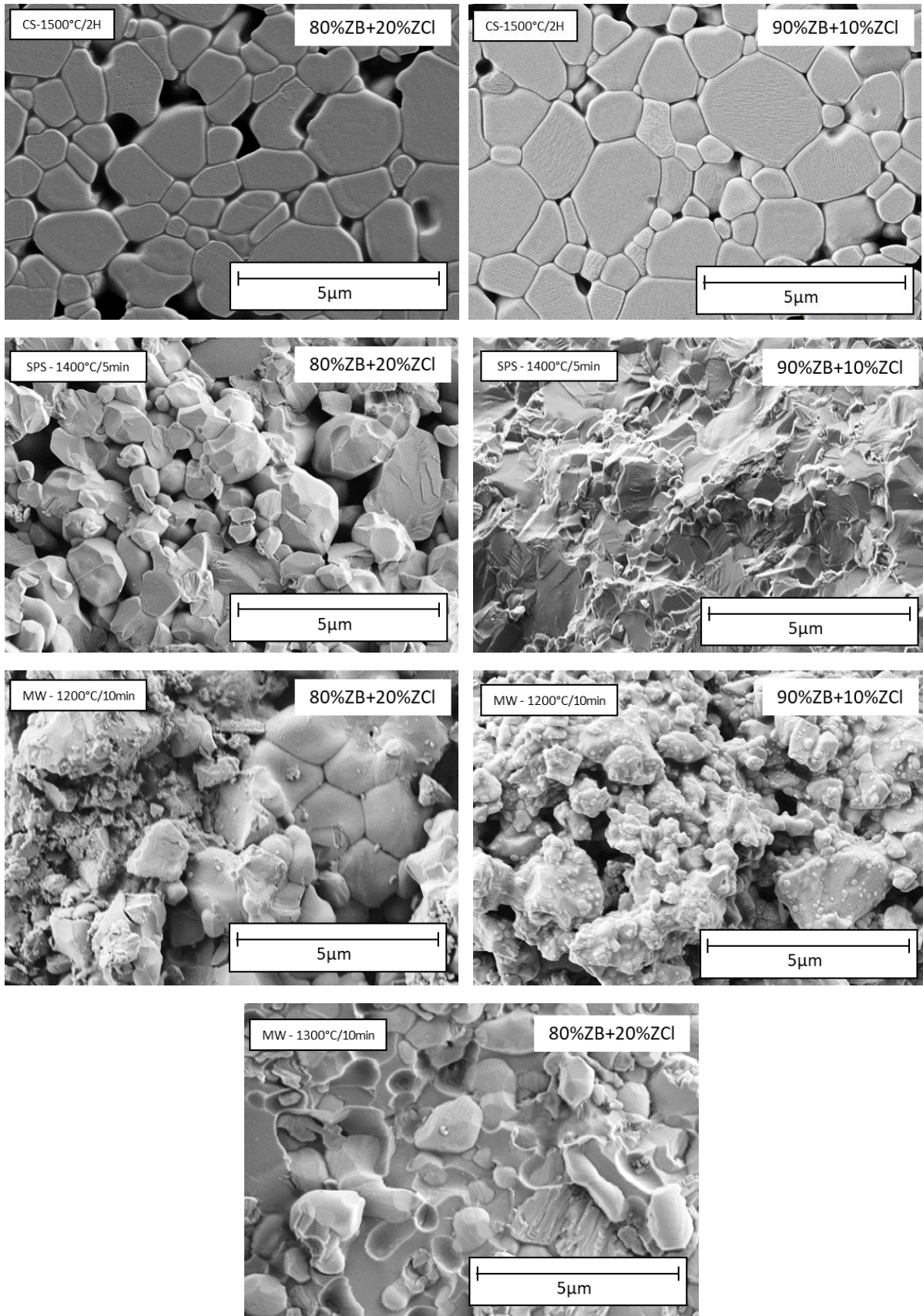


Figura 52. Imágenes FE-SEM de las muestras de  $ZrSiO_4 - Cl_2O_2Zr$  para cada técnica de sinterización: sinterización convencional, sinterización SPS y sinterización por microondas.

Para las muestras de  $ZrSiO_4 - TZ3YSE$ , las diferentes imágenes FE-SEM de cada composición de circon y de circona por convencional sinterización a 1500 °C y 1550 °C durante 2 horas, por SPS 1300 °C y 1400 °C durante 5 minutos pueden verse en la Figura 53.

La microestructura general de las muestras del SPS es homogénea y no se puede ver muchas porosidades. De otro lado, en el caso de las muestras de sinterización convencional, la microestructura parece ser esencialmente la misma. Sin embargo, para las muestras de 90 %vol. de circon, se observan más porosidades que por las otras muestras de este método, especialmente en el caso de la sinterización a 1500 °C. Estos resultados sugieren que, en el caso de la sinterización convencional, un aumento de la temperatura de sinterización y del contenido de circona parece mejorar la proporción de las porosidades del composite.

Realizando un análisis más detallado de la microestructura (Figura 54), es posible, de la misma manera que antes, medir el tamaño medio del grano del composite para las muestras de sinterización convencional. Los resultados están disponibles en la Tabla 16.

*Tabla 16. Resultados del tamaño de grano promedio de las muestras  $ZrSiO_4 - TZ3YSE$ .*

<b>Composición</b>	<b>Tamaño de partícula del circon (nm)</b>	<b>Tamaño de partícula de la circona (nm)</b>
90%BZ + 10%ZE - 1500°C/2H	1.43 ± 0.51	0.58 ± 0.20
90%BZ + 10%ZE - 1550°C/2H	1.86 ± 0.53	0.65 ± 0.22
80%BZ + 20%ZE - 1500°C/2H	1.40 ± 0.50	0.64 ± 0.19
80%BZ + 20%ZE - 1550°C/2H	1.59 ± 0.52	0.61 ± 0.18

Se puede observar que a medida que aumenta la temperatura de sinterización, el tamaño del grano también aumenta, especialmente en el caso del tamaño del grano de circon.

Además, en las muestras SPS, la estructura sigue siendo homogénea y los granos no son diferenciables. Sin embargo, en el caso de la sinterización SPS a 1300 °C, se puede observar la descohesión de los granos en el lugar de la fractura. Esto es una consecuencia directa de la mala cohesión de los granos en el composite.

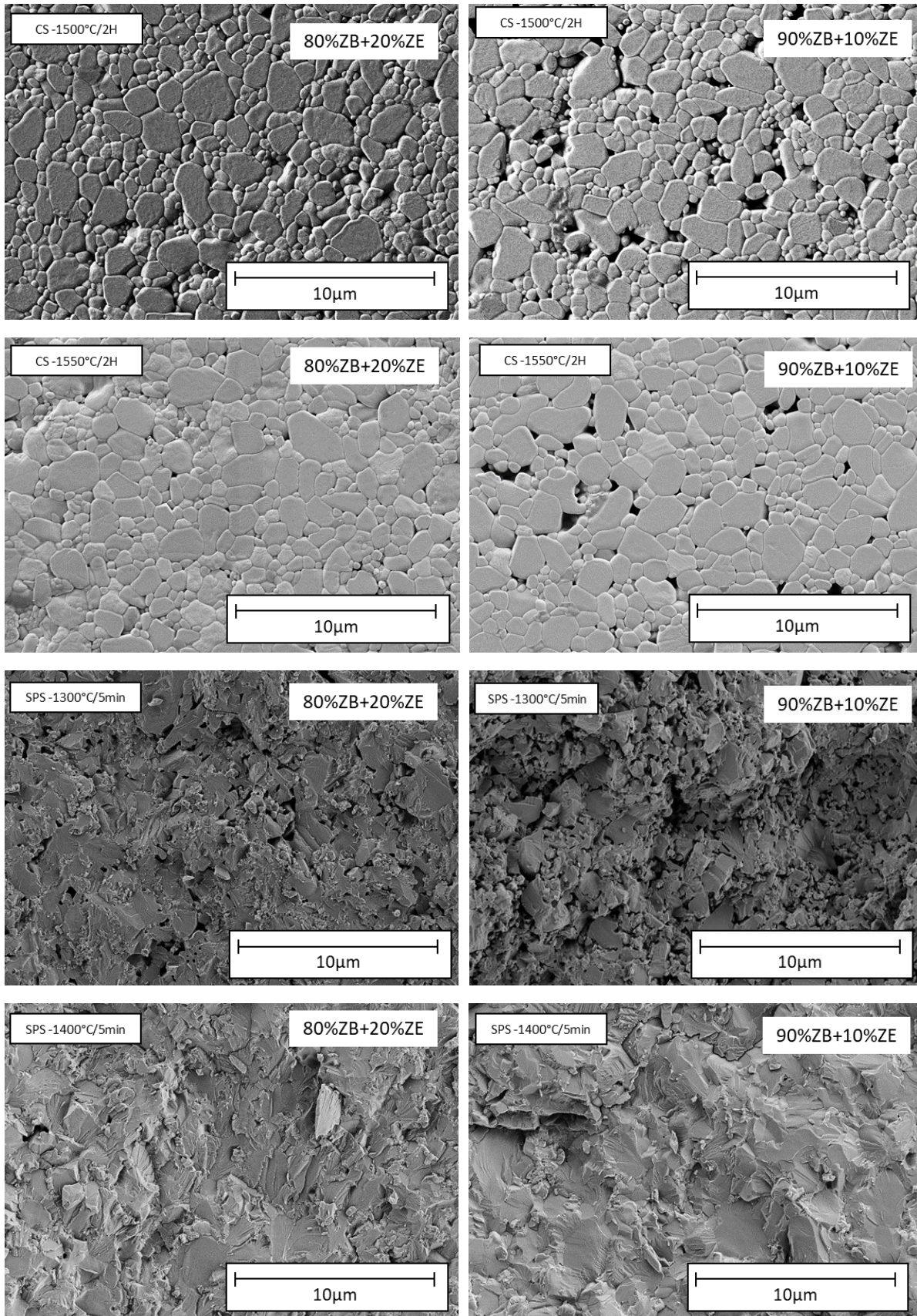


Figura 53. Imágenes FE-SEM de las muestras de  $ZrSiO_4 - TZ3YSE$  para cada técnica de sinterización: sinterización convencional, sinterización SPS y sinterización por microondas.

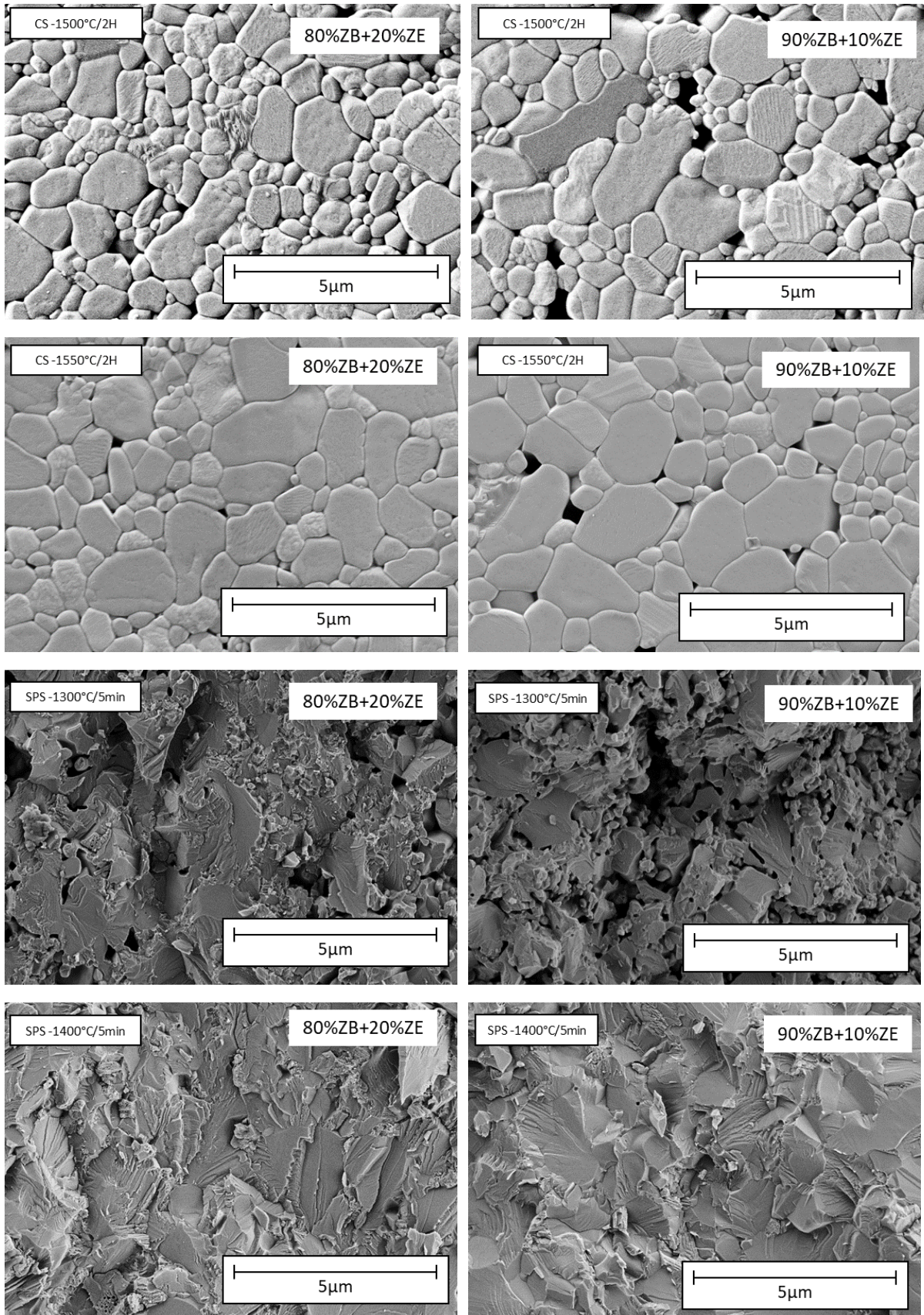


Figura 54. Imágenes FE-SEM de las muestras de  $ZrSiO_4 - TZ3YSE$  para cada técnica de sinterización: sinterización convencional, sinterización SPS y sinterización por microondas.

## 5.8. Propiedades mecánicas

### 5.8.1. Microdureza

En cuanto a la caracterización de la dureza Vickers mediante microindentación, los valores de microdureza se presentan en la Tabla 17 y en la Tabla 18. Comparando los métodos de sinterización con la Figura 55, se observa que las muestras de SPS tienen los valores de microdureza las más elevadas que las otras muestras de sinterización por microondas o por convencional. También se puede ver que las muestras de  $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$  tienen los valores de microdureza menores en comparación con las muestras con circona estabilizada con itria.

Si ahora comparamos los valores de dureza entre las diferentes composiciones, podemos ver que un aumento de la proporción de circona en el composite mejora la microdureza. En efecto, la circona permite de obtener un material más denso, por lo que se disminuye la capacidad de penetración por otro material.

No se puede concluir nada sobre el efecto de la temperatura en la microdureza del composite resultante, ya que los valores no tienen una distribución particular.

Tabla 17. Valores de microdureza de las muestras de  $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$  para las diferentes composiciones por sinterización convencional a  $1500^\circ C$  - 2 h, SPS a  $1400^\circ C$  - 5 min y microondas a  $1200^\circ C$  y  $1300^\circ C$  - 10 min.

Muestras	Microdureza (GPa)
100ZB-CS-1500-2h	7.7
90ZB10ZCl-CS-1500-2h	1.9
80ZB20ZCl-CS-1500-2h	2.4
100ZB-MW-1200-10min	5.8
90ZB10ZCl-MW-1200-10min	-
80ZB20ZCl-MW-1200-10min	2.6
80ZB20ZCl-MW-1300-10min	6.0
80ZB20ZCl-SPS-1400-5min	6.0
90ZB10ZCl-SPS-1400-5min	8.4

Tabla 18. Valores de microdureza de las muestras de  $ZrSiO_4 - TZ3YSE$  para las diferentes composiciones por sinterización convencional a  $1500^\circ C$  y  $1550^\circ C$  - 2 h y SPS a  $1300^\circ C$  y  $1400^\circ C$  - 5 min.

Muestras	Microdureza (GPa)
80ZB20ZE-CS-1500-2h	10.7
80ZB20ZE-CS-1550-2h	11.4
90ZB10ZE-CS-1500-2h	8.5
90ZB10ZE-CS-1550-2h	9.9
80ZB20ZE-SPS-1300-5min	10.5
80ZB20ZE-SPS-1400-5min	13.3
90ZB10ZE-SPS-1300-5min	5.7
90ZB10ZE-SPS-1400-5min	13.2

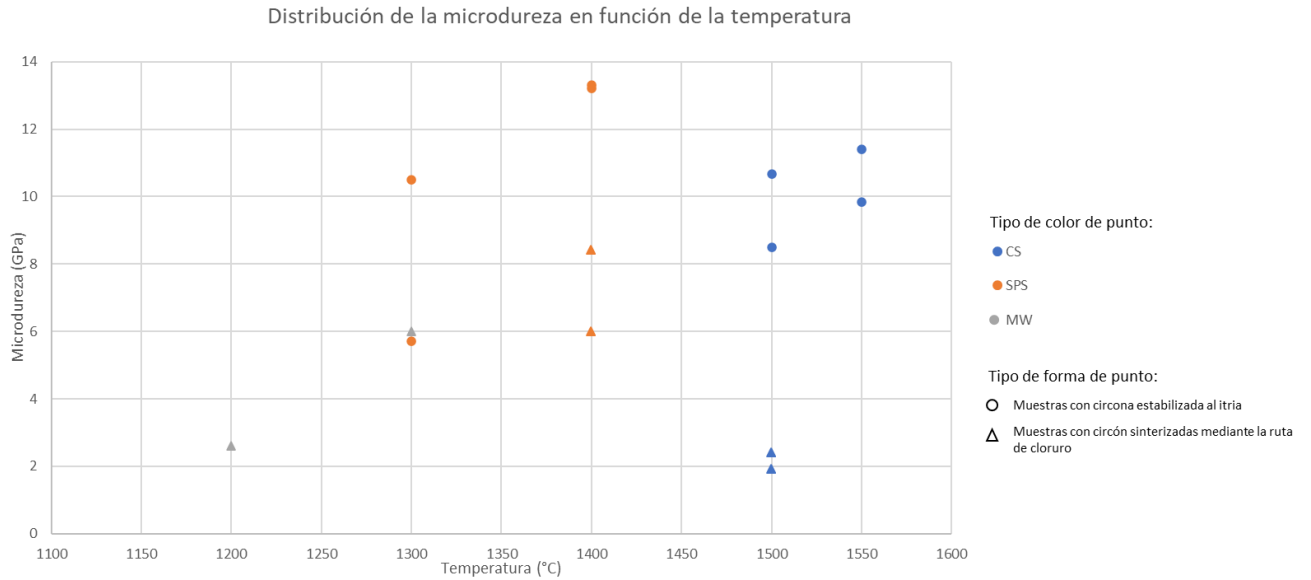


Figura 55. Distribución de los valores de microdureza en función de la temperatura para las muestras de  $ZrSiO_4 - TZ3YSE$  y  $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$  mediante microondas, convencional y SPS.

### 5.8.2. Nanoindentación

Los resultados de los ensayos de nanoindentación para los dos tipos de composite están disponibles en la Tabla 19.

Tabla 19. Resultados de nanoindentación de las muestras estudiadas.

<b>ZrSiO<sub>4</sub> – Cl<sub>2</sub>OZr</b>		
<b>Sinterización Convencional</b>	<b>E (GPa)</b>	<b>Hv (GPa)</b>
100ZB-CS-1500-2h	217.3	9.9
80ZB20ZCI-CS-1500-2h	117.5	3.9
90ZB10ZCI-CS-1500-2h	151.7	6.6
<b>Microondas</b>	<b>E (GPa)</b>	<b>Hv (GPa)</b>
100ZB-MW-1200-10min	119.5	9.0
80ZB20ZCI-MW-1300-10min	123	7.7
80ZB20ZCI-MW-1200-10min	129.2	6.4
90ZB10ZCI-MW-1200-10min	137.7	9.9
<b>SPS</b>	<b>E (GPa)</b>	<b>Hv (GPa)</b>
80ZB20ZCI-SPS-1400-5min	218.8	9.7
90ZB10ZCI-SPS-1400-5min	302.2	17.1

<b>ZrSiO<sub>4</sub> – TZ3YSE</b>		
<b>Sinterización Convencional</b>	<b>E (GPa)</b>	<b>Hv (GPa)</b>
80ZB20ZE-CS-1500-2h	252.9	13.8
80ZB20ZE-CS-1550-2h	264.2	14.3
90ZB10ZE-CS-1500-2h	247.9	13.3
90ZB10ZE-CS-1550-2h	264.9	13.0
<b>SPS</b>	<b>E (GPa)</b>	<b>Hv (GPa)</b>
80ZB20ZE-SPS-1300-5min	271.9	14.3
80ZB20ZE-SPS-1400-5min	304.2	18.3
90ZB10ZE-SPS-1300-5min	197.6	9.2
90ZB10ZE-SPS-1400-5min	322.1	18.7

En general, se observa que las propiedades mecánicas de los composites de ZrSiO<sub>4</sub> – Cl<sub>2</sub>OZr son mucho menores que las de los composites de ZrSiO<sub>4</sub> – TZ3YSE. Además, los valores de módulo de Young son inferiores a los valores teóricos que deberíamos obtener. Esto se debe a que el calentamiento de este tipo de compuestos no permite un calentamiento homogéneo durante la sinterización y da lugar a una mayor porosidad como lo hemos visto con el FE-SEM.

*Los ensayos de nanoindentación constan de 25 indentaciones realizadas en cada muestra a una profundidad de penetración máxima de 1500 μm. La información resultante es traducida por dos programas informáticos. El primero, NanoIndenter, permite filtrar y clasificar las indentaciones para descartar del análisis las pruebas no significativas o sesgadas. El segundo software, Analyst, permite comparar los resultados extraídos previamente de cada muestra. De este modo, es posible seguir la evolución del módulo de Young y de la dureza en función de la profundidad de penetración. Estos gráficos están disponibles en la Figura 56, la*

*Figura 57. Evolución del módulo de Young frente a la profundidad de penetración de los diferentes composites.*

y la Figura 58 para las muestras de ZrSiO<sub>4</sub> – Cl<sub>2</sub>OZr mediante la sinterización convencional, microondas y SPS. Los resultados de la nanodureza están en la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, la Figura 60 y la Figura 61. Los resultados de los composites de ZrSiO<sub>4</sub> – TZ3YSE están en la Figura 62 y **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, para el módulo de Young y en la Figura 64 y Figura 65 para la nanodureza.

Comparando los resultados de las muestras de ZrSiO<sub>4</sub> – Cl<sub>2</sub>OZr se puede observar que, en el caso de la sinterización convencional, la adición de circona en el composite tiene con efecto de disminuir los valores del módulo de Young. En efecto, se puede ver que la adición de 10 %vol. de circona disminuye de 31.3 % el módulo de Young y la adición de 20 %vol. de circona la disminuye de 46% en comparación con el valor del composite sinterizado en las mismas condiciones y compuesto por un 100% de circón.

En el caso de la sinterización por microondas, la circona tiene el efecto contrario. La adición de 10 %vol. de circona aumenta el módulo de Young en un 15.1 % en comparación con el valor del composite

sinterizado en las mismas condiciones y compuesto por un 100 %vol. de circón. Ahora, si comparamos el efecto de la temperatura de sinterización por microondas sobre el valor del módulo de Young, podemos ver que al aumentar la temperatura disminuye su valor. En efecto, pasar de 1200 °C a 1300 °C disminuye su valor en un 4.8 % en el caso de una composición de 80 %vol. ZB+20 %vol. ZCl.

En el caso de la sinterización por SPS, la circona tiene el efecto de aumentar el módulo de Young en un 38.1 % en comparación con el valor del composite sinterizado en las mismas condiciones y compuesto por un 90 %vol. de circón.

Si se interesa a los valores de nanodureza, se puede observar los mismos efectos en el caso de la sinterización convencional por este composite. La adición de circona disminuye la nanodureza. El mismo efecto se observa en el caso de la sinterización por SPS. Sin embargo, por las microondas, la circona aumenta su valor.

Comparando los resultados de las muestras de  $ZrSiO_4 - TZ3YSE$ , se puede ver que la adición de circona no tiene un gran efecto sobre el módulo de Young y la nanodureza por los dos tipos de sinterización. Sin embargo, si se compara los valores en función de la temperatura, se puede observar que, por las muestras de convencional sinterización, un aumento de la temperatura permite obtener valores de módulo de Young más grandes con un aumento media de 5 %. Esto es aún más visible en el caso de la sinterización SPS con, además de un aumento del módulo de Young de 11.8 % por las muestras con una presencia de 10 % en volumen de circona y de 63 % por las muestras con una presencia de 20 % en volumen de circona, un aumento de la nanodureza.

➤  $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$

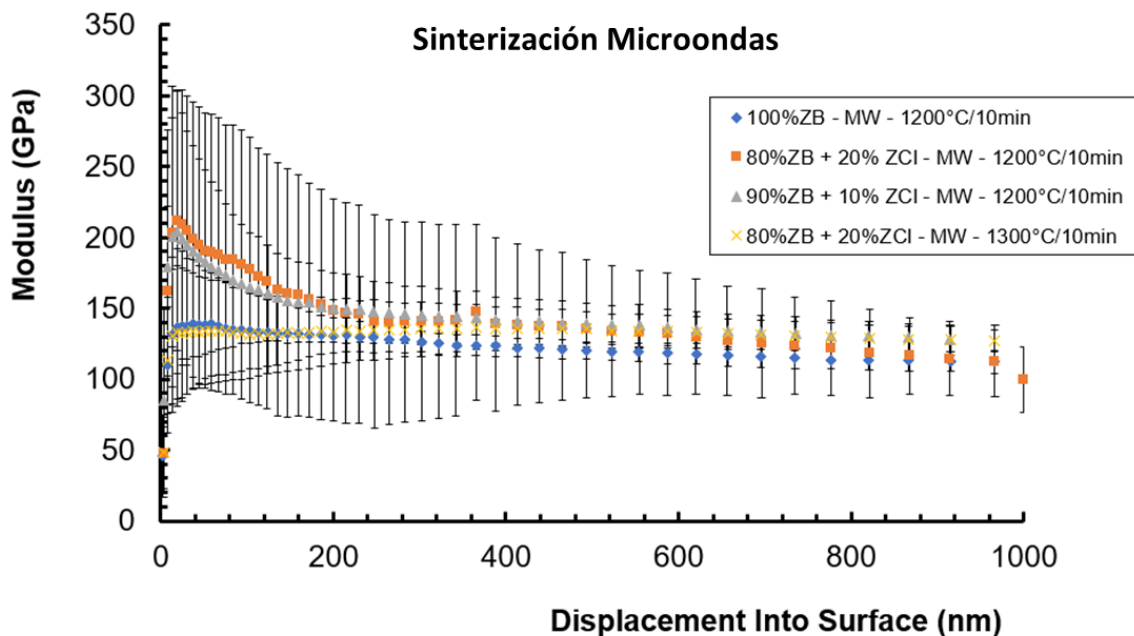


Figura 56. Evolución del módulo de Young frente a la profundidad de penetración de los diferentes composites.



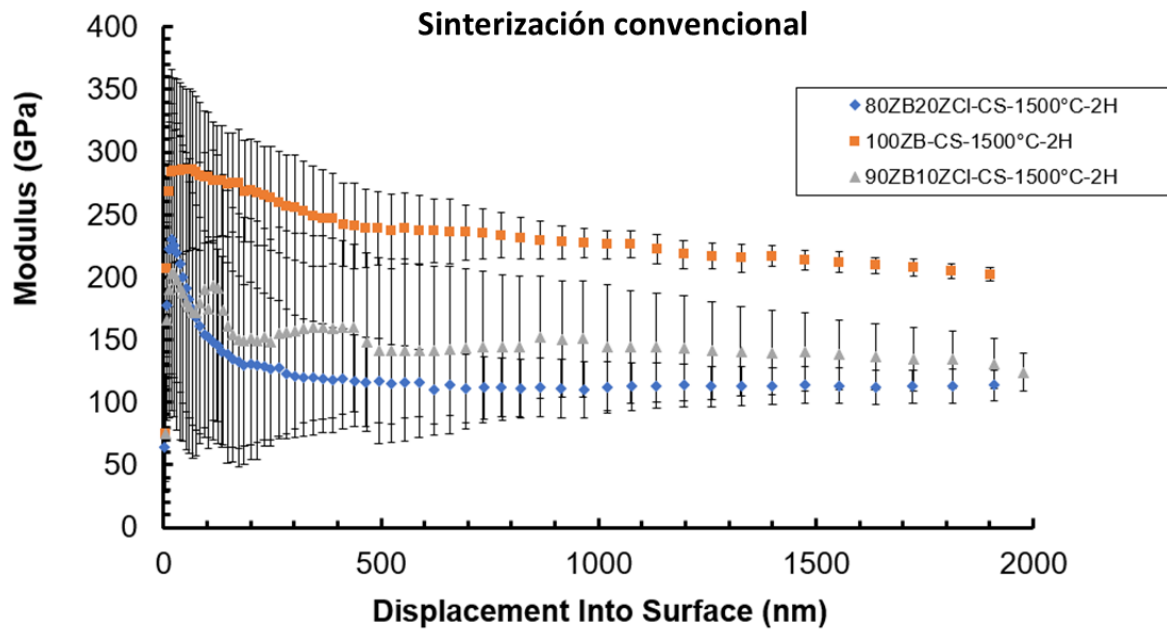


Figura 57. Evolución del módulo de Young frente a la profundidad de penetración de los diferentes composites.

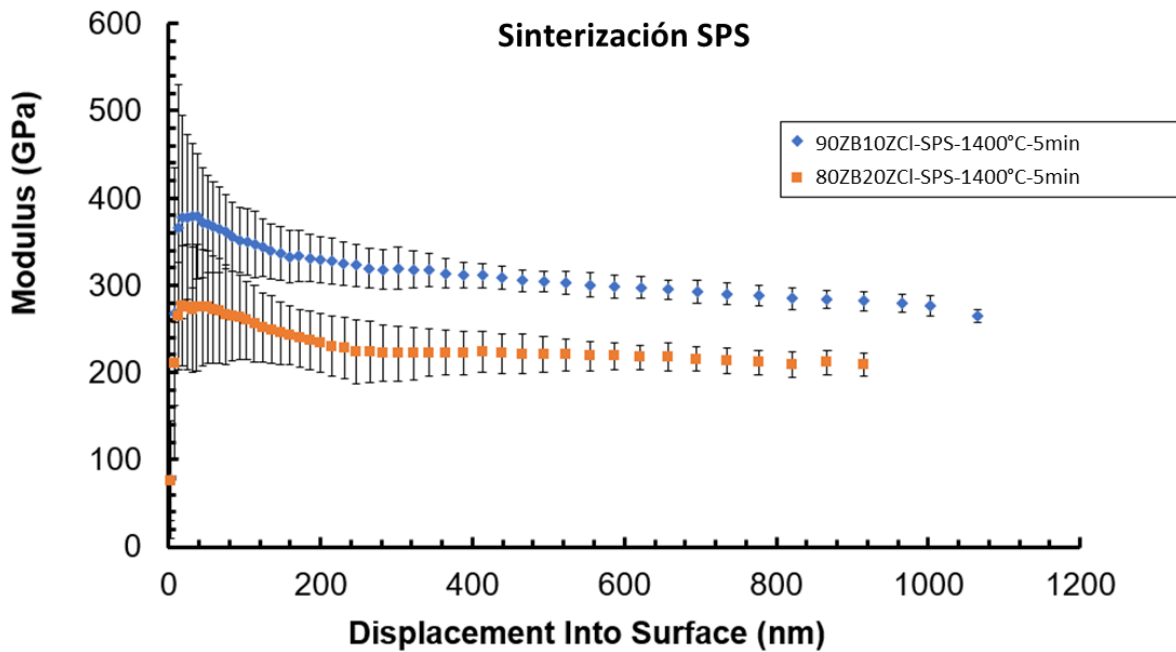


Figura 58. Evolución del módulo de Young frente a la profundidad de penetración de los diferentes composites.

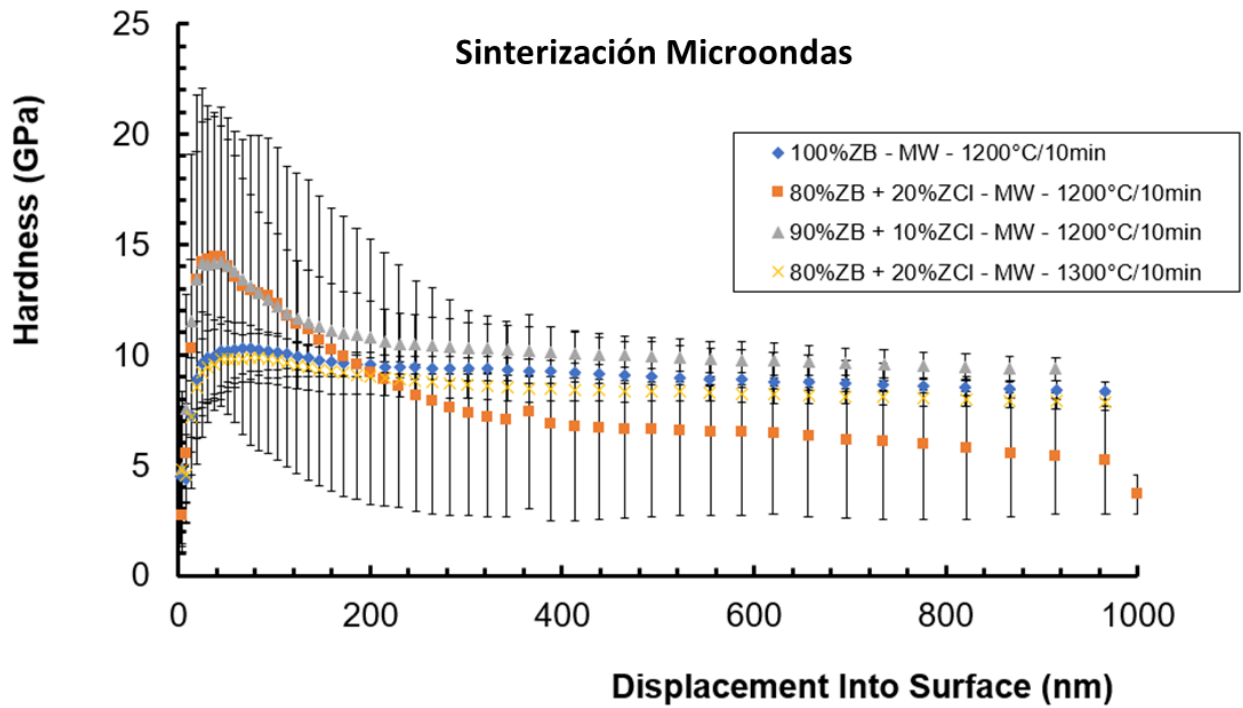


Figura 59. Evolución de la dureza frente a la profundidad de penetración de los diferentes composites.

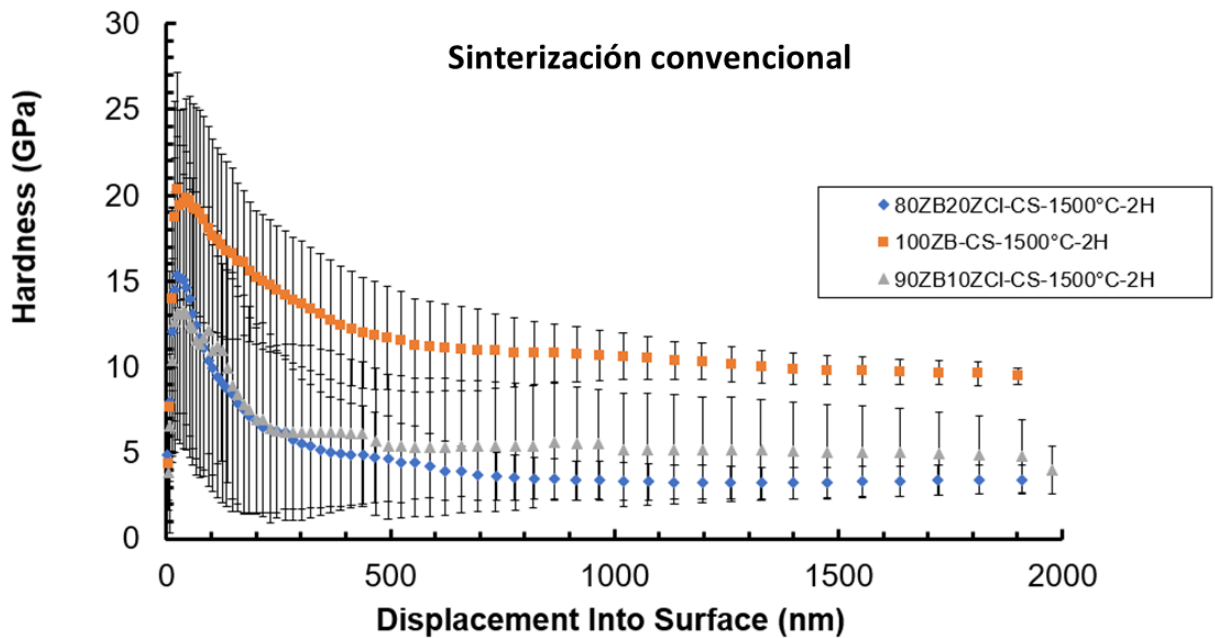


Figura 60. Evolución de la dureza frente a la profundidad de penetración de los diferentes composites.

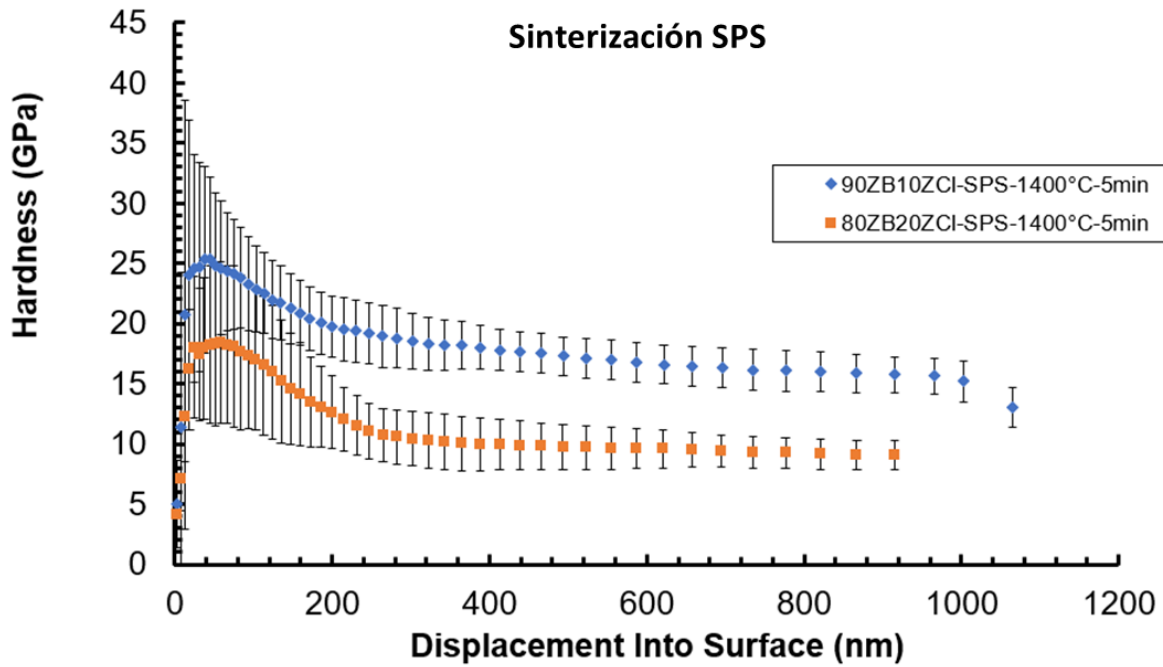


Figura 61. Evolución de la dureza frente a la profundidad de penetración de los diferentes composites.

➤ ZrSiO<sub>4</sub> – TZ3YSE

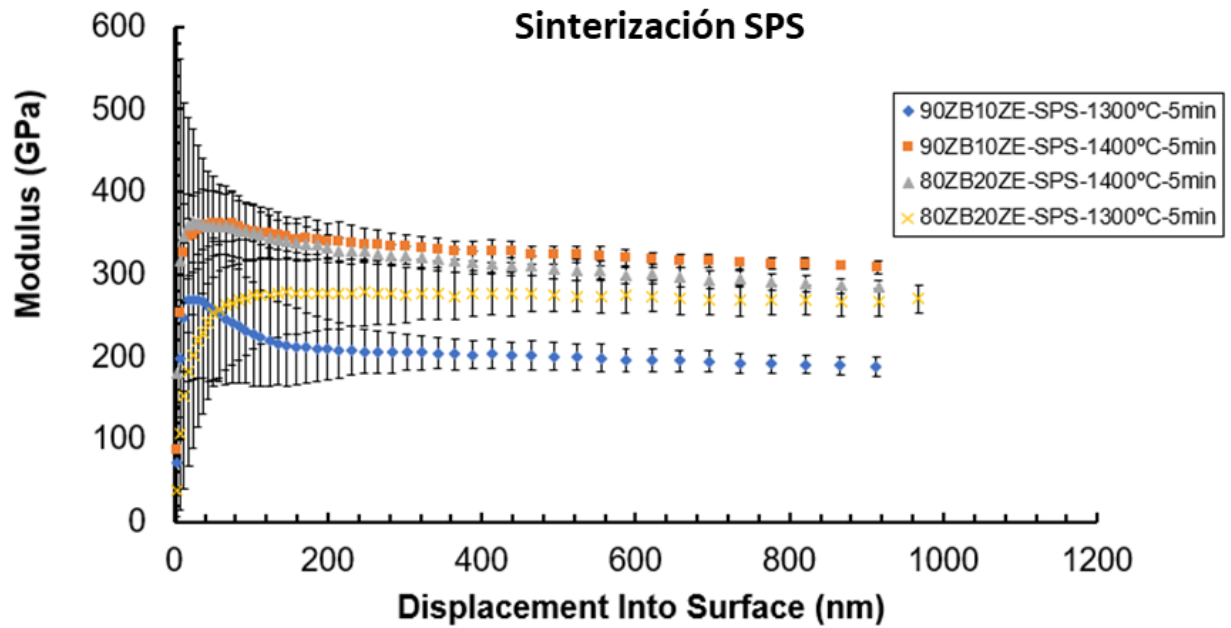


Figura 62. Evolución del módulo de Young frente a la profundidad de penetración de los diferentes composites.

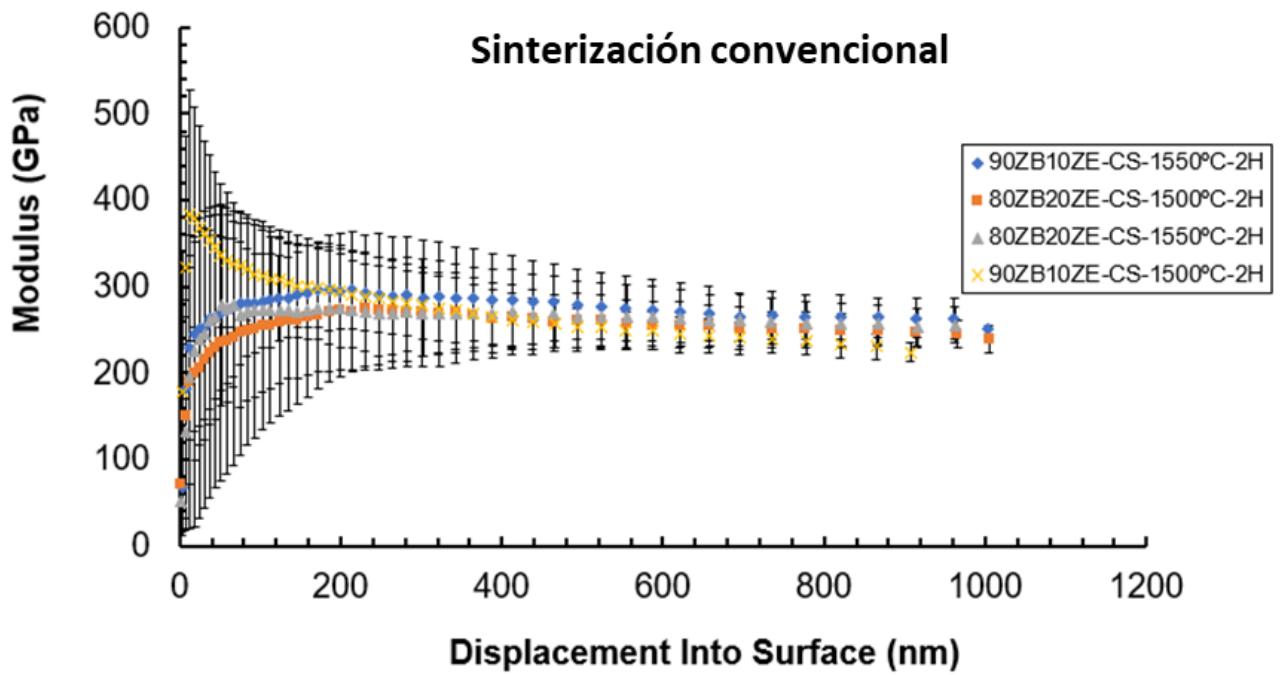


Ilustración 63. Evolución del módulo de Young frente a la profundidad de penetración de los diferentes composites.

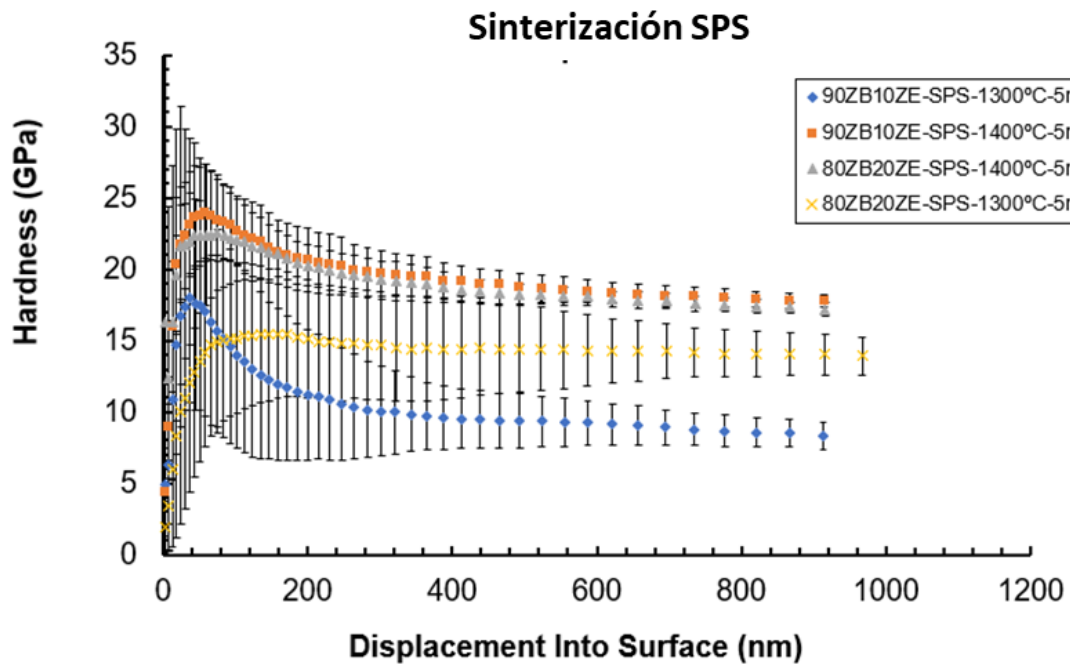


Figura 64. Evolución de la dureza frente a la profundidad de penetración de los diferentes composites.

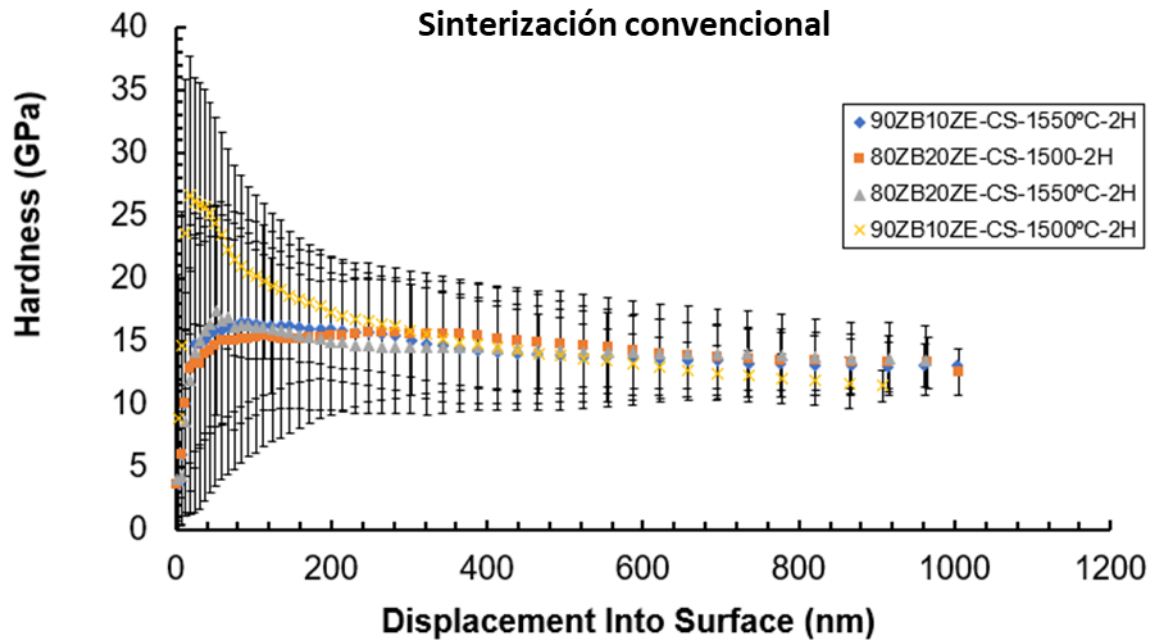


Figura 65. Evolución de la dureza frente a la profundidad de penetración de los diferentes composites.

### 5.8.3. Tenacidad a fractura

Los valores de los resultados de tenacidad por cada composite están disponibles en la Tabla 20 y Tabla 21.

Comparando los valores de tenacidad entre los dos composites en las mismas condiciones de sinterización, se observa que, en el caso de la sinterización convencional a 1500 °C, circonita obtenida mediante la ruta de cloruro alcanza una tenacidad un 50 % mayor en el caso del 10 % de ZrO<sub>2</sub> y también un 50 % en el caso del 20 % de ZrO<sub>2</sub>. Para la sinterización SPS, los valores son aproximadamente los mismos.

En el caso de las muestras del composite de ZrSiO<sub>4</sub> – Cl<sub>2</sub>OZr, existe una gran disparidad en los resultados de la tenacidad. De hecho, en el caso de la sinterización convencional, se observa que la adición de la circonita aumenta su valor en casi 3 veces. El mismo efecto se observa para los otros dos métodos de sinterización, pero de forma menos evidente: en el caso de la sinterización por microondas, la adición de un 20 %vol. de circonita duplica la tenacidad, y en el caso de la sinterización SPS, se observa un aumento de aproximadamente un 40 %. También se observa que la muestra de microondas 80 %vol. ZB + 20 %vol. ZCl a 1300 °C parece tener aproximadamente la misma tenacidad que la muestra sinterizada convencionalmente de la misma composición a 1500 °C. En el caso de la sinterización por microondas a 1200 °C, el valor aumenta un 25 %. Se pueden extraer dos conclusiones: la sinterización por microondas parece ofrecer una mayor resistencia a la propagación de grietas a temperaturas de sinterización más elevadas. Además, la sinterización por microondas y la presencia de circonita parecen dar al material mejores propiedades mecánicas.

Tabla 20. Resultados de tenacidad por las muestras de los composites  $ZrSiO_4 - Cl_2OZr$ .

<b>Convencional</b>	<b>Tenacidad (<math>MPa \cdot m^{1/2}</math>)</b>
100ZB-CS-1500-2h	1.5
90ZB10ZCI-CS-1500-2h	4.0
80ZB20ZCI-CS-1500-2h	3.8
<b>Microondas</b>	
100ZB-MW-1200-10min	2.3
90ZB10ZCI-MW-1200-10min	1.8
80ZB20ZCI-MW-1300-10min	3.7
80ZB20ZCI-MW-1200-10min	4.8
<b>SPS</b>	
80ZB20ZCI-SPS-1400-5min	1.4
90ZB10ZCI-SPS-1400-5min	2.0

Tabla 21. Resultados de tenacidad por las muestras de los composites  $ZrSiO_4 - TZ3YSE$ .

<b>Convencional</b>	<b>Tenacidad (<math>MPa \cdot m^{1/2}</math>)</b>
80ZB20ZE-CS-1500-2h	2.6
80ZB20ZE-CS-1550-2h	3.1
90ZB10ZE-CS-1500-2h	2.9
90ZB10ZE-CS-1550-2h	2.4
<b>SPS</b>	
80ZB20ZE-SPS-1300-5min	2.3
80ZB20ZE-SPS-1400-5min	2.1
90ZB10ZE-SPS-1300-5min	2.2
90ZB10ZE-SPS-1400-5min	1.8

## VI. Conclusiones

En primer lugar, fue necesario estudiar la sinterabilidad del composite circón-circona mediante técnicas de sinterización no convencionales: SPS y microondas y convencionales. Todas las cerámicas obtenidas tienen una densidad cercana a la teórica, pero con ciertas diferencias en las propiedades mecánicas. Las cerámicas sinterizadas por microondas tienen propiedades mecánicas entre un 30 y un 40 % inferiores a las obtenidas mediante SPS o por técnica convencional. Esto se debe a que el calentamiento durante la sinterización por microondas no es homogéneo y, por tanto, crea poros responsables de las malas propiedades mecánicas. Por lo tanto, el sinterizado SPS es una buena alternativa al sinterizado convencional. Se ahorraría tiempo, pero también dinero, ya que el tiempo de sinterización se reduciría de 2 horas a 5 minutos, un ahorro de más del 95 %.

Por otro lado, fue necesario comparar estas cerámicas obtenidas con dos polvos diferentes ZB + ZCl y ZB + ZE. No se observó ninguna diferencia particular desde el punto de vista de la densidad, ya que todas las cerámicas tienen una densidad cercana al valor teórico. Sin embargo, desde el punto de vista de las propiedades mecánicas las cerámicas ZB + ZE presentan microdurezas dos o incluso tres veces superiores a las cerámicas ZB + ZCl. Las mismas conclusiones pueden extraerse con respecto a la tenacidad: los composites ZB + ZE tienen una media de un 40 % más de tenacidad a la fractura que los composites ZB + ZCl. En este sentido, la cerámica ZB + ZE pueden considerarse como la mejor candidata para la producción de composites de circón-circona.

Por último, era necesario estudiar el efecto de la adición de circona en una matriz de circón. Para ello, se compararon diferentes composiciones de materiales compuestos con el 100% de circón. Utilizando el análisis microscópico FE-SEM se encontró que la circona estaba presente en tamaños de grano más pequeños que los del circón. Para cada técnica de sinterización la adición de circona da lugar a un composite de mejor calidad en términos de propiedades mecánicas. En efecto, debido a su menor tamaño, los granos de circona pueden colocarse en los espacios vacíos presentes entre los granos de circón y, por tanto, esto da lugar a unas propiedades mayores.

Por último, este estudio confirma el interés de la sinterización de cerámicas mediante sinterización no convencional y, en particular, el interés de la sinterización SPS. Aunque la sinterización por microondas no da lugar a cerámicas con cualidades similares a las sinterizadas de forma convencional, se demostró que esta vía es posible. El sinterizado por SPS es la alternativa obvia al sinterizado convencional. Permite obtener cerámicas con propiedades mecánicas y densidad similares a las de las cerámicas convencionales, ahorrando un tiempo y un coste considerable.

Para la continuidad de este proyecto son posibles varios desarrollos. En primer lugar, para encontrar la cantidad correcta de circona, deben compararse cerámicas con una mayor diferencia (por ejemplo, 20 %vol. y 50 %vol.). Además, en este TFM se analizó la posibilidad de obtener materiales por técnicas de sinterización no convencionales y se midió su idoneidad por sus propiedades mecánicas. También sería interesante estudiar sus propiedades térmicas como la conductividad térmica, el coeficiente de dilatación, la resistencia química con la temperatura, la fatiga térmica, entre otras. De hecho, las principales aplicaciones de los compuestos de circón-circona se basa en su uso en condiciones extremas, por lo que los futuros trabajos sobre este punto parecen interesantes.

## VII. Bibliografía

- Amparo Borrell Tomas, D. S. M., 2018. *Materiales ceramicos avanzados: procesado y aplicaciones*. Valencia: Universitat Politecnica de Valencia.
- ANSELMINI-TAMBURINI (U.), y M. (., 2005. *Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process : II. Modeling of current and temperature distribution.*, s.l.: Materials Science & Engineering.
- Aouadi, K., 2018. *Développement d'une nouvelle génération de revêtements ultra-durs. Etude de leur comportement tribologique et anticorrosif*, Tunisie: HAL.
- Asuncion, S. B. D. L., 2021. *Desarrollo de materiales compuestos circona-circon obtenidos por microondas para aplicaciones estructurales*, Valencia: UPV.
- Barrera, A. P., 2016. *Advanced ceramic materials for dental applications sintered by microwave heating*, Valencia: UPV.
- Beatriz García-Baños, J. M. C.-C. J. R. S. L. N. A. M. L.-B. L. S., 2020. High Temperature Dielectric Properties of Iron- and Zinc-Bearing Products during Carbothermic Reduction by Microwave Heating. *metals*, p. 1 a 15.
- Chen, Z., 2011. *Relation microstructure et propriété mécanique des films de ZrO2 obtenus par MOCVD*, Paris: HAL.
- Chen, Z., 2011. *Relation microstructure et propriété mécanique des films de ZrO2 obtenus par MOCVD*, Paris Sud: HAL.
- Cil, J. C., 2013. *Introduccion a la Nanotecnologia*. Valencia: Universitat Politecnica de Valencia.
- Coric D., C. L. R. M., 2017. *Statistical analysis of Vickers indentation fracture toughness of Y-TZP ceramics*, s.l.: TRANSACTIONS OF FAMENA XLI-2.
- Estournes, C., 2006. *Mise en forme de matériaux par frittage flash*, Saint-Denis: Technique de l'ingénieur.
- Georges, M., 2017. *Approche du frittage SPS de céramiques fines de carbure de bore : rôle des poudres initiales et de la mise en forme*, Limoges: HAL.
- Gerard Moulin, J. F. G. B., 2008. *Zircone - céramique fonctionnelle*, Saint-Denis: Techniques de l'ingénieur.
- Guyon, A., 2006. *Frittage ultra-rapide naturel : chauffage par micro-ondes et par induction*, Grenoble: Université de Grenoble.
- Horwat, D., 2020. *Céramiques*. Nancy, EEIGM.
- Malacarne, R., 2018. *Sintering and characterisation of bioceramic materials*, Valencia: EEIGM - ITM.
- Marinel, S., 2006. *Aspects fondamentaux et pratiques du frittage micro-ondes*, Dijon: ResearchGate.
- Michèle Marin, F. R., 2000. *Lyophilisation*, Paris: Technique de l'ingénieur.
- Montanaro, L., 2013. *Elaboration des poudres céramiques par voie sol-gel : application au dispersoïde alumine-zircone et à la zircone yttrée*, Saint-Etienne: HAL.



Mouawad, B., 2013. *Assemblages innovants en électronique de puissance utilisant la technique de "Spark Plasma Sintering"*, Lyon: HAL.

Peultier, M., 2021. *Sintering by non-conventional microwave techniques of ferrite-alumina composites*, Valencia: UPV.

Guillen R, A. M. F.-F. R., 2019. *Comparaison in mechanical properties of zirconium titanate (ZrTiO<sub>4</sub>) synthesized by alternative routes and sintered by microwave (MW)*, Valencia: Ampere 2019.

Schreiner, L., 2021. *Characterization of Ni-Zn ferrite base materials obtained by microwave technology*, Valencia: UPV.

Surichaqui, R. C. C., 2013. *Síntesis y Caracterización de nanopartículas de ZnO<sub>2</sub> y su actividad antimicrobiana*, Lima: UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA.

Tabalaiev, K., 2013. *Etude de la structure et des propriétés de l'acier à béton après déformations à froid*, Lyon: Ecole centrale de Lyon.

Tomás, M. A. B., 2010. *NUEVOS MATERIALES ULTRAFUNCIONALES CERAMIC/NANOFIBRAS DE CARBONO*, s.l.: Universidad de Oviedo.

Viazzi, C., 2007. *Elaboration par procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique*, Toulouse: Université de Toulouse.

# **PRESUPUESTO**

Este presupuesto se compone por dos grandes bloques: el presupuesto parcial y el total. El presupuesto parcial es la combinación de las mediciones y del cuadro de precios unitarios con el fin de facilitar la lectura. En las mediciones se recogen las unidades de medida y la cantidad necesaria de cada recurso, mientras que, en el cuadro de precios unitarios, los factores relevantes son la cantidad de referencia y el precio.

## 1. PRESUPUESTO PARCIAL

El presupuesto de este trabajo de Fin de Máster, de investigación sobre nuevos materiales compuestos para aplicaciones estructurales, se ha llevado a cabo teniendo en cuenta las siguientes consideraciones.

El presupuesto parcial está compuesto por diferentes apartados: reactivos, equipos, materiales de uso prologando e ingeniería. Además, se identifican los recursos empleados para cada uno de los apartados de manera secuencial y por sus iniciales. Se valora la posibilidad de que en caso de que existiese algún recurso sobrecargado, se le asignarían menos horas o una menor capacidad de trabajo.

Los precios unitarios de los compuestos químicos se han extraído del catálogo proporcionado por la empresa Labbox y, en concreto, la de los polvos cerámicos, de los proveedores. Por otro lado, el importe del material de uso prolongado se calcula como el producto del precio unitario comercial y la cantidad de material empleada.

Sin embargo, el importe de los instrumentos se calcula a partir del precio comercial del equipo, del tiempo de uso que se le haya dado durante el proyecto ( $t_u$ ) y el tiempo de amortización ( $t_A$ ). El período de amortización de los equipos es de 10 años, pero puesto que han estado a la disposición del Instituto Tecnológico de Materiales (ITM), se ha considerado que parte ya está amortizada. El tiempo de amortización se ha considerado de 5 años.

$$\text{Importe} = \frac{\text{Precio unitario}}{t_A} \cdot t_u \quad \text{Ecuación 9}$$

Para el apartado de ingeniería, se tiene en cuenta todos los costes asociados a mano de obra. Para la estudiante se ha considerado un salario propio de ingeniero químico, de 30 €/h. El proyecto se ha llevado a cabo bajo la tutela de una tutora y una cotutora, las cuales han contribuido muy gratamente desde las primeras reuniones, haciendo un seguimiento intenso a lo largo de la ejecución de este, aclarando las dudas que surgían en cada momento y en las correcciones del documento final. Por lo que también se dispone del coste de sus horas dedicadas al proyecto. Además, es necesaria la subcontratación de servicios de la Universidad de Valencia para la identificación de rayos X.

Asimismo, se valoran los gastos generales como el 15% del presupuesto total por contrata. En este se incluyen los gastos de electricidad, agua, mantenimiento, reparaciones, entre otros. Finalmente, el presupuesto total se calcula como la suma del presupuesto total por contrata y de la parte proporcional del IVA, considerándose del 21 %.

## 1.1. PRECIOS DESCOMPUESTOS

### 1.1.1. Reactivos

Tabla 22. Precio descompuesto de los reactivos.

Ref.	Cantidad	Unidad	Descripción	Precio unitario (€)	Importe (€)
R1	30	L	Agua destilada	3.88	116.4
R2	300	g	Resina epoxi	0.09	27
R3	600	mL	Suspensiones para pulido	0.16	96
R4	200	g	Circona estabilizada con 3% de itria	0.67	134
R5	200	g	Circón	0.59	118
R6	200	g	Circón dopado con cloruro de circonilo	0.76	152
<b>TOTAL REACTIVOS</b>					<b>643.4</b>

## 1.1.2. Equipos

Tabla 23. Precio descompuesto de los equipos.

Ref.	Cantidad	Unidad	Descripción	Precio unitario (€)	Importe (€)
E1	1	h	Difracción laser Malvern Panalytical Mastersizer 2000	32000	3.19
E2	93	h	Horno eléctrico (Carbolite Gero, 30-3000°C)	25000	231.57
E3	1	h	Horno microondas diseñado por el ITM	50000	4.98
E4	1	h	Horno SPS	800000	18.26
E5	1	h	Difractómetro de rayos X (Smartlab)	30181	3.01
E6	2	h	Prensa isostática (Prensa CIP)	4862	0.97
E7	2	h	Cortadora de hilo de diamante (Precision Diamond)	2500	0.5
E8	3	h	Embutidora (Labopress -3, Struers)	54000	16
E9	20	h	Durómetro (Micro Hardnesstester, SHIMADZU) con punta de diamante con forma piramidal con el equipo informático correspondiente	25150	50.1
E10	12	h	Durómetro (Model HD9-45 Superficial Rockwell & Vickers Optical Hardness Tester, Centaur)	1227	1.47
E11	1	h	Balanza analítica de alta precisión de 0.0001 g	1130	0.11
E12	1	h	Set para determinación de densidad de sólidos	583	0.06
E13	8	h	Microscopio electrónico de transmisión de electrones	5423	4.32
E14	25	h	Equipo para lapeado y pulido	62000	154
E15	1	h	Microscopio metalográfico	3861	0.38
<b>TOTAL EQUIPOS</b>					<b>489.44</b>

## 1.1.3. Material de uso prolongado

**Tabla 24.** Precio descompuesto del material de uso prolongado.

Ref.	Cantidad	Unidad	Descripción	Precio unitario (€)	Importe (€)
<b>M1</b>	20	ud	Vaso de precipitado con pico con capacidad de 25 mL y con un diámetro de 30 mm y 55 mm de altura	3.86	77.2
<b>M2</b>	1	ud	Bidón de polietileno de alta densidad (HDPE) con grifo que se acopla al bidón con una rosca profunda	56.88	56.88
<b>M3</b>	2	ud	Pinza para crisoles y cápsulas con gollete y puntas curvas de acero inoxidable para asegurar el agarre	4.44	8.88
<b>M4</b>	2	ud	Espátula cuchara plana con longitud de 230 mm	2.63	5.26
<b>M5</b>	2	ud	Pinza de punta fina en acero inoxidable	2.14	4.28
<b>M6</b>	6	ud	Paños de lapeado y pulido	200	200
<b>M7</b>	1	ud	Hilo de diamante	915	915
<b>M8</b>	1	ud	Crisol cerámico	3.20	3.20
<b>M9</b>	1	ud	Caja de guantes de látex	4.39	4.39
<b>TOTAL MATERIALES DE USO PROLONGADO</b>					<b>1275.09</b>

## 1.1.4. Ingeniería

En este apartado solo se van a considerar las horas útiles de la mano de obra, no se consideran los tiempos de espera, aunque en un caso real, sí que se contabilizarían. Para la determinación de los difractogramas de rayos X, se ha requerido del servicio de una contrata, por lo que su precio unitario cambia a 42 €. El proyecto se ha llevado a cabo bajo la tutela de dos supervisoras, cuyo precio unitario es de 52 €.

**Tabla 25.** Precio descompuesto de Ingeniería.

Ref.	Cantidad	Unidad	Descripción	Precio unitario (€)	Importe (€)
I1	30	h	Estudio bibliográfico	30	32000
I2			Procedimiento experimental:		1575
I2.1	0.5	h	Distribución del tamaño de partícula	30	15
I2.2	2	h	Compactación	30	60
I2.3	8	h	Sinterización de las muestras	30	240
I2.4	1	h	Densidad de las muestras	30	30
I2.5	8	h	Microestructura y tamaño de grano	30	240
I3	32	h	Propiedades mecánicas	30	960
I4	1	h	Propiedades dieléctricas	30	30
I5	1	h	Determinación de DRX	42	42
I6	40	h	Análisis de resultados y redacción de trabajo	30	1200
I7	50	h	Tutora del proyecto	52	2600
I8	50	h	Tutora del proyecto	52	2600
<b>TOTAL INGENIERÍA</b>					<b>11217</b>

## 2. PRESUPUESTO total

A continuación, en la Tabla 27 se descompone el presupuesto total como la suma del presupuesto de ejecución del material, los gastos generales y el IVA.

**Tabla 26.** Presupuesto ejecución material total (PEM).

Ref.	Descripción	Importe (€)
R	Reactivos	643.40
E	Equipos	489.44
M	Material de uso prolongado	1275.09
I	Ingeniería	11217
<b>TOTAL PRESUPUESTO EJECUCIÓN MATERIAL (PEM)</b>		<b>13624.93</b>

**Tabla 27.** Presupuesto de licitación.

Descripción	Importe (€)
PEM	13624.93
% 15 Gastos Generales (GG)	2043.74
Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC) = PEM + GG	15668.67
21% IVA	3290.42
<b>PRESUPUESTO DE LICITACIÓN</b>	<b>18959.09</b>

Asciendo el Presupuesto Total o Presupuesto de Licitación a la expresada cantidad de DIECIOCHO MIL NOVECIENTOS CINCUENTA Y NUEVE EUROS CON NUEVE CÉNTIMOS.