

LAS MATERIAS PRIMAS EN LA SINTERIZACIÓN DE COMPUESTOS ALÚMINA-CIRCONA DOPADOS CON ALCÓXIDO DE CIRCONIO

The raw materials in the sintering of the of the alumina-zirconia composites doped with a zirconium alkoxide

RESUMEN

Se utilizó el método coloidal con el fin de modificar la superficie de las partículas de alúmina con un alcóxido de circonio; una vez calcinadas dieron origen a los polvos compuestos nanoestructurados de alúmina-circona, luego fueron procesados convenientemente y permitieron obtener materiales nanocompuestos con una distribución homogénea de una segunda fase en la matriz de alúmina de nanopartículas de ZrO_2 tetragonal.

Se presenta el estudio dinámico de la sinterización y se establecen las diferencias existentes entre los materiales compuestos de matriz de alúmina elaborados con diferentes materias primas: Taimei TM-DAR, Sasol SPA 0.5 y Sumitomo AA04.

PALABRAS CLAVES: Alúmina-circona, compuestos nanoestructurados, métodos coloidales, sinterización dinámica.

ABSTRACT

The colloidal processing route was used with the purpose of modifying the surface of alumina particles with a zirconium alkoxide; once calcinated they produced nanostructured composite powders of alumina-zirconia. These, were then suitably processed so that nanocomposite materials with a homogeneous distribution of a second phase of tetragonal zirconia nanoparticles within the alumina matrix were obtained.

The study of dynamic sintering is presented and the differences between alumina composites produced with different raw materials (Taimei TM-DAR, Sasol SPA 0.5 and Sumitomo AA04) were established.

KEYWORDS: Alumina-zirconia, nanostructured composites, colloidal processing, dynamic sintering.

1. INTRODUCCIÓN

El sistema $Al_2O_3-ZrO_2$ ha sido objeto de numerosos estudios durante los últimos 25 años con el fin de desarrollar materiales cerámicos para aplicaciones estructurales, debido que existe la posibilidad de diseñar en este sistema materiales compuestos con alta tenacidad, dureza y resistencia mecánica [1].

En la década de 1980-1990, Claussen y otros realizaron investigaciones encaminadas a la utilización de la circona como segunda fase en materiales cerámicos compuestos, y demostraron que la inclusión de circona no estabilizada en una matriz de alúmina podía quedar retenida en su forma tetragonal a temperatura ambiente en forma de microcristales [2, 3, 4, 5]. Otros trabajos presentaron la posibilidad de reforzar las matrices de alúmina mediante la incorporación de ambas fases de circona, la cúbica y la tetragonal. La fase tetragonal según Garvie y otros investigadores [6], se estabiliza gracias a que poseen una energía superficial que es mucho más baja que la correspondiente a la fase monoclinica. Entre los

mecanismos de reforzamiento más probables que se proponen en ese momento como responsables del incremento de la resistencia de estos materiales, se pueden citar el de transformación de fase y el de microfisuración, predominando el de transformación de fase cuando la fase dominante de circona es la t- ZrO_2 .

Se considera que el procesamiento de materiales compuestos cerámicos del sistema $Al_2O_3-ZrO_2$ con alta resistencia mecánica y tenacidad, es muy delicado, dada la dificultad que existe para controlar el tamaño y la distribución homogénea de la circona en la matriz de alúmina.

Como una alternativa y pretendiendo avanzar en esta línea de investigación se inició en el Grupo de Materiales Nanoestructurados del Instituto Nacional del Carbón, CSIC, en colaboración con el ICM-ICMM-CSIC, el estudio de una nueva vía de procesamiento de materiales de alúmina-circona mediante una RUTA COLOIDAL MODIFICADA [7].

MARIA ESPERANZA LÓPEZ

Ingeniera de Minas y Met., Ph. D.
Profesora
Universidad de Antioquia
melopez@udea.edu.co

RAMÓN TORRECILLAS

Físico, Ph. D.
Investigador
Instituto Nacional del Carbón,
CSIC, España.
rtorre@incar.csic.es

LUIS ANTONIO DIAZ

Geólogo, Ph. D.
Instituto Nacional del Carbón,
CSIC, España.
ladiaz@incar.csic.es

Este artículo presenta los resultados de la sinterización dinámica de estos materiales compuestos de alúmina-circona, que se elaboran con diferentes materias primas: Taimei TM-DAR, Sasol SPA 0.5 y Sumitomo AA04. Igualmente se establecen las diferencias a nivel de las microestructuras y en las densidades para las diferentes alúminas conformadas por prensado isostático en frío y se relacionan con la posterior cocción en atmósfera de aire a 1530°C.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se obtuvieron tanto materiales de alúmina monolíticos como compuestos alúmina-circona. Para la obtención de materiales de alúmina monolítica se utilizaron tres tipos de alúmina: Taimei TM-DAR, Sasol SPA 0.5 y Sumitomo AA04, todas de la fase alfa y de pureza superior al 99.99% (en peso). Como precursor de las nanopartículas de circonia formadas “in situ” se empleó el alcóxido de circonio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Zr}$) de la casa Aldrich® (Zirconium IV-propoxide). El circonio se encontraba diluido en propanol en una concentración al 70% en peso. La adición del alcóxido, se hizo en tres proporciones: 0,5; 1,0 y 2,5% de ZrO_2 (porcentajes en peso). Cuando las partículas de alúmina se dispersan en etanol, protones o hidroxilos son adsorbidos en la superficie del óxido de aluminio. La adición del alcóxido causa una reacción de sustitución entre el alcóxido metálico y los grupos OH de la superficie de la alumina. Luego, el polvo modificado seco se tamiza por debajo de 60 μm . Los polvos dopados y sin dopar fueron caracterizados mediante diferentes técnicas experimentales tales como microscopia electrónica de transmisión en imágenes obtenidas en un equipo de marca JEOL 2000 FX; difracción de rayos X en un equipo de marca SIEMENS® modelo D 5000 y mediante un análisis térmico realizado en un equipo de INSTRUMENTS® Modelo SDT 2960; adicionalmente se les realizó el ensayo de densidad con picnómetro de helio de marca Micromeritics® modelo "Accupyc 1330" y análisis granulométricos en el equipo Coulter® LS 13320.

El conformado se realizó por prensado isostáticamente en frío (CIP) a 200 MPa con una prensa “ABB Autoclave Engineers®”. Los compactos obtenidos se sinterizaron en atmósfera de aire a 1530 °C/2h con una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Se obtuvieron muestras de 5 cm de largo y 1,3 cm de diámetro, las cuales se fragmentaron para realizar la mayoría de los ensayos de caracterización. Igualmente se realizó un estudio dinámico de la sinterización en un dilatómetro vertical SETSYS® 16/18 Setaram, 1750 TMA. Se hicieron mediciones de la densidad global o “bulk” en picnómetro Geopyc®1360 de las muestras en verde, tanto de las alúminas sin dopar como de las dopadas con el 2,5% de circonia.

Los análisis microestructurales realizados con microscopia electrónica, SEM, en un equipo ZEISS® modelo DSM 942 permitieron ver el efecto inhibitor de

las nanopartículas de circonia, tetragonal metaestable, sobre el crecimiento del grano de la matriz de alúmina y la distribución homogénea de la segunda fase.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 MATERIAS PRIMAS

3.1.1 Microscopia electrónica de barrido

En las figuras 1, 2 y 3, se muestran las imágenes de microscopia electrónica de barrido a 20.000 aumentos, de las partículas del polvo de partida de las tres alúminas. Las alúminas Taimei TM-DAR y Sasol SPA 0.5, presentan partículas aglomeradas de forma irregular, mientras que en la alúmina Sumitomo AA04 se observan las partículas individuales con forma redondeada y con una mejor cristalización característica de la α -alúmina.

3.1.2 Análisis granulométrico de los polvos de alúmina

La alúmina Taimei TM-DAR es de tamaño nanométrico, con un promedio de 162 nm y valores comprendidos entre 67 nm y 350 nm. La distribución de tamaños es normal, con un rango estrecho de tamaños. Esta alúmina es la que presenta un tamaño más fino de las tres alúminas estudiadas.

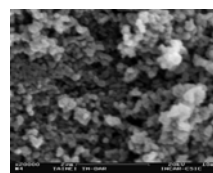


Figura 1. Imagen MEB del polvo de alúmina de partida Taimei TM – DAR.

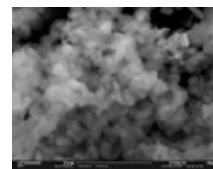


Figura 2. Imagen MEB del polvo de alúmina de partida SASOL – SPA – 0,5

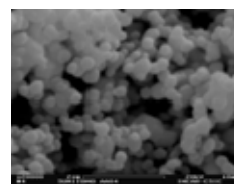


Figura 3. Imagen MEB del polvo e alúmina de partida Sumitoma – AA04.

La alúmina Sasol SPA-0,5 tiene un tamaño promedio de partícula de 527 nm, y un tamaño máximo de 1682 nm. Está alúmina tiene una distribución normal con un rango más amplio de tamaños que la alúmina Taimei TM-DAR y que la Alúmina Sumitomo AA04. La alúmina Sumitomo AA04 es un material particulado que también posee una distribución normal, con tamaños entre 500 nm y 1067 nm, presenta un tamaño promedio de partícula de

799 nm y tiene la distribución de tamaños más estrecha de las tres alúminas estudiadas. Los diámetros promedio de partícula obtenidos mediante cálculos hechos sobre imágenes de microscopía electrónica de barrido, comparados con el obtenido mediante el análisis con el equipo Coulter, para los diferentes polvos de alúmina se encuentran en la Tabla 1.

MÉTODO	Diámetro promedio, μm		
	Taimei TM-DAR	Sasol SPA 0.5	Sumitomo AA04
Cristal por MEB	0,110	0,440	0,520
Granulométrico por Coulter	0,162	0,527	0,799

Tabla 1. Diámetro promedio de partícula obtenido por SEM y mediante láser Coulter.

3.1.3. Densidad real

Los resultados de la densidad real obtenidos con el picnómetro de helio para las diferentes alúminas se presentan en la Tabla 2.

Clase de alúmina	Densidad real, g/cc	Desviación, g/cc
Taimei TM-DAR	3,9315	$\pm 0,0025$
Sasol SPA 0.5	3,9489	$\pm 0,0011$
Sumitomo AA04	3,9818	$\pm 0,0011$

Tabla 2. Densidad real para el polvo de partida de las tres alúminas en estudio.

3.2. POLVOS NANOESTRUCTURADOS

La mayoría de los restos del alcóxido, que son grupos orgánicos, se eliminan con un calentamiento superior a 400 °C, en una reacción oxidante que ocasiona el paso desde la forma M(OR)_{n-m} al compuesto M_xO_y de la Figura 4, y de esta manera se evita que queden impurezas que puedan afectar la microestructura y la composición de material [8].

Por este motivo, a una parte de las muestras de los polvos de alúmina modificados con el alcóxido de circonio se les hizo un tratamiento térmico a 450 °C durante dos horas y se les llamó “calcinadas”. La temperatura de calcinación fue inferior a la utilizada en anteriores trabajos del Grupo de Investigación de Materiales Nanoestructurados, Incar-CSIC, inferior a 850 °C [8], ya que en esta investigación se buscaba controlar el crecimiento de las nanopartículas de circonia, y poder estudiar los efectos en la microestructura y en la densidad.

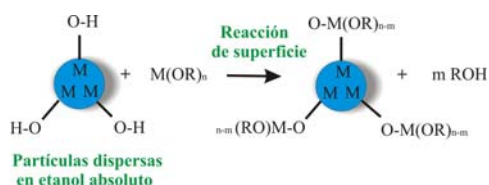


Figura 4. Reacción de sustitución entre el alcóxido metálico y los grupos OH en la superficie de la alúmina [8].

En una tesis doctoral previa, de Schehl [9], se comprobó el efecto de la temperatura de calcinación sobre el tamaño de las partículas formadas a partir de alcóxidos

metálicos. El resto de las muestras no fueron sometidas a ningún tratamiento térmico y se denominaron por tanto “sin calcinar”.

La Figura 5, muestra las imágenes obtenidas por TEM a 200 kV, para el polvo de alúmina Sumitomo AA04 dopado con el 2,5% de circonia, cuando la muestra se calcinó a 450 y a 850 °C. A la vista de las imágenes, se pone de manifiesto la influencia de la temperatura de calcinación sobre el tamaño de las nanopartículas de la segunda fase. En estas microfotografías TEM se puede ver claramente la formación de las partículas de circonia sobre la superficie de los granos de alúmina. La circonia tiene tamaños muy pequeños que están comprendidos entre 5 y 30 nm. Además, como se corroboró posteriormente mediante análisis de DRX, cristaliza en el sistema tetragonal (Figura 6).

En este Figura 6 se presentan los difractogramas de rayos X para el polvo de alúmina de partida de la alúmina Sumitomo AA04 pura, y para esta misma alúmina dopada con el 2,5% de circonia (% en peso) y calcinada posteriormente en aire a 850 °C durante dos horas. En ambos difractogramas se observan los principales picos de la alúmina (corindón) para valores de 2θ : 25,5°; 35°; 38°; 43°; 52° y 57,5°. La circonia tetragonal se detectó en el polvo dopado con 2,5 de circonia cuando se calcinó a 850 °C, observándose una leve señal de sus principales picos en 2θ : 30° y 50,5° cuya orientación es (111) y (202) respectivamente.

Los difractogramas para las otras dos alúminas dopadas y sin dopar son similares, presentando las mismas señales en 2θ .

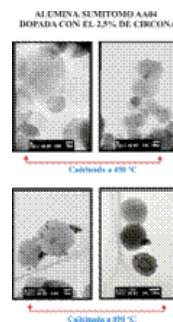


Figura 5. Comparación de la alúmina Sumitomo AA04 dopada con el 2,5% de circonia, calcinada a 450°C y a 850°C

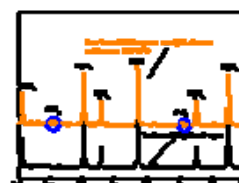


Figura 6. DRX de la alúmina de partida Sumitomo AA04 y la dopada con 2,5 ZrO_2 después de calcinación a 850°C.

3.2.1 Análisis termogravimétricos

Se llevaron a cabo los análisis termogravimétricos para los tres tipos de alúminas dopadas con el 2,5% de ZrO_2 , cuando fueron sometidas a las condiciones iniciales de 25 °C/90% de humedad, con el fin de compararlas con las alúminas de partida (Figura 7). El valor del 90% de humedad, se estudió para complementar estudios anteriores realizados en el Grupo de Investigaciones de Materiales Nanoestructurados y ver sensibilidad a grupos OH en el método coloidal y cuyos resultados se encuentran en una tesis doctoral [7]. Como cabría esperar, en el caso de las alúminas dopadas con circonia, se observan mayores pérdidas de peso, si bien en todos los casos son inferiores al 2%. En cuanto a la influencia del tipo de alúmina, existe una correlación directa entre las alúminas dopadas y las originales, la que presenta mayor pérdida en peso es la Taimei TM-DAR, seguida de la Sasol SPA 0.5 y finalmente la que presenta menores pérdidas es la Sumitomo AA04.

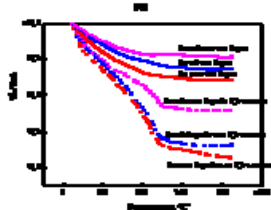


Figura 7. TG de las alúminas de partida y las dopadas con el 2,5 ZrO_2 .

En todas las alúminas dopadas, las pérdidas de peso tienen lugar hasta los 450-500 °C. A partir de esa temperatura se aprecia una tendencia a estabilizarse, es decir, a mantener el peso constante. Se puede considerar que a las temperaturas mencionadas, ya se han eliminado los compuestos orgánicos provenientes del alcóxido de circonio y por lo tanto ya han tenido lugar todas las reacciones de transformación de M(OR)_{n-m} en compuestos de tipo M_xO_y , que involucran disminuciones de peso en la muestra. Como se ha mencionado anteriormente, también se escogió la temperatura de 450 °C en función de estudios anteriores sobre el aumento del tamaño de las partículas obtenidas de la segunda fase de materiales compuestos cerámicos con la temperatura.

3.2 CONFORMADO

En este estudio se tuvieron en cuenta las alúminas sin dopar y las que fueron tratadas inicialmente a 25 °C/90% de humedad. Las medidas se llevaron a cabo para las muestras dopadas tal y como se obtienen, y las mismas muestras calcinadas a 450 °C (Tabla 3). Los cálculos para determinar la densidad teórica de las alúminas dopadas se hicieron en base a la ley de mezclas con un valor teórico de densidad de 3,985 g/cm³ para la alúmina y de 6,1 g/cm³ para la circonia tetragonal [10]. Este estudio se complementa con la prueba de sinterización dinámica llevada a cabo sobre las mismas muestras.

3.3 SINTERIZACIÓN

Con los datos de las curvas de sinterización dinámica se construyó la Tabla 4 que permite determinar las temperaturas a las que se presentan las diferentes etapas de la sinterización según los criterios de Reed [11], donde se dice que en la primera etapa de la sinterización en el estado sólido la porosidad disminuye en un 12% y que en el estado final los materiales heterogéneos presentan una porosidad inferior al 15%. También se muestra el porcentaje de densidad teórica que se alcanza a la temperatura de 1530 °C y el alcanzado cuando se mantiene a esta temperatura durante dos horas.

Ref.	Condiciones	Densidad Geopyc, g/cc	% DT
T34	Taimei TM-DAR, sin dopar	2,1672±0,0343	53,91
T9	Taimei TM-DAR con 2,5% ZrO_2 , 25 °C/90% hum, sin calcinar	2,0962±0,0255	52,15
T12	Taimei TM-DAR con 2,5% ZrO_2 , 25 °C/90% hum, calcinada 450 °C	2,0127±0,0277	50,07
S26	Sasol SPA 0.5, sin dopar	2,2018±0,0171	55,25
S1	Sasol SPA 0.5 con 2,5% ZrO_2 , 25 °C/90% hum, sin calcinar	2,2410±0,0230	55,75
S4	Sasol SPA 0.5 con 2,5% ZrO_2 , 25 °C/90% hum, calcinada 450 °C	2,1701±0,0325	53,99
U25	Sumitomo AA04, sin dopar	2,2095±0,0332	55,45
U1	Sumitomo AA04 con 2,5% ZrO_2 , 25 °C/90% hum, sin calcinar	2,2431±0,0346	55,80
U4	Sumitomo AA04 con 2,5% ZrO_2 , 25 °C/90% hum, calcinada 450 °C	2,2095±0,0207	54,97

Tabla 3. Densidad global “bulk” de las alúminas en verde dopadas con el 2,5% de circonia y sin dopar. CIP: 200 MPa.

De esta Tabla 4 se puede decir que en las alúminas sin dopar, independiente del tipo de matriz de alúmina, todos los estados de la sinterización ocurren a una temperatura más baja que para las alúminas dopadas con el 2,5% de circonia.

En lo que se refiere a las distintas alúminas, la temperatura a la que se alcanzan los distintos estados sigue siempre la secuencia Taimei < Sasol < Sumitomo. Este comportamiento coincide con la teoría de sinterización del estado sólido que dice que los materiales que contienen las partículas de tamaño más pequeño, como es el caso de esta alúmina Taimei TM-DAR, sinterizan más rápido que las demás que tienen un tamaño mayor (numeral 3.1.2).

Ref.	Condiciones	T _{Inicio sint} , °C	T _{Intermedio} , °C	T _{Finab} , °C	% DT ₁₅₃₀ , °C	% DT ₁₅₃₀ , °C/2h
T34	Taimei TM-DAR, sin dopar	1195	1195-1310	1310	95,6	100
T9	Taimei TM-DAR con 2,5% ZrO_2 , 25 °C/90% hum, sin calcinar	1370	1370-1438	1438	95,5	99,34
T12	Taimei TM-DAR con 2,5% ZrO_2 , 25 °C/90% hum, calcinada 450 °C	1380	1380-1470	1470	95,5	99,55
S26	Sasol SPA 0.5, sin dopar	1220	1220-1440	1440	92,0	99,14

S1	Sasol SPA 0.5 con 2,5% ZrO_2 , 25 °C/90% hum, sin calcinar	1435	1435-1498	1498	93,3	97,63
S4	Sasol SPA 0.5 con 2,5% ZrO_2 , 25 °C/90 % hum, calcinada 450 °C	1424	1424-1510	1510	92,0	98,26
U25	Sumitomo AA04, sin dopar	1340	1340-1495	1495	87,8	98,51
U1	Sumitomo AA04 con 2,5% ZrO_2 , 25 °C/90% hum, sin calcinar	1450	1450-1527	1527	85,8	98,29
U4	Sumitomo AA04 con 2,5% ZrO_2 , 25 °C/90% hum, calcinada 450 °C	1465	1450.....	No llegó	82,0	98,73

Tabla 4. Temperaturas de las diferentes etapas de la sinterización según criterio de Reed [11] para las alúminas dopadas con el 2,5% de circonia.

Otra conclusión interesante, y que está de acuerdo con lo observado por Ozcan y Briscoe [12] en su caso trabajando con alúminas sin dopar, es que en los materiales compactados con menor densidad en verde tiene lugar una mayor contracción y con una velocidad de densificación mayor (ver valores en la Tabla 4). Este comportamiento se observó tanto para las alúminas sin dopar como las dopadas en el estudio de sinterización dinámica.

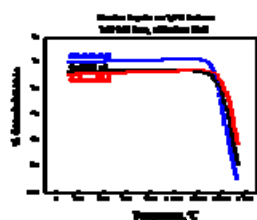


Figura 8. Sinterización dinámica Taimei TM DAR Sasol SPA 0,5 Y Sumitomo AA04 con 2,5% ZrO_2 (25°C/90% hum). Sin calcinar. Sinterización a 1530°C.

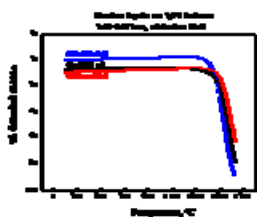


Figura 9. Sinterización dinámica Taimei TM DAR, Sasol SPA 0.5 y Sumitomo AA04 con 2,5% ZrO_2 (25°C/90%hum). Calcinación a 450°C sinterización a 1530°C.

3.3.1 Densidad aparente

En las figuras 10-12 se muestran los resultados de la densidad aparente “bulk” en términos de porcentaje de densidad teórica para las alúminas Taimei TM-DAR, Sasol SPA 0.5 y Sumitomo AA04 sin dopar, con las dos condiciones del tratamiento inicial y las diferentes adiciones de circonia.

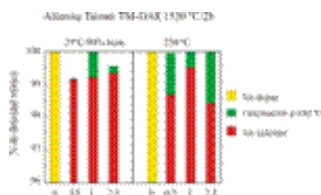


Figura 10. Porcentaje de densidad teórica para la alúmina Taimei TM – DAR con las dos condiciones iniciales de tratamiento y diferentes adiciones de circonia. CIP Sinterización 1530°C

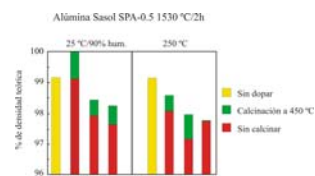


Figura 11. Porcentaje de densidad teórica para la alúmina Sasol SPA 0.5 con las dos condiciones iniciales de tratamiento y diferentes adiciones de circonia. CIP Sinterización 1530°C

Los materiales de matriz de alúmina Taimei TM-DAR, bajo las condiciones estudiadas, han sufrido todos los estados de la sinterización. Los materiales compuestos con las matrices de las alúminas Sasol SPA 0,5 y Sumitomo AA04, que tienen tamaños de partículas mayores (Tabla 1) no han alcanzado el 100% de densidad teórica, indicando esto que sería necesario variar el ciclo de sinterización, modificando variables como el tiempo o una temperatura más alta para que sea posible completar la última etapa de la sinterización, se cierran los poros y densifique bien el material.

3.3.2. Microestructura

Como se puede observar en las microscopías electrónicas, SEM, para todos los materiales compuestos de matriz cerámica la tendencia en el tamaño de la matriz de alúmina sigue la secuencia: alúmina sin dopar > alúmina con 0,5% ZrO_2 > alúmina con 1,0% ZrO_2 > alúmina con 2,5% ZrO_2 (figuras 13-15). En estas imágenes el fondo gris corresponde a la matriz de alúmina y los puntos blancos corresponden a la circonia.

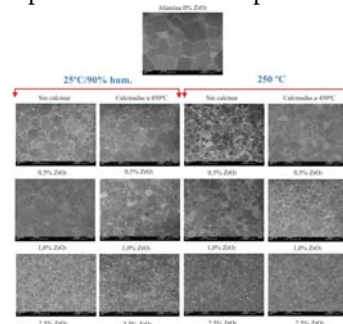


Figura 13. Imágenes MEB de la alúmina Taimei TM-DAR para las dos condiciones iniciales estudiadas. Dopada y sin dopar. CIP. Sinterización a 1530 °C/2 h.

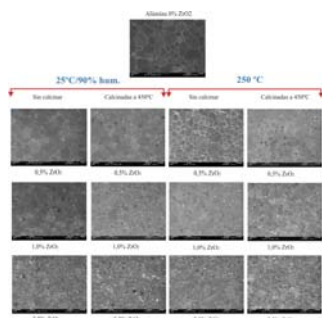


Figura 14. Imágenes MEB de la alúmina Sasol SPA 0.5 para las dos condiciones iniciales estudiadas. Dopada y sin dopar. CIP. Sinterización a 1530 °C/2 h.

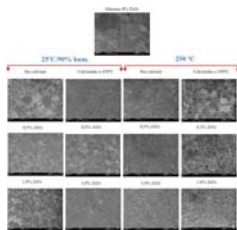


Figura 15. Imágenes MEB de la alúmina Sumitomo AA04 para las dos condiciones iniciales estudiadas. Dopada y sin dopar. CIP. Sinterización a 1530 °C/2 h.

4. CONCLUSIONES

Se utilizó un compuesto organometálico, el alcóxido de circonio, y una ruta coloidal para recubrir partículas cerámicas de tamaño micrométrico y nanométrico. Se obtuvieron materiales compuestos donde el alcóxido es el precursor de la segunda fase, la zircona.

En cuanto al estudio de sinterización dinámica en todas las alúminas estudiadas se aprecia un retardo en el inicio del proceso de sinterización cuando las alúminas están dopadas en comparación con las alúminas puras. La temperatura a la que se alcanzan los distintos estados de la sinterización en estado sólido sigue siempre la secuencia Taimei < Sasol < Sumitomo y es independiente de si es dopada o no, de si es calcinada o no. Este comportamiento se corresponde con la teoría de sinterización del estado sólido que dice que los materiales que contienen las partículas de tamaño más pequeño, como es el caso de la alúmina Taimei TM-DAR, sinterizan más rápidamente que los de tamaño grueso.

De los materiales compuestos de matriz de alúmina dopados con zircona los que presentan densidades más altas son los elaborados a partir de la alúmina Taimei TM-DAR, cuya principal diferencia entre esta alúmina y el resto de alúminas utilizadas en este trabajo radica en su granulometría mucho más fina.

En todos los materiales obtenidos con matriz de alúmina se observa una microestructura equiaxial densa, morfología típica para la alúmina que posee una cristalización hexagonal que indica un crecimiento normal de los granos durante la sinterización.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. V.V. Srdic. and L. Radonjic, "Transformation toughening in sol-gel-derived alumina-zirconia composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 8, pp.2056-2060, 1997.
- [2] T. Kosmac, M.V. Swain and N. Claussen, "The role of tetragonal and monoclinic ZrO_2 particles in the fracture toughness of $Al_2O_3-ZrO_2$ ", *Materials Science and engineering*, 71, pp. 57-64, 1985.
- [3] N.Claussen, J.Steeb and R.F. Pabst, "Effect of induced microcracking on the fracture toughness of ceramics", *Am. Ceramic. Soc. Bul.*, 56, pp. 599-562, 1977.
- [4] N. Claussen, "Fracture Toughness of Al_2O_3 with an Unstabilized ZrO_2 Dispersed Phase", *J. Am. Ceram. Soc.* 59, 1-2, pp. 49-51, 1976.
- [5] R.C. Garvie, "Stabilization of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals", *The Journal of Physical Chemistry*, 82, 2, pp. 218-224, 1978.
- [6] T. Mitsushashi, M. Ichihara, and U. Tatsuke, "Characterization and stabilization of metastable tetragonal ZrO_2 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 2, pp. 97-101, 1974.
- [7] M. E. López, "Síntesis coloidal de materiales compuestos nanoestructurados con matrices de alúmina y de aluminio mediante la utilización de alcóxido de circonio", Tesis doctoral Universidad de Oviedo, Oviedo, 2006. 254 p.
- [8] M. Schehl, L.A. Díaz and R Torrecillas, "Alumina nanocomposites from powder-alkoxide mixtures", *Acta Materialia*, 50, 5, pp. 1125-113, 2002.
- [9] M. Schehl, "Nanocomposites de alúmina", Tesis doctoral Universidad de Oviedo, Oviedo, 2001, 200 p.
- [10] C. C. Koch, "Nanocrystalline Materials: Mechanical Properties", *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2005, pp. 5901-5905.
- [11] J.S. Reed, "Principles of ceramics processing", Second edition, Ed. John Wile, USA, 1995, 658 p.
- [12] W. Pabst, G. Ticha and E. Gregorova, "Effective elastic properties of alumina-zirconia composite ceramics - part 3. Calculation of elastic moduli of polycrystalline alumina and zirconia from monocrystal data", *Ceramics-Silikaty*, 48, 2, pp. 41-48, 2004.

6. AGRADECIMIENTOS

M.E. LÓPEZ, agradece a COLCIENCIAS por la beca de doctorados en el exterior (2002). A la UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA, por la comisión de estudios y al Grupo de Materiales Nanoestructurados, INCAR-CSIC, España.