

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA**

**MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA**



**T E S I S**

**SÍNTESIS DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS PARA USO EN  
CERÁMICA ESTRUCTURAL**

**Que para obtener el grado de**

**DOCTOR EN CIENCIAS**

**P R E S E N T A**

**JOSÉ CONSTANTINO GONZÁLEZ CRISOSTOMO**

**DIRECTOR DE TESIS**

**Dr. GERARDO CESAR DÍAZ TRUJILLO**

**Tijuana, B. C.**

**Noviembre de 2017**

**Universidad Autónoma de Baja California**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA**  
**COORDINACIÓN DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

FOLIO No. 222

Tijuana, B. C., a 12 de octubre de 2017

**C. José Constantino González Crisóstomo**  
**Pasante de: Doctor en Ciencias**  
**Presente**

El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la  
Opción TESIS

Es propuesto, por el C. Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo

Quienes serán los responsables de la calidad del trabajo que usted presente,  
referido al tema: “SÍNTESIS DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS PARA  
USO EN CERÁMICA ESTRUCTURAL”

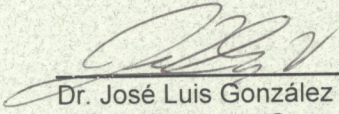
el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

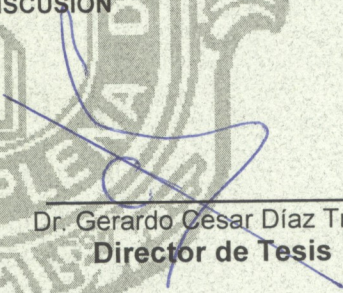
- I.- INTRODUCCIÓN
- II.- GENERALIDADES
- III.- EXPERIMENTAL
- IV.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE BAJA CALIFORNIA



FACULTAD DE CIENCIAS  
QUÍMICAS E INGENIERÍA

  
Dr. José Luis González Vázquez  
Sub-Director Secretario

  
Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo  
Director de Tesis

  
Dr. Luis Enrique Palafox Maestre  
Director

## DEDICATORIA

Quiero agradecer a Dios por darme la fortaleza e inteligencia para poder llevar a cabo esta obra y permitirme llegar a ser lo que tan anheladamente soñé.

A mi familia que amo infinitamente y le ofrezco muy especialmente este logro; Mi esposa Jaqueline Morales que siempre me apoyo en todo momento y me alentaba para seguir adelante, mis hijos José Constantino y Danitza Jaqueline; mis padres Guillermina Crisostomo y Constantino González por su apoyo incondicional, por inculcarme que en la vida hay que luchar y trabajar para llegar a ser alguien y conseguir lo que uno desea. Su apoyo fue muy valioso y me dio las fuerzas para llegar a esta meta.

A mis compañeros y amigos que me apoyaron siempre y enriquecieron con sus conocimientos y amistad.

## AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

Se contó con apoyo financiero de la Universidad Autónoma de Baja California a través del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

A raíz de la presente investigación se generará una serie de proyectos de tesis a nivel Maestría en Ciencias en el Programa Institucional de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería y dentro registro de proyecto: *Materiales cerámicos nanoestructurados con aplicaciones en las áreas de Ingeniería, Medio Ambiente y de la Salud* en Coordinación de Posgrado e Investigación de la Universidad Autónoma de Baja California y que permite ofrecer el presente trabajo de investigación dentro de la *labor experimental* que se está realizando en colaboración con el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México (IIM-UNAM), institución incluida dentro del grupo de colaboradores.

Un agradecimiento muy especial para el Dr. Miguel Ángel Rodríguez por toda la ayuda prestada, por sus interesantes comentarios y aportaciones durante mi estancia en el Instituto de Cerámica y Vidrio, (ICV-CSIC, Madrid España). Así mismo, quisiera agradecer a la Dra. María Elena Villafuerte y al Dr. Ignacio Alejandro Figueroa por permitirme usar sus laboratorios en mis estancias en el IIM-UNAM, además por sus valiosos comentarios y sugerencias a la presente investigación.

Se desea hacer patente el agradecimiento a *MC. Adriana Tejeda* por el apoyo brindado en soporte técnico en la caracterización mineralógica por medio de Difracción de Rayos X, al *Dr. Omar Novelo Peralta* por el apoyo en Microscopia Electrónica de Barrido, *Ing. Carlos Flores Morales* por apoyo en Microscopia de Fuerza Atómica y al *Dr. Gabriel Lara* por mostrarme el uso del microdurómetro. Además de agradecer a *D. Ángel de Pablos* por el apoyo en la sinterización de las muestras por Spark Plasma Sintering, a *D. Jose*

**Jiménez García** por la asistencia durante la medición de propiedades mecánicas, al **Dr. Nilo Cornejo Gómez** por su paciencia al enseñarme el uso del microscopio de barrido TM-1000 y a la **Dra. Sara Sereña Palomares** por asistirme en el uso del microscopio óptico para medir las indentaciones y grietas de las muestras sinterizadas.

Un agradecimiento muy especial para la **Dra. Cristina Castañón** por haber estado siempre presente y puntual cada final de semestre en las evaluaciones y sobre todo por sus aportaciones.

Por último, agradecer la labor de mi tutor, **Dr. Cesar Gerardo Díaz Trujillo** por haberme ofrecido la oportunidad de realizar este proyecto y haberme aguantado durante tantos meses y por mostrarme lo que es realmente la investigación. Mis más sinceros agradecimientos por todo su apoyo.

## ÍNDICE

|                                       | Página   |
|---------------------------------------|----------|
| Hoja de aprobación.....               | ii       |
| Dedicatoria.....                      | iii      |
| Agradecimientos.....                  | iv       |
| Índice General.....                   | vi       |
| Lista de abreviaturas y símbolos..... | x        |
| Lista de figuras.....                 | xi       |
| Lista de tablas.....                  | xvii     |
| Resumen.....                          | xix      |
| <br>                                  |          |
| <b>I. INTRODUCCIÓN.....</b>           | <b>1</b> |
| I.1 Justificación.....                | 4        |
| I.2 Hipótesis.....                    | 5        |
| I.3 Impactos.....                     | 5        |
| I.3.1 Impacto científico.....         | 5        |
| I.3.2 Impacto tecnológico.....        | 5        |
| I.3.3 Impacto ambiental.....          | 6        |
| I.3.4 Impacto social.....             | 6        |
| I.3.5 Impacto económico.....          | 6        |
| I.4 Objetivos.....                    | 7        |
| I.4.1 Objetivo general.....           | 7        |
| I.4.2 Objetivos específicos.....      | 7        |
| I.5 Metas.....                        | 8        |
| <br>                                  |          |
| <b>II. GENERALIDADES.....</b>         | <b>9</b> |
| II.1 Nanotecnología.....              | 9        |
| II.2 Nanomateriales.....              | 12       |
| II.2.1 Tipos de nanomateriales.....   | 15       |
| II.2.1.1 Liposomas.....               | 15       |

|   |           |
|---|-----------|
| II.2.1.2 Dendrímeros.....   | 17        |
| II.2.1.3 Basados en metales.....  | 18        |
| II.2.1.3.1 Puntos cuánticos.....  | 18        |
| II.2.1.3.2 Nanopartículas metálicas.....  | 19        |
| II.2.1.4 Basados en carbono.....  | 24        |
| II.2.1.4.1 Fullerenos.....  | 25        |
| II.2.1.4.2 Nanotubos de carbono.....  | 27        |
| II.2.1.4.3 Grafeno.....   | 28        |
| II.2.1.5 Nanocompositos.....  | 30        |
| II.2.1.5.1 Nanocompositos de matriz cerámica.....   | 31        |
| II.2.1.5.2 Nanocompositos de matriz polimérica.....   | 31        |
| II.2.1.5.3 Nanocompositos de matriz metálica.....   | 32        |
| II.3 Métodos de síntesis de nanomateriales.....   | 32        |
| II.4 Propiedades y aplicaciones de los nanomateriales.....  | 37        |
| II.5 Materiales cerámicos avanzados.....  | 46        |
| II.5.1 Nitruros.....  | 52        |
| II.5.1.1 Nitruro de Aluminio (AlN).....   | 54        |
| II.5.1.2 Nitruro de boro (BN).....  | 55        |
| II.5.2 Boruros.....   | 56        |
| II.5.2.1 Diboruro de titanio (TiB <sub>2</sub> ).....   | 56        |
| II.6 Sinterización.....   | 60        |
| II.6.1 Sinterización por arco eléctrico, Spark Plasma Sintering (SPS).....  | 66        |
| <b>III. EXPERIMENTAL.....</b>   | <b>69</b> |
| III.1 Disolventes.....  | 69        |
| III.2 Reactivos.....  | 69        |
| III.3 Materiales compuestos de sistema AlN-X (X=Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> y Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ).....                  | 69        |
| III.4 Materiales compuestos de sistema TiB <sub>2</sub> (X=Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> y Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ).....       | 70        |
| III.5 Materiales compuestos de sistema AlN-TiB <sub>2</sub> -X (X=Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> y Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ).... | 71        |
| III.6 Caracterización de las muestras sinterizadas.....   | 71        |
| III.6.1 Determinación de la densidad.....   | 72        |

|   |           |
|---|-----------|
| III.6.1.1 Densidad aparente por el principio de Arquímedes.....   | 72        |
| III.6.1.2 Densidad de volumen (Bulk density).....   | 74        |
| III.6.1.3 Densidad teórica.....   | 75        |
| III.6.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....   | 76        |
| III.6.3 Microscopia de fuerza atómica (MFA).....  | 79        |
| III.6.4 Espectroscopia por dispersión de energía (EDS).....   | 81        |
| III.6.5 Espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier (FT-IR).....  | 81        |
| III.6.6 Difracción de rayos X (XRD).....  | 82        |
| III.6.7 Medición de dureza: Indentación Vickers.....  | 84        |
| III.6.8 Tenacidad a la fractura.....  | 86        |
| <b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>  | <b>88</b> |
| IV.1 Caracterización de AlN y TiB <sub>2</sub> .....  | 88        |
| IV.1.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier (FT-IR).....   | 88        |
| IV.1.2 Difracción de rayos X.....   | 90        |
| IV.1.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....  | 91        |
| IV.2 Caracterización de las muestras sinterizadas.....  | 92        |
| IV.2.1 Sistema AlN-X (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> y Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ).....                          | 93        |
| IV.2.1.1 Determinación de la densidad.....  | 93        |
| IV.2.1.1.1 Densidad teórica.....  | 93        |
| IV.2.1.1.2 Densidad aparente.....   | 94        |
| IV.2.1.2 Difracción de rayos X.....   | 96        |
| IV.2.1.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....  | 97        |
| IV.2.1.4 Microscopia de fuerza atómica (AFM).....   | 100       |
| IV.2.1.5 Caracterización mecánica.....  | 103       |
| IV.2.1.5.1 Medición de dureza Vickers.....  | 103       |
| IV.2.1.5.2 Medición de tenacidad a la fractura.....   | 105       |
| IV.2.2 Sistema TiB <sub>2</sub> -X dopado con (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> y Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )..... | 106       |
| IV.2.2.1 Determinación de la densidad.....  | 106       |
| IV.2.2.1.1 Densidad teórica.....  | 107       |
| IV.2.2.1.2 Densidad aparente.....   | 107       |

|  |            |
|--|------------|
| IV.2.2.2 Difracción de rayos X.....  | 110        |
| IV.2.2.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....   | 111        |
| IV.2.2.4 Microscopia de fuerza atómica (MFA).....  | 113        |
| IV.2.2.5 Caracterización mecánica.....   | 116        |
| IV.2.2.5.1 Medición de dureza Vickers.....   | 116        |
| IV.2.2.5.2 Medición de tenacidad a la fractura.....  | 118        |
| IV.2.3 Sistema AlN-TiB <sub>2</sub> -X (X=Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> y Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )..... | 119        |
| IV.2.3.1 Determinación de la densidad.....   | 119        |
| IV.2.3.1.1 Densidad teórica.....   | 119        |
| IV.2.3.1.2 Densidad aparente.....  | 120        |
| IV.2.3.2 Difracción de rayos X.....  | 124        |
| IV.2.3.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....   | 129        |
| IV.2.3.4 Caracterización mecánica.....   | 137        |
| IV.2.3.4.1 Medición de dureza Vickers.....   | 137        |
| <b>CONCLUSIONES.....</b>   | <b>140</b> |

## LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

|     |                    |
|-----|--------------------|
| %   | Porcentaje         |
| °C  | Grados centígrados |
| nm  | nanómetros         |
| MPa | Megapascales       |
| GPa | Gigapascales       |
| (s) | Sólido             |
| (g) | gas                |

### Símbolos griegos

|          |                 |
|----------|-----------------|
| ~        | Aproximadamente |
| Å        | Angstrom        |
| $\alpha$ | Alfa            |
| $\beta$  | Beta            |

## LISTA DE FIGURAS

| <b><u>Figura</u></b>   | <b><u>Página</u></b> |
|--|----------------------|
| 1. Clasificación de los nanomateriales.....  | 13                   |
| 2. Tamaño de los nanomateriales .....  | 15                   |
| 3. Estructura esquemática de un liposoma.....  | 16                   |
| 4. Representación esquemática de un dendrímero.....  | 17                   |
| 5. a) TEM de un quantum dot de 4 nm, b) Quantum dot de CdSe, c) Soluciones de quantum dots de CdSe de diferentes tamaños y d) Emisión fluorescente de huellas dactilares de perlas de polímero que contienen quantum dots de CdSe..... | 19                   |
| 6. Ilustración esquemática de las etapas en la formación de nanocajas de Au-Ag con poros bien controlados en las esquinas.....   | 21                   |
| 7. Ilustración idealizada de una hetero-interpartícula, mediante la fusión de nanopartículas de A (Oro) y B ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en solución.....   | 22                   |
| 8. Síntesis de nanoshells de oro.....  | 23                   |
| 9. Formas alotrópicas del carbono.....   | 24                   |
| 10. Grafeno (a), fullerenos (b) y grafito (d).....   | 25                   |
| 11. Fullerenos $\text{C}_{60}$ .....   | 26                   |
| 12. Nanotubo de carbono.....   | 27                   |
| 13. (a) SWNT y (b) MWNT.....   | 28                   |
| 14. Algunas aplicaciones del grafeno.....  | 30                   |
| 15. Métodos de síntesis de nanomateriales.....   | 33                   |
| 16. Liberación controlada de fármacos mediante Liposoma-NPsAu .....  | 42                   |
| 17. Apariencia física de algunos cerámicos.....  | 47                   |

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 18. | Sistema B-C-N-Si.....   | 51 |
| 19. | Dureza Vickers de una selección de materiales duros y superduros.....   | 52 |
| 20. | Procedimiento experimental de $TiB_2$ con AlN con un aditivo de sinterización.....  | 58 |
| 21. | Procedimiento experimental de $TiB_2$ con $Si_3N_4$ con un aditivo de sinterización.....  | 59 |
| 22. | Reacciones de oxidación sobre el composito $Al_2O_3-TiB_2$ .....  | 60 |
| 23. | Métodos de sinterización.....   | 61 |
| 24. | (a) CEM Discover, (b) Milestone MicroSynth, (c) CEM MARS y (d) Anton Para Synthos 3000.....   | 64 |
| 25. | Procedimiento experimental se sinterización por microondas de AlN/ $TiB_2$ .  | 65 |
| 26. | Diferencia de tiempos entre el sinterizado convencional y por SPS.....  | 67 |
| 27. | Evolución de la densidad relativa y el tamaño de grano empleando sinterización convencional (a) y SPS (b).....  | 67 |
| 28. | Desbastado de las muestras sinterizadas.....  | 72 |
| 29. | Diferentes tipos de poros y fisuras: (1) poro/fisura pasante, (2) poro/fisura abierto, no pasante, (3) poro/fisura cerrado, restringido al revestimiento, (4) y (5) poros/fisuras cerrados, contiguo y penetrante en el sustrato, respectivo. | 73 |
| 30. | Sistema para determinar densidad aparente.....  | 74 |
| 31. | Medición de diámetro y espesor de las muestras sinterizadas.....  | 75 |
| 32. | Componentes de la óptica del SEM convencional.....  | 77 |
| 33. | Tipos de señales emitidas por una muestra en el SEM tras su interacción con el haz electrónico.....   | 78 |
| 34. | Funcionamiento del microscopio de fuerza atómica.....   | 79 |

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 35. | Difracción de rayos X por un cristal.....  | 83  |
| 36. | Indentación de las muestras sinterizadas.....  | 85  |
| 37. | Huella de Indentación Vickers.....   | 86  |
| 38. | Espectro FT-IR del AlN .....   | 88  |
| 39. | Modos A1(TO) y E1(TO) en la molécula de AlN.....   | 89  |
| 40. | Espectro FT-IR del TiB <sub>2</sub> .....  | 90  |
| 41. | Difractograma de rayos X de AlN y TiB <sub>2</sub> .....   | 91  |
| 42. | Micrografías de MEB del AlN y TiB <sub>2</sub> .....   | 92  |
| 43. | Muestra sinterizada por SPS.....   | 93  |
| 44. | Densidad aparente y teórica de los materiales AN-10 y AN.....  | 96  |
| 45. | Patrón de difracción de las muestras de AlN sinterizadas con diferentes<br>óxidos: (a) AN; (b) AY; (c) AZ.....   | 97  |
| 46. | Imágenes MEB de superficie fracturada del sistema AlN-X (a,b) AN; (c,d)<br>AY; (e,f) AZ.....   | 98  |
| 47. | Imágenes SEM de fractura de las muestras de AlN sinterizadas. (a) AN; (d)<br>AY; (g) AZ. Patrones-EDS de las fases secundarias: (b) y (c) de la muestras<br>AN; (e) y (f) de la muestras AY; (h) e (i) de la muestra AZ..... | 99  |
| 48. | Imágenes de MFA del composito AN.....  | 101 |
| 49. | Imágenes de MFA del composito AY.....  | 102 |
| 50. | Imágenes de MFA del composito AZ.....  | 103 |
| 51. | Indentación Vickers característica: (a) AN; (b) AY; (c) AZ.....  | 104 |
| 52. | Grafica comparativa de Hv de AlN monolítico contra los compositos.....   | 105 |
| 53. | Huella característica obtenida por indentación: (a) AN; (b) AY; (c) AZ.....  | 105 |
| 54. | Grafica comparativa de K <sub>IC</sub> de AlN monolítico contra los compositos.....  | 106 |

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 55. | Grafica comparativa de las densidades teóricas y aparentes de los materiales sinterizados de $TiB_2$ .....   | 109 |
| 56. | Patrón de difracción de las muestras de $TiB_2$ sinterizadas con diferentes óxidos: (a) TN; (b) TY; (c) TZ.....  | 110 |
| 57. | Imágenes MEB de superficie fracturada del sistema $TiB_2$ -X (a,b) TN; (c,d) TY; (e,f) TZ.....   | 111 |
| 58. | Imágenes SEM de fractura de las muestras de $TiB_2$ sinterizadas. (a) TN; (d) TY; (g) TZ. Patrones-EDS de las fases secundarias: (b) y (c) de la muestras TN; (e) y (f) de la muestras TY; (h) e (i) de la muestra TZ..... | 112 |
| 59. | Imágenes de MFA del composito TN.....  | 114 |
| 60. | Imágenes de MFA del composito TY.....  | 115 |
| 61. | Imágenes de MFA del composito TZ.....  | 116 |
| 62. | Indentación Vickers característica; (a) TN; (b) TY; (c) TZ.....  | 117 |
| 63. | Grafica comparativa de dureza Vickers de sistemas: $TiB_2$ - $Nb_2O_5$ , $TiB_2$ - $Y_2O_3$ y $TiB_2$ - $ZrO_2$ y monolito de $TiB_2$ .....  | 117 |
| 64. | Huella característica obtenida por indentación: (a) TN; (b) TY; (c) TZ.....  | 118 |
| 65. | Grafica comparativa de $TiB_2$ monolítico contra los compositos.....   | 119 |
| 66. | Grafica comparativa de las densidades teóricas y aparentes de los sistemas: $AlN$ - $TiB_2$ - $Y_2O_3$ , $AlN$ - $TiB_2$ - $Nb_2O_5$ y $AlN$ - $TiB_2$ - $ZrO_2$ .....   | 124 |
| 67. | Patrón de difracción de Compositos $AlN$ - $TiB_2$ - $Nb_2O_5$ : (a) A23TN; (b) A14TN; (c) A4TN.....   | 126 |
| 68. | Patrón de difracción de Compositos $AlN$ - $TiB_2$ - $Y_2O_3$ : (a) A23TY; (b) A14TY; (c) A4TY.....  | 127 |

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 69. | Patrón de difracción de Compositos AlN-TiB <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> : (a) A23TZ; (b) A14TZ; (c) A4TZ.....  | 128 |
| 70. | Imagen MEB de superficie de Compositos AlN-TiB <sub>2</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . Patrones-EDS de la fase secundaria: (b) analisis del area 1; (c) analisis del area 2; (d) analisis del area 3..... | 129 |
| 71. | Imagen MEB de superficie DE Compositos AlN-TiB <sub>2</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . Patrones-EDS de la fase secundaria: (b) analisis del area 1; (c) analisis del area 2; (d) analisis del area 3..... | 130 |
| 72. | Imagen MEB de superficie de Compositos AlN-TiB <sub>2</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . Patrones-EDS de la fase secundaria: (b) analisis del area 1; (c) analisis del area 2; (d) analisis del area 3..... | 131 |
| 73. | Imagen MEB de superficie de Compositos AlN-TiB <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Patrones-EDS de la fase secundaria: (b) analisis del area 1; (c) analisis del area 2; (d) analisis del area 3.....  | 132 |
| 74. | Imagen MEB de superficie de Compositos AlN-TiB <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Patrones-EDS de la fase secundaria: (b) analisis del area 1; (c) analisis del area 2; (d) analisis del area 3.....  | 133 |
| 75. | Imagen MEB de superficie de Compositos AlN-TiB <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Patrones-EDS de la fase secundaria: (b) analisis del area 1; (c) analisis del area 2; (d) analisis del area 3.....  | 134 |
| 76. | Imagen MEB de superficie DE Compositos AlN-TiB <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> . Patrones-EDS de la fase secundaria: (b) analisis del area 1; (c) analisis del area 2; (d) analisis del area 3.....               | 135 |

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 77. | Imagen MEB de superficie de Compositos AlN-TiB <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> Patrones-EDS de la fase secundaria: (b) analisis del area 1; (c) analisis del area 2; (d) analisis del area 3.....                         | 136 |
| 78. | Imagen MEB de superficie DE Compositos AlN- <b>TiB</b> <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> Patrones-EDS de la fase secundaria: (b) analisis del area 1; (c) analisis del area 2; (d) analisis del area 3.....                 | 137 |
| 79. | Indentación Vickers característica: (a) A4TN; (b) A4TY; (c) A4TZ.....  | 138 |
| 80. | Hv de Compositos; AlN-TiB <sub>2</sub> - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlN-TiB <sub>2</sub> - Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> y AlN-TiB <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub> respecto al contenido de TiB <sub>2</sub> ..... | 139 |

## LISTA DE TABLAS

| <b><u>Tabla</u></b>   | <b><u>Página</u></b> |
|---|----------------------|
| 1. Historia cronológica de la nanotecnología.....   | 11                   |
| 2. Propiedades físicas del $\alpha$ -AlN y $\beta$ -AlN.....  | 55                   |
| 3. Composición química de los polvos de partida.....  | 64                   |
| 4. Materias primas empleadas.....   | 69                   |
| 5. Composición y condiciones de preparación de los composites de AlN.....   | 70                   |
| 6. Composición y condiciones de preparación de los composites de TiB <sub>2</sub> .....   | 70                   |
| 7. Composición y condiciones de preparación de los composites de AlN-<br>TiB <sub>2</sub> con Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> y Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ..... | 71                   |
| 8. Densidad teórica de las muestras a sinterizar.....   | 94                   |
| 9. Densidad volumétrica de los materiales de AlN-X (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> y Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )..   | 95                   |
| 10. Densidad aparente de los materiales de AlN-X (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> y Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ).....  | 95                   |
| 11. Dureza Vickers de las muestras de AlN sinterizadas con los diferentes<br>óxidos.....  | 104                  |
| 12. Tenacidad a la fractura de las muestras sinterizadas de AlN con los<br>diferentes óxidos.....   | 106                  |
| 13. Densidad teórica de las muestras a sinterizar.....  | 107                  |
| 14. Densidad volumétrica de los sistemas; TiB <sub>2</sub> -X (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> y Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ).....                               | 108                  |
| 15. Densidad aparente de los materiales de TiB <sub>2</sub> -X (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> y Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ).....                              | 109                  |
| 16. Dureza Vickers (Hv) de sistemas TiB <sub>2</sub> - Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TiB <sub>2</sub> - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y TiB <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub> ...    | 117                  |
| 17. Tenacidad a la fractura (K <sub>IC</sub> ) de los materiales compuestos sinterizados....  | 118                  |
| 18. Densidad teórica de los materiales compuestos diseñados a sinterizar.....   | 120                  |

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 19. | Densidad volumétrica de los materiales compuestos sinterizados.....  | 122 |
| 20. | Densidad aparente de los materiales compuestos sinterizados.....   | 123 |
| 21. | Hv de Compositos; AlN-TiB <sub>2</sub> - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlN-TiB <sub>2</sub> - Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> y AlN-TiB <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub> | 135 |

**RESUMEN** de la Tesis de José Constantino González Crisostomo presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS, Tijuana, Baja California, México. Agosto de 2017.

## **SINTESIS DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS PARA USO EN CERAMICA ESTRUCTURAL**

Los nanomateriales son una clase de materiales novedosos, ya sean cerámicos, metales, semiconductores, polímeros, o combinaciones de estos, donde sus dimensiones se encuentran entre 1 y 100 nm. El apasionante desarrollo que ha sufrido la cerámica en las últimas décadas ha estado conducido más por la necesidad que por el azar. Es por ello que, los techos de temperatura han de ser elevados por encima del de las aleaciones y superaleaciones metálicas, haciendo que los materiales cerámicos tengan que desempeñar un papel mucho más activo y a veces crítico en las nuevas tecnologías.

Las cerámicas estructurales son aquellas en las que la mejora de las propiedades se ha centrado en los aspectos mecánicos. Debido a esto se requiere de materiales con alta resistencia en diversas condiciones ambientales, capaces de soportar elevadas temperaturas y resistentes a la corrosión y oxidación. Para mejorar las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos hubo que empezar por disminuir el tamaño de sus defectos críticos mediante un cambio dramático en el procesamiento de los sistemas particulados de partida.

La síntesis de AlN y TiB<sub>2</sub> por spark plasma sintering (SPS) y el efecto de adicionar Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub> sobre las propiedades mecánicas y densificación de los composites producidos. Después del proceso SPS, se obtuvieron composites densos con Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub>. El análisis de difracción de rayos X mostró en el composite de AlN que se adicionó Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> la formación de Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> durante la sinterización. El compuesto Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) fue observado como precipitado en la muestra con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El análisis de difracción de rayos X de los composites de TiB<sub>2</sub> se observó solo una fase en estos materiales. Los valores máximos de dureza Vickers fueron  $14.19 \pm 1.43$  GPa y  $27.52 \pm 1.75$  GPa para los composites de AlN y TiB<sub>2</sub>, respectivamente.

**ABSTRACT** of the thesis, by José Constantino González Crisostomo, presented as a partial requirement to obtain the degree of Doctor in Sciences, Tijuana, Baja California, México, August 2017.

## **SYNTHESIS OF NANOESTRUCTURED MATERIALS FOR USE IN STRUCTURAL CERAMICS**

Nanomaterials are a class of novel materials, whether ceramics, metals, semiconductors, polymers, or combinations thereof, where their dimensions are between 1 and 100 nm. The exciting development that ceramic has undergone in the last decades has been driven by necessity rather than by chance. That is why temperature ceilings must be raised above that of metal alloys and superalloys, making ceramic materials have to play a much more active and sometimes critical role in new technologies.

Structural ceramics are those in which the improvement of properties has focused on the mechanical aspects. Due to this it is required of materials with high resistance in diverse environmental conditions, able to withstand high temperatures and resistant to the corrosion and oxidation. In order to improve the mechanical properties of the ceramic materials, it was necessary to begin by reducing the size of their critical defects by a dramatic change in the processing of the starting particulate systems.

The synthesis of AlN and TiB<sub>2</sub> by spark plasma sintering (SPS) and the effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> additions on the mechanical properties and densification of the produced composites is reported and discussed. After the SPS process, dense AlN and TiB<sub>2</sub> composites with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> were successfully prepared. X-ray diffraction analysis showed that in the AlN composites, the addition of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gives rise to Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> during sintering. The compound Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) was observed as precipitate in the sample with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. X-ray diffraction analysis of the TiB<sub>2</sub> composites showed TiB<sub>2</sub> as a single phase in these materials. The maximum Vickers and toughness values were  $14.19 \pm 1.43$  GPa and  $27.52 \pm 1.75$  GPa for the AlN and TiB<sub>2</sub> composites, respectively



## **I. INTRODUCCIÓN**

Los nanomateriales son una clase de materiales novedosos, ya sean cerámicos, metálicos, semiconductores, polímeros, o combinaciones de estos, donde sus dimensiones se encuentran entre 1 y 100 nm. La investigación y desarrollo de nuevos materiales constituye una actividad básicamente multidisciplinar que requiere el concurso de la Física, la Química y la Ingeniería, que en la actualidad ha adquirido unos niveles muy elevados de conocimiento tanto científico como tecnológico. Este hecho hace posible el diseño de materiales con composición y propiedades muy específicas que, en su caso, pudieran ser requeridos para el correcto desarrollo de las tecnologías emergentes (energía, comunicación, transporte, salud, medio ambiente, etc.). Estas tecnologías modelaran el bienestar y progreso de los ciudadanos en las próximas décadas, al igual que ocurrió con los plásticos y semiconductores en los años cincuenta.

El apasionante desarrollo que ha sufrido la cerámica en las últimas décadas ha estado conducido más por la necesidad que por el azar. La histórica crisis del petróleo de 1973 acabó con el sueño dorado de la energía barata e hizo que los procesos productivos cambiaran drásticamente para disminuir los consumos energéticos. Para ello, los techos de temperatura han de ser elevados por encima del de las aleaciones y superaleaciones metálicas, haciendo que los materiales cerámicos tengan que desempeñar un papel mucho más activo y a veces crítico en las nuevas tecnologías. Aun siendo los materiales cerámicos los primeros que aparecen en la historia del hombre, muy por delante de los metales, el nivel en que se encuentra su desarrollo a principios de los setenta puede ser calificado de muy rudimentario. Por ello podemos afirmar que lo que hoy entendemos por cerámica estructural tiene su origen no hace más de treinta años. Es, por tanto, un campo muy reciente de investigación y desarrollo. La cerámica avanzada, se refiere a una nueva generación de materiales cerámicos



en los que se ha logrado una mejora sustancial en algunas de sus propiedades, ya sean ópticas, magnéticas, electrónicas o mecánicas. Las cerámicas avanzadas modificaron los métodos de producción, como por ejemplo ir desde el nivel atómico hasta la forma definitiva del componente (*Bottom up*).

Dentro de los usos que se les está dando a estos tipos de materiales cerámicos es como componentes estructurales. Las cerámicas estructurales son aquellas en las que la mejora de las propiedades se ha centrado en los aspectos mecánicos. Debido a esto se requiere de materiales con alta resistencia en diversas condiciones ambientales, capaces de soportar elevadas temperaturas y resistentes a la corrosión y oxidación.

El nitruro de aluminio ha atraído la atención debido a sus propiedades como material optoelectrónico, que se caracteriza por ser el material de banda más ancha a temperatura ambiente ( $E_g = 6.2$  eV), y es considerado un semiconductor del grupo III-V, lo cual permite tener aplicaciones de emisión de luz en longitudes de onda corta.<sup>1</sup> El AlN puede cristalizar en dos fases; cúbica ( $\beta$ ) y hexagonal ( $\alpha$ ) tipo *wurtzita*, siendo esta última la de más fácil obtención. La fase hexagonal ( $\alpha$ -AlN) es una fase estable bien conocida la cual tiene un ancho de banda de 6.2 eV, tiene propiedades de estabilidad química y térmica, resistencia eléctrica y acústica. Mientras la fase cúbica meta estable de  $\beta$ -AlN es atractiva por una alta conductividad térmica, velocidad balística, y velocidad acústica debido a su mejor simetría que  $\alpha$ -AlN. El diboruro de titanio ( $TiB_2$ ) es un compuesto refractario que combina excelentes propiedades en estado sólido tales como una alta dureza y punto de fusión y excelentes conductividades eléctricas y térmicas.

---

<sup>1</sup> Perez-Taborda, J. A.; Landázuri, H. R.; Jimenénez García, F. N.; Caicedo Angulo, J. C. Análisis Estructural y Morfológico de Películas de Nitruro de Aluminio Obtenidas por Deposición de Láser Pulsado. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*. 20-2. 107-115. 2010.



La sinterización mediante **SPS** (Spark Plasma Sintering) es un proceso fácil, rentable y no requiere experiencia previa de sinterización, permite sintetizar materiales con alta densidad en tiempos cortos, mediante el paso de pulsos de corriente muy intensos ( $\sim 10$  kA) a través de las partículas de polvo y una elevada presión de sinterización. El empleo de sucesivas aplicaciones de voltaje y corriente entre las partículas del material, la descarga producida y el calentamiento por efecto Joule, se transfieren y dispersan sobre todas las especies de forma homogénea, lo que mejora la sinterización del material. Por ello, esta técnica ofrece muchas ventajas tales como sinterización rápida, sin aditivos, uniforme, reproducibilidad y facilidad de operación frente a otros sistemas convencionales tales como prensado en caliente, prensado isostático en caliente y hornos atmosféricos.

Este método de sinterización posee un gran potencial para conseguir una rápida densificación con un mínimo crecimiento de grano en un corto periodo de tiempo. De modo general, los procesos de sinterización convencionales necesitan elevadas temperaturas y tiempos de sinterización largos, de modo que la densificación y el crecimiento de grano se producen casi simultáneamente. La ventaja que aporta este método reside en que permite lograr una elevada densidad en un corto periodo de tiempo y a temperaturas más reducidas, de modo que se abre una ventana de tiempos y temperaturas en los que se puede densificar el material, evitando el crecimiento de grano.

La aplicación de calentamientos rápidos permite evitar las regiones de baja temperatura en las que los mecanismos de transporte superficial, que tienden a favorecer el crecimiento de grano en dendrimento de la densificación, son dominantes. Esto permite mantener la superficie del polvo en valores de temperatura en los que el transporte volumétrico es significativo. Sin embargo, la naturaleza de los efectos de activación, especialmente en lo relacionado con los procesos difusivos, no está claramente establecida.



En diversos trabajos de investigación se alude a la presencia de un plasma durante la sinterización es un asunto aún controvertido.<sup>2</sup>

## **I.1 Justificación**

Los materiales cerámicos aun siendo los primeros que aparecieron en la historia del hombre, muy por delante de los metales, su desarrollo en las últimas décadas ha estado conducido más por la necesidad que por el azar. La histórica crisis del petróleo de 1973 acabo con el sueño dorado de la energía barata e hizo que los procesos productivos cambiaran drásticamente para disminuir los consumos energéticos. Para ello, los techos de temperatura han de ser elevados por encima del de las aleaciones y superaleaciones metálicas, haciendo que los materiales cerámicos tengan que desempeñar un papel mucho más activo y a veces crítico en las nuevas tecnologías. A la fecha se ha logrado encontrar, aplicar y diseñar una metodología que nos permite el elaborar materiales cerámicos, así como el llevar a cabo una caracterización: Mineralógica (Difracción de Rayos X), Microestructural (Microscopia Electrónica de Barrido , Transmisión y Fuerza Atómica), Mecánica (Tenacidad a la fractura y Microdureza Vickers), de tal forma que es posible lograr ubicar a nuestros materiales dentro del contexto de investigación científica para su posterior estimación de una aplicación tecnológica.

Dentro del proceso de elaboración, ha sido posible el poder implementar de igual forma, dicha metodología, para utilizar como materia prima toda aquella considerada convencional: nitruros, boruros, óxidos. Asimismo, el llevar a cabo un extensión en cuanto a

---

<sup>2</sup> Suárez Menéndez, Marta. Materiales Cerámicos Policristalinos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y YAG con Funcionalidad Óptica. Tesis de Doctorado: Grupo de Materiales Nanoestructurados. Universidad de Oviedo. Departamento de Física Química y Analítica. **2009**. 243 p.



métodos de sinterización como Hot-Pressed (HP) y Spark Plasma Sintering (SPS) por citar un par de ellos, diversificando el tradicional aplicado en materiales cerámicos.

Al momento, se han logrado avances en nuestra Universidad, se ha trabajado en dicha línea de investigación, se está capacitando recursos humanos, se tiene el apoyo externo e interno de infraestructura (ICV-CSIC, UNAM), por lo cual, ahora se pretende fortalecer dicha línea de investigación incrementando la aplicación de los materiales cerámicos.

## **I.2 Hipótesis**

La obtención de cerámicos nanoestructurados ( $\text{AlN}$ ,  $\text{TiB}_2$  y  $\text{TiB}_2\text{-AlN}$ ) con alto porcentaje de densificación y punto de fusión, así como excelentes propiedades mecánicas (dureza Vickers y tenacidad a la fractura), se pueden obtener utilizando aditivos de sinterización ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) mediante Spark Plasma Sintering (SPS).

## **I.3 Impactos**

### **I.3.1 Impacto científico**

Generar una serie de materiales cerámicos nanoestructurados ( $\text{AlN}$ ,  $\text{TiB}_2$  y  $\text{TiB}_2\text{-AlN}$ ) utilizando aditivos de sinterización ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), que se encuentren dentro de la escala nanométrica (1-100 nm), y evaluar sus propiedades mecánicas (Dureza Vickers y tenacidad a la fractura).

### **I.3.2 Tecnológico**

Promover materiales cerámicos nanoestructurados ( $\text{AlN}$ ,  $\text{TiB}_2$  y  $\text{TiB}_2\text{-AlN}$ ) con  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  como aditivos de sinterización, para dirigir su aplicación como: recubrimiento cerámico en ductos metálicos que transportan gas caliente en los motores de turbinas



utilizadas para la propulsión de aviones, barcos y generación de energía, generar materiales para reemplazar aleaciones metálicas o aceros de alta resistencia.

### **I.3.3 Ambiental**

El uso de materiales cerámicos nanoestructurados (AlN, TiB<sub>2</sub> y TiB<sub>2</sub>-AlN) con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como aditivos de sinterización, tendrá como resultado un mejor proceso de combustión que disminuirá los gases emitidos y con ello minimizar la contaminación ambiental, aunado a un ahorro de combustible en motores utilizados para la propulsión de aviones, barcos y generación de energía.

### **I.3.4 Social**

Con el uso de estos materiales cerámicos nanoestructurados (AlN, TiB<sub>2</sub> y TiB<sub>2</sub>-AlN) con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como aditivos de sinterización, mejorarán las condiciones de vida de los habitantes, con la reducción de afecciones oculares y respiratorias causados por los Óxidos de Nitrógeno (NO<sub>x</sub>), el humo, Óxidos de Carbono (CO, CO<sub>2</sub>) y la dispersión de partículas de hidrocarburos no quemados.

### **I.3.5 Económico**

La aplicación de estos materiales cerámicos nanoestructurados (AlN, TiB<sub>2</sub> y TiB<sub>2</sub>-AlN) dopados con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en motores de turbinas para la propulsión de aviones, barcos y generación de energía, soportarán temperaturas extremas, los ciclos de temperaturas y las condiciones de estrés, lo que les incrementará su ciclo de vida útil y disminución de costos por mantenimiento.



## **I.4 Objetivos**

### **I.4.1 Objetivo general**

Desarrollar metodologías para la sinterización por Spark Plasma Sintering de materiales cerámicos nanoestructurados (AlN, TiB<sub>2</sub> y TiB<sub>2</sub>-AlN) con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como aditivos de sinterización, caracterizar los productos mediante difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica y determinar sus propiedades mecánicas como lo son dureza Vickers y tenacidad a la fractura.

### **I.4.2 Objetivos específicos**

1. Sintetizar los composites AlN, TiB<sub>2</sub> y TiB<sub>2</sub>-AlN, con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como aditivos de sinterización.
2. Utilizar el método Spark Plasma Sintering (SPS), para generar los composites.
3. Realizar estudio fisicoquímico de las materias primas y de los materiales compuestos sinterizados.
4. Evaluar la morfología en cuanto a su estructura, composición y tamaño de partícula y/o cristal de los materiales sinterizados por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Fuerza Atómica (MFA).
5. Identificar las fases cristalinas de las variedades de materiales sinterizados por medio de Difracción de Rayos X (XRD).
6. Determinar las Propiedades Mecánicas (Dureza Vickers y Tenacidad a la fractura) de los materiales sinterizados.



## **I.5 Metas**

- ✚ Obtener materiales cerámicos nanoestructurados con buenas propiedades mecánicas que sirvan como cerámica estructural.
- ✚ Presentar el trabajo de investigación en un congreso internacional.
- ✚ Publicar al menos 1 artículo en revista internacional.
- ✚ Obtener el grado de Doctor en Ciencias.



## II. GENERALIDADES

### II.I Nanotecnología

#### Algunas definiciones:

La palabra “nanotecnología” es usada extensivamente para definir las ciencias y técnicas que se aplican al nivel de nanoescala, esto es, una medida extremadamente pequeña denominada “nano” que permiten trabajar y manipular las estructuras moleculares y sus átomos.<sup>3</sup> En síntesis, lo anterior nos llevaría a la posibilidad de fabricar materiales y maquinas a partir del reordenamiento de átomos y moléculas. El desarrollo de esta disciplina se produce a partir de las propuestas de Richard Feynman Premio Nóbel de Física en 1965.<sup>4,5,6</sup>

La nanociencia es el estudio del control de sistemas cuyo tamaño es de unos pocos nanómetros (1-100). Un nanómetro (nm) es  $10^{-9}$  metros, alrededor de 10 átomos de hidrogeno. “Nano” es un prefijo griego que significa “mil millones” (una mil millonésima parte de un metro, es la unidad de medida que se usa en el ámbito de la Nanotecnología). Un átomo es más pequeño que un nanómetro, pero una molécula puede ser mayor.<sup>7,8,9</sup>

---

<sup>3</sup> D. S. Gottfried. Review of Nanotechnology in Undergraduate Education. *J. Chem. Educ.* 88. 544-545. **2011**.

<sup>4</sup> R. Dagani. Nanostructured Materials Promise to Advance Range of Technologies. *Chem. Eng. News.* 70 (47). 18-24. **1992**.

<sup>5</sup> [http://es.wikipedia.org/wiki/Richard\\_Feynman](http://es.wikipedia.org/wiki/Richard_Feynman)

<sup>6</sup> [http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/historia\\_nanotecnologia.htm](http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/historia_nanotecnologia.htm)

<sup>7</sup> Thacker, P. D. News. Evaluating The Safety of a Nanofuture. *Environmental Science & Technology.* 38 (18). 345A. **2004**.

<sup>8</sup> Whitesides, G. M. Nanoscience, Nanotechnology, and Chemistry. *Small.* 1. 172-179. **2005**.

<sup>9</sup> M. L. Cohen. Nanotubes, Nanoscience and Nanotechnology. *Materials Science and Engineering.* C 15. 1-11. **2001**.



## **Breve historia de la nanotecnología**

La nanotecnología corresponde al siguiente paso en la evolución tecnológica, una nueva era con imponentes cambios que transformarán la sociedad. La nanotecnología ya no puede considerarse como una simple visión de futuro, tal y como lo ha sido hasta finales del siglo XX, sino que se trata de una realidad cuyos beneficios están presentes entre nosotros. Todo comenzó cuando Richard Feynman (Premio Nobel de Física en 1965, seis años después) diera su célebre charla inaugural del congreso anual de la Sociedad Americana de Física, el 29 de diciembre de 1959. Con el sugestivo título de “There’s Plenty of Room at the Bottom”, Feynman hizo una invitación a observar la infinidad de posibilidades que se abrirían para la elaboración de nuevos materiales si existiesen las herramientas necesarias para manipular, átomo a átomo, los componentes de la materia. El término “Nanotecnología” se usó por primera vez en el año de 1974 por el científico japonés Norio Tamiguchi.<sup>10</sup>

La nanotecnología como ciencia empezó en 1981, con el descubrimiento del Microscopio de Efecto Túnel por parte de Heinrich Rohrer y Gerd Binnig, dos científicos del laboratorio IBM de Zúrich, que permite estudiar y manipular las moléculas a escala atómica, descubrimiento por el cual recibieron el Premio Nobel de Física en 1986. En la Tabla 1 se presenta algunas fechas y acontecimientos más destacados en el campo de nanotecnología acaecidos hasta 2017.<sup>11</sup>

---

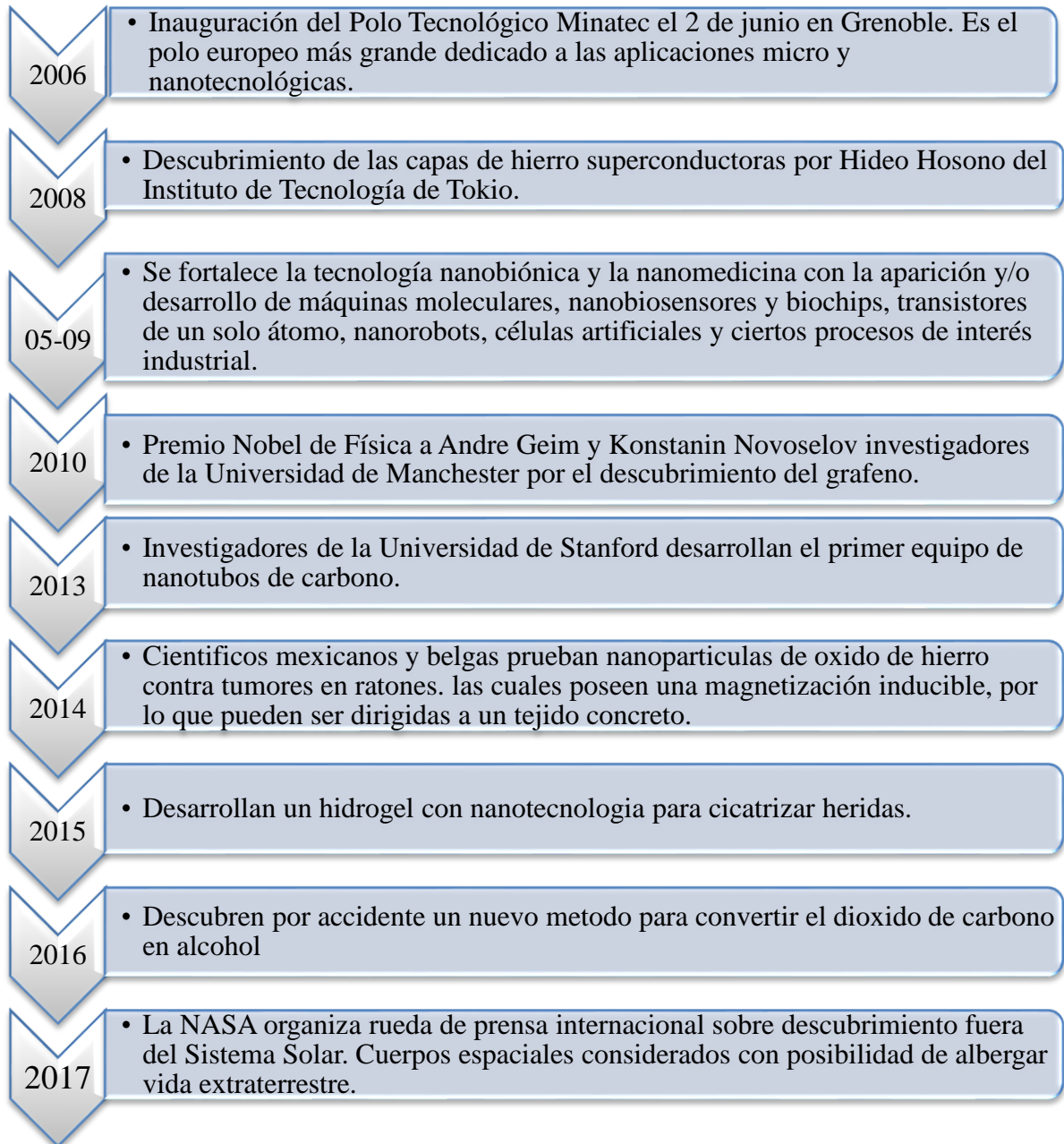
<sup>10</sup> Reyes Alvarado, A.; Pedraza Camargo, G.; Prieto, P. Nanomateriales: Qou Vais? Una agenda Prospectiva Para el Centro de Excelencia de Nuevos Materiales. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* XXXII. 123. **2008.**

<sup>11</sup> [http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/historia\\_nanotecnologia.htm](http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/historia_nanotecnologia.htm)



**Tabla 1.** Historia cronológica de la nanotecnología.

|      |   |
|------|---|
| 1956 | <ul style="list-style-type: none"><li>• El premio Nobel de Física Richard Feynman pronuncia su famosa conferencia sobre la nanociencia en el congreso de la sociedad americana de Física en CalTech titulada "Hay mucho espacio ahí abajo", (There is plenty of room at the bottom).</li></ul>  |
| 1970 | <ul style="list-style-type: none"><li>• Invención del principio de Bottom up, verdadera revolución en la historia de las técnicas, consistente en concebir y fabricar estructuras en miniatura partiendo de un nivel atómico.</li><li>• aparición de la técnica de transporte (vectorización) de los medicamentos, gracias a la utilización de los liposomas.</li></ul> |
| 1974 | <ul style="list-style-type: none"><li>• Primer uso del término "Nanotecnología" por el científico japonés Norio Tamiguchi de la Universidad de Ciencias de Tokio.</li></ul>   |
| 1981 | <ul style="list-style-type: none"><li>• Invención del microscopio de efecto túnel, que permite no únicamente observar los átomos sobre superficies conductoras o semi-conductoras, sino desplazarlos uno a uno.</li></ul>   |
| 1981 | <ul style="list-style-type: none"><li>• Primer artículo científico sobre nanotecnología, en donde se sugiere la posibilidad de fabricar máquinas complejas a esta escala, publicado por el Dr. K. Eric Drexler.</li></ul>   |
| 1985 | <ul style="list-style-type: none"><li>• Descubrimiento por parte del Equipo de Smalley de la Universidad de Rice de los buckminsterfullerenos.</li></ul>  |
| 1991 | <ul style="list-style-type: none"><li>• Descubrimiento de los nanotubos de carbono por parte del científico japonés Iijima de la Sociedad NEC Technology.</li></ul>   |
| 1996 | <ul style="list-style-type: none"><li>• Premio Nobel de Química a Robert F. Curl Jr., Sir Harold W. Kroto y Richard E. Smalley por el descubrimiento del fullereno.</li></ul>   |
| 1998 | <ul style="list-style-type: none"><li>• Descubrimiento de un rotor molecular, formado por una molécula capaz de girar alrededor de su eje.</li><li>• Se logra convertir un nanotubo de carbono en un nanolápiz que se puede utilizar para escribir.</li></ul>   |
| 1999 | <ul style="list-style-type: none"><li>• Construcción de un nanomotor de menos de 100 nm. Abandono progresivo de la aproximación Top-down.</li><li>• Primer ejemplo de una nanomáquina de ADN realizado por Nadrian Seeman.</li></ul>  |
| 2001 | <ul style="list-style-type: none"><li>• Construcción de una carretilla nanométrica, que tiene dos ruedas, un chasis y dos manillares, que pueden manipularse mediante la punta del microscopio.</li><li>• James Gimzewski entra en el libro de records Guinness por haber inventado la calculadora más pequeña del mundo.</li></ul>                                     |
| 2004 | <ul style="list-style-type: none"><li>• Aislamiento y la clarificación por primera vez de las propiedades eléctricas del grafeno por Andre Geim y Konstantin Novoselov.</li></ul>   |

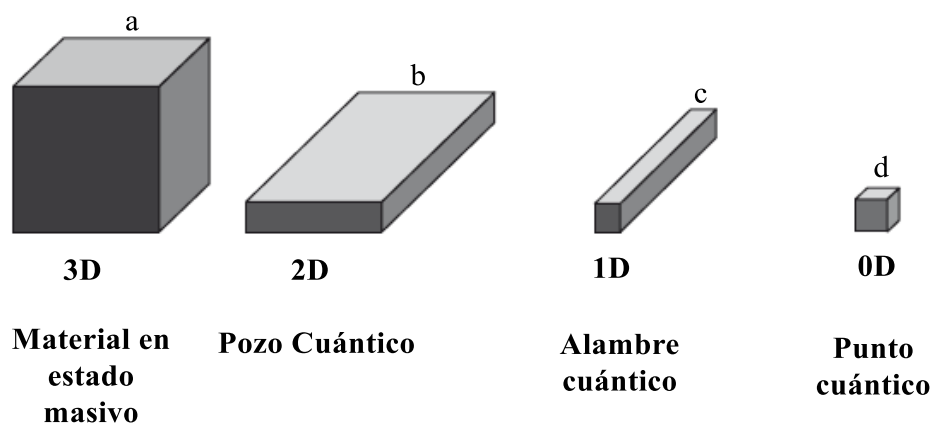


## II.2 Nanomateriales

En el caso específico de la química, se puede afirmar que actualmente está jugando un papel muy importante en la nanotecnología. De alguna manera, la química es (y siempre ha sido) la máxima expresión de la nanotecnología: los químicos fabrican nuevas formas de



la materia (y son de hecho los únicos que lo hacen de una forma tan rutinaria) mediante la formación de enlaces entre átomos o grupos de átomos, realizando esta actividad “la síntesis química” desde escala subnanomolar a escala de miles de toneladas cuando es necesario. Los nanomateriales son una clase de materiales novedosos, ya sean cerámicos, metales, semiconductores, polímeros, o combinaciones de estos, donde sus dimensiones se encuentran entre 1 y 100 nm. En la figura 1 se muestra la clasificación de los nanomateriales, según el número de dimensiones: a) de tres dimensiones (3D) (formados por unidades nanométricas), b) de dos dimensiones (2D) (con áreas de tamaño indefinido, mantiene su espesor en el orden de 1 a 100 nm, como en el caso de películas delgadas), c) de una dimensión (1D) (teniendo longitud variable, conservan una sola dimensión en el régimen de los nanómetros, como es el caso de nanoalambres y nanotubos), d) materiales de dimensión cero (0D) ( las tres dimensiones se ubican en el régimen nanométrico, a esta corresponden las nanopartículas).<sup>12</sup>



**Figura 1.** Clasificación de los nanomateriales.

<sup>12</sup> Murty, B. S.; Shankar, P.; Raj, B.; Rath, B. B.; Murday, J. Textbook of Nanoscience and Nanotechnology. Washington, USA. Universities Press. 10-12. **2013**.



En este sentido, aunque el interés inicial en la nanotecnología se ha centrado mayoritariamente sobre la nanoelectrónica, y sobre visiones futuristas atractivas pero a veces extravagantes, las primeras tecnologías realmente nuevas y potencialmente comercializables que saldrán de la revolución de la nanociencia parecen, de hecho, venir de las ciencias de los materiales, y los materiales son usualmente productos químicos. La nanociencia tal y como la ha definido el Profesor Georges Whitesides<sup>13</sup> es la ciencia que trata de los objetos de tamaños intermedios entre las moléculas más grandes y las estructuras que se pueden actualmente fabricar mediante la fotolitografía,<sup>14</sup> es decir que es la ciencia de los objetos pequeños cuyas dimensiones se encuentra en un intervalo comprendido entre 1 y 100 nm (figura 2). En química este intervalo de tamaño ha sido históricamente asociado con los coloides, micelas y polímeros, es decir moléculas muy grandes o agregados de muchas moléculas. En física e ingeniería eléctrica la nanociencia se encuentra generalmente asociada con comportamientos cuánticos, y comportamientos de electrones y fotones en las nanoestructuras. La biología y la bioquímica también tienen un interés extraordinario en estructuras nanométricas como componentes de las células, de hecho las estructuras más interesantes en biología, desde el ADN y los virus hasta los orgánulos sub-celulares, pueden considerarse como nano-estructuras.<sup>15,16</sup>

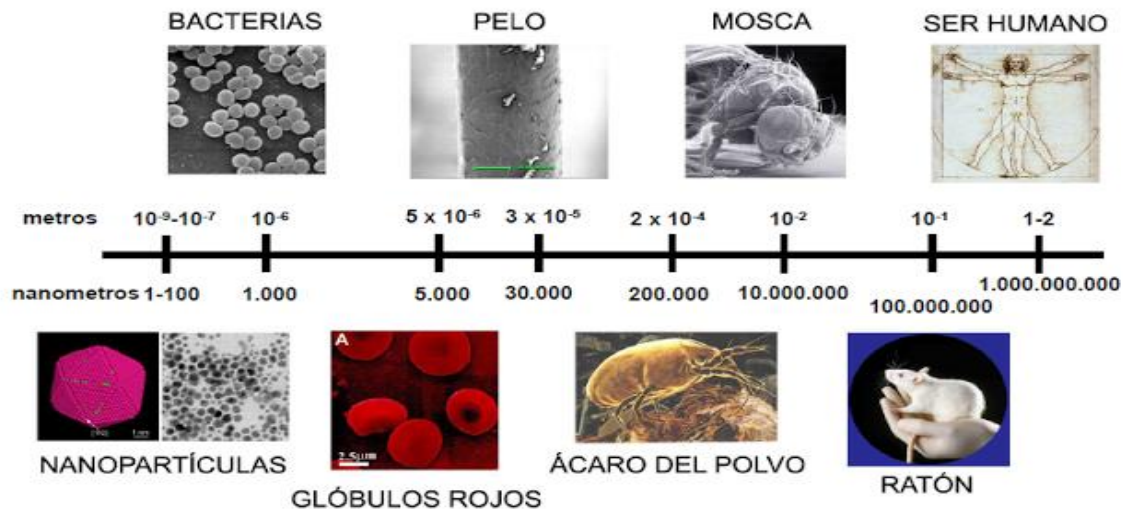
---

<sup>13</sup> Whitesides, G. M. The Right size in nanobiotechnology. *Nature Biotechnology*. 21. 1161-1165. **2003**.

<sup>14</sup> Sun, S.; Leggett, G. J. Generation of Nanostructures by Scanning Near-Field Photolithography of Self-Assembled Monolayers and Wet Chemical Etching. *Nano Letters*. 2 (11). 1223-1227. **2002**.

<sup>15</sup> Sahoo, S. K.; PhD; Parveen, S.; MS; Panda, J. J.;MS. The Present and Future of Nanotechnology in Human Health Care. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*. 3. 20-31. **2007**.

<sup>16</sup> Bohr, M. T. Nanotechnology Goals and Challenges for Electronic Applications. *IEEE Transactions on Nanotechnology*. 1. 56-62. **2002**.



**Figura 2.** Tamaño de los nanomateriales.<sup>17</sup>

(Fuente: <http://robmentorweb2.blogspot.mx/2012/08/nanomateriales.html>)

## II.2.1 Tipos de nanomateriales

A continuación pasamos a describir de una manera resumida algunos de los nanomateriales y las nanoestructuras que se han descrito hasta la fecha.

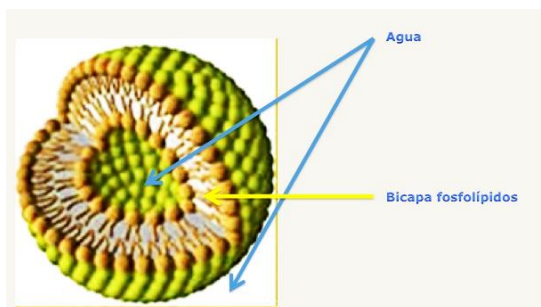
### II.2.1.1 Liposomas

Los liposomas fueron descubiertos en 1961 por el británico hematólogo Dr. Alec Bangham.<sup>18</sup> Son estructuras esféricas (vesículas) y de tamaño nanométrico, pueden estar compuestos de fosfolípidos naturales, derivados del colesterol, o surfactantes, como se puede apreciar en la Figura 3.

Los liposomas son una herramienta útil para la administración de fármacos como un contenedor para el almacenamiento, la transferencia y la liberación controlable de agentes.

<sup>17</sup> Arruebo, M.; Fernández-Pacheco, R.; Ibarra, M. R.; Santamaria, J. Magnetic Nanoparticles For Drug Delivery. *Nanotoday*. 2. 22-32. 2007.

<sup>18</sup> Bandham, A. D.; Standich, M. M.; Watkins, J. C. Diffusion of Univalent Ions Across the Lamellae of Swollen Phospholipids. *J. Mol. Biol.* 13. 238-252. 1965.



**Figura 3.** Estructura esquemática de un liposoma.

(Fuente: [http://www.infinitefractal.com/movabletype/blogs/my\\_blog/metodos-de-produccion-de-lipos.html](http://www.infinitefractal.com/movabletype/blogs/my_blog/metodos-de-produccion-de-lipos.html))

Se les ha reconocido a los liposomas como nanovehículos de fármacos por décadas, pero sus aplicaciones clínicas son a menudo limitadas por la liberación incontrolada o pobre disponibilidad del fármaco encapsulado y la estabilidad in vivo en humanos.<sup>19</sup> Las formulaciones a base de liposomas fueron los primeros nanomedicamentos puestos en el mercado, siendo el Doxil<sup>®</sup> formulación de la dextrorubina. El primer medicamento a base de liposomas. Actualmente, existen ya cuatro medicamentos anticancerosos basados en formulaciones liposomales.<sup>20,21,22</sup>

<sup>19</sup> An, X.; Zhan, F.; Zhu, Y. Smart Photothermal-Triggeered Bilayer Phase Transition in AuNPs-Liposomes to Release Drug. *Langmuir*. 29. 1061-1068. **2013**.

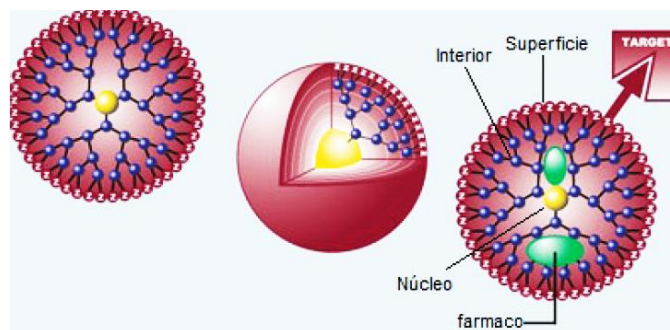
<sup>20</sup> Sahoo, S. K.; PhD; Parveen, S.; MS; Panda, J. J.; MS. The Present and Future of Nanotechnology in Human Health Care. *Nanomedicine*. 3. 23. **2007**.

<sup>21</sup> Sharma, S.; Mishra, L.; Grover, I.; Gupta, A.; Kaur, K. Liposomes: Vesicular System an Overview. *Int. J. Pharm Pharm Sci*. 2. 11-17. **2010**.

<sup>22</sup> Couvreur, P.; Vauthier, C. Nanotechnology: Intelligent Desing to Treat Complex Disease. *Pharmaceutical Research*. 23. 1417-1450. **2006**.

### II.2.1.2 Dendrimeros

Son moléculas sintéticas, complejas y simétricas, con una estructura química definida, cuya síntesis iniciada por el grupo de Newkome<sup>23</sup> y el grupo de Tomalia<sup>24</sup> se remonta a principios de los años 1980's. El término dendrímero deriva del termino griego “*dendro*” que significa árbol. Desde el punto de vista de la química de polímeros, los dendrimeros (figura 4) son prácticamente macromoléculas perfectamente monodispersas con una estructura tridimensional regular y altamente ramificada.<sup>25,26</sup>



**Figura 4.** Representación esquemática de un dendrímero.

(Fuente: <http://www.monografias.com/trabajos93/estado-del-arte-nanotecnologia-medicina/estado-del-arte-nanotecnologia-medicina.shtml>)

<sup>23</sup> Newkome, G. R.; Yao, Z.; Baker, G. R.; Gupta, V. K. Stereoselective Syntheses of Alkenyl-Substituted 1,3-Dioxolanes or 4,7-Dihydro-1,3-dioxpins or a n (E)- $\alpha,\beta$ -Unsaturated Aldehyde from (Z)-2-Butene-1,4-diols. *J. Org. Chem.* 50. 2004-2006. **1985**.

<sup>24</sup> Tomalia, D. A. Architecturally Driven Properties Based on the Dendritic State. *High Perform. Polym.* 13. S1-S10. **2001**.

<sup>25</sup> Sahoo, Op. cit., p. 24

<sup>26</sup> Caminati, G.; Turro, N. J.; Tomalia, D. A. Photophysical Investigation of Starburst Dendrimers and Their Interactions with Anionic and Cationic Surfactants. *J. Am. Chem. Soc.* 112. 8515-8522. **1990**.



### **II.2.1.3 Basados en metales**

#### **II.2.1.3.1 Puntos cuánticos**

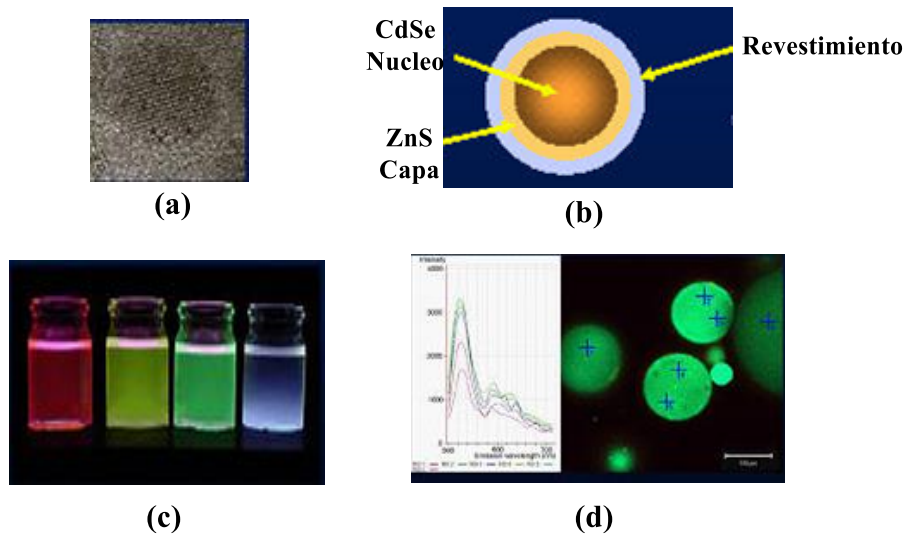
Los puntos cuánticos pueden ser muchas cosas, pero los primeros productos que incorporan los puntos cuánticos son pequeños granos (de 2 a 10 nm de diámetro) de materiales semiconductores (por ejemplo CdS, CdSe, CdTe, ZnS, PbS) (Figura 5b), aunque también pueden usarse aleaciones y otros metales (Ej. Au). Estos granos se estabilizan frente a la hidrólisis y agregación mediante el recubrimiento con una capa de óxido de zinc o sulfuro de zinc (para incrementar sus propiedades ópticas)<sup>27</sup> y una película de tensoactivo orgánico ya conocidos para la industria química en la fabricación de pinturas y polvos de lavado. Estos primeros puntos cuánticos semiconductores son fluorescentes (Figura 5d), emiten luz de color cuando se exponen a la excitación ultravioleta y se están probando en las pantallas de las computadoras y celulares, y como tintas. Estos materiales son interesantes por varias razones: una es que no son fotoblanqueador (es decir, pierden su color a la exposición a la luz); segundo es que un único proceso de fabricación puede hacer una gama de tamaños, y por lo tanto, en un único proceso, en todos los colores (Figura 5c).<sup>28</sup> En el año 2003, Bailey et al.<sup>29</sup> presentaron una nueva clase de puntos cuánticos, los cuales eran ternarios (CdSeTe) para el ajuste continuo del confinamiento cuántico sin cambiar el tamaño de partículas. Demostraron que tanto la composición de la aleación (relación molar Se:Te) y la estructura interna puede ser controlada en un solo paso mediante la variación de las cantidades relativas de los materiales de partida.

---

<sup>27</sup> Alivisatos, A. P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Science*. 271. 933-937. **1996**.

<sup>28</sup> Whitesides, G. M. Nanoscience, Nanotechnology and Chemistry. *Small*. 1 (2). 172-179. **2005**.

<sup>29</sup> Bailey, R. E.; Nie, S. Alloy Semiconductor Quantum Dots: Tuning the Optical Properties without Changing the Particle Size. *J. Am. Chem. Soc.* 125. 7100-7106. **2003**.



**Figura 5.** a) TEM de un quantum dot de 4 nm, b) Quantum dot de CdSe, c) Soluciones de quantum dots de CdSe de diferentes tamaños y d) Emisión fluorescente de huellas dactilares de perlas de polímero que contienen quantum dots de CdSe.  
(Fuente: <http://webcuantica.blogspot.mx/2012/11/la-informatica-en-un-quantum-dot.html>)

Los *quantum dots* aprovechan la ventaja del efecto cuántico de confinamiento, lo que les confiere propiedades ópticas y electrónicas únicas. Estas nanopartículas ofrecen la gran ventaja de poseer un espectro de absorción modulable, que además es muy amplio, desde el ultravioleta hasta el visible.

### II.2.1.3.2 Nanopartículas metálicas

Las nanopartículas metálicas (NPsM) juegan un importante rol en algunas diferentes áreas, debido a esto han atraído la atención de los científicos desde hace siglos, por sus colores tan llamativos que presentan sus disoluciones coloidales. Por ejemplo, las NPsM pueden servir como sistema modelo para probar experimentalmente los efectos del confinamiento cuántico electrónico, magnético y otras propiedades relativas. Las NPsM también han sido ampliamente explotadas para uso en fotografía, catálisis, fónicos,



optoelectrónicos, terapias fototérmicas, detección óptica y como sondas Raman. Las propiedades intrínsecas de una NPsM son determinadas por su tamaño, forma, composición, cristalinidad y estructura.<sup>30</sup> De las diferentes nanopartículas metálicas desarrolladas hasta la fecha, cabe destacar las siguientes:

**Nanopartículas de oro:** las nanopartículas de oro recientemente han atraído mucho la atención porque de su forma y tamaño dependen sus propiedades químicas y físicas, las cuales son muy diferentes de oro a granel y átomos de oro.<sup>31,32</sup> La síntesis de nanopartículas de oro ha permitido obtener diferentes tamaños y estructuras tales como de esfera, bastón, cubo o hilos. Sun et al.<sup>33</sup> sintetizaron nanocajas de oro, a partir de nanocubos de plata que sintetizaron por reducción de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) con etilenglicol en presencia de poli(vinilpirrolidona) (PVP). Las nanocajas de oro fueron generadas por la reacción de los cubos de plata con una solución acuosa de  $\text{HAuCl}_4$ , como se muestra en la siguiente reacción:



Basado en esta relación estequiométrica, fue posible convertir completamente nanocubos de plata en especies solubles y dejar un producto sólido puro en la forma de nanocajas de oro. La búsqueda de nanoestructuras con aplicaciones en encapsulación y

---

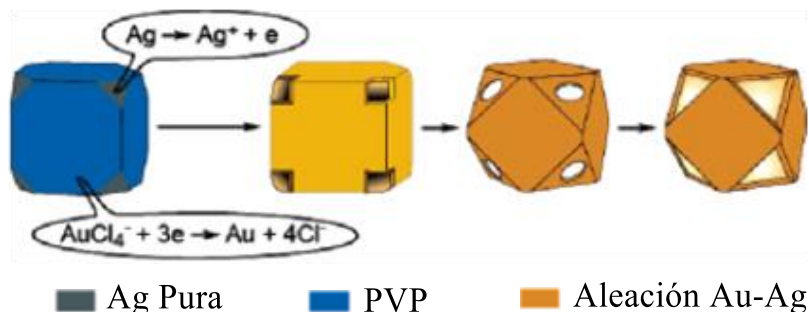
<sup>30</sup> Sun, Y.; Xia, Y. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. *Science*. 298. 2176-2179. **2002**.

<sup>31</sup> An, X., Op. cit., p. 1062

<sup>32</sup> Daniel, M. C.; Astruc, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chem. Rev.* 104. 293-346. **2004**.

<sup>33</sup> Sun, Y., Op. cit., p. 2178

liberación específica de químicos, llevó a Chen, J. et al.<sup>34</sup> a sintetizar nanocajas de oro-plata (Figura 6) con poros sobre la superficie (esquinas), demostrando que los poros pueden ser hechos de manera uniforme en tamaño y forma y pueden ser confinados a las esquinas cuando los nanocubos de plata con esquinas truncadas son usados como templates sacrificados.



**Figura 6.** Ilustración esquemática de las etapas en la formación de nanocajas de Au-Ag con poros bien controlados en las esquinas. (Fuente: Chen, J. et al.)

De las diferentes estructuras sintetizadas, los nanotubos de plata junto con las nanocajas de oro son dos de los ejemplos más importantes y de interés.

**Nanopartículas magnéticas:** La fabricación de nanopartículas magnéticas ha atraído el interés por sus potenciales aplicaciones en áreas tales como ferrofluidos, imágenes médicas,<sup>35</sup> focalización y liberación de fármacos,<sup>36</sup> terapias contra el cáncer, separaciones y catálisis.<sup>37</sup> Sin embargo, una de los mayores obstáculos es la falta de capacidad de ajuste de superficie para aplicaciones biológicas. El recubrimiento de nanopartículas metálicas con una

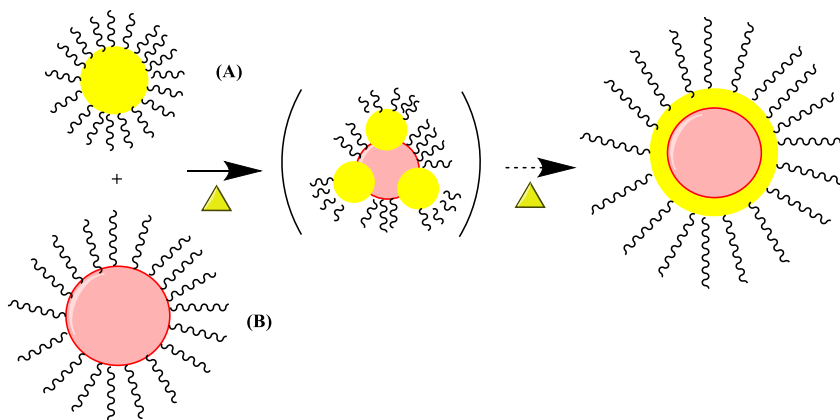
<sup>34</sup> Chen, J.; McLellan, J. M.; Siekkinen, A.; Xiong, Y.; Li, Z.-Y.; Xia, Y. Facile Synthesis of Gold-Silver Nanocages with Controllable Pores on the Surface. *J. Am. Chem. Soc.* 128. 14776-14777. **2006.**

<sup>35</sup> Jun, Y. W.; Lee, J. H.; Cheon, J. Chemical Design of Nanoparticle Probes for High-Performance Magnetic Resonance Imaging. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47. 5122-5135. **2008.**

<sup>36</sup> Dobson, J. Magnetic Nanoparticles for Drug Delivery. *Drug. Dev. Res.* 67. 55-60. **2006**

<sup>37</sup> Hu, A.; Yee, G. T.; Lin, W. Magnetizably Recoverable Chiral Catalysts Immobilized on Magnetite Nanoparticles for Asymmetric Hydrogenation of Aromatic Ketones. *J. Am. Chem. Soc.* 127. 12486-12487. **2005.**

capa de oro (Figura 7) provee una intrigante clase de biomateriales para superar tal obstáculo porque la superficie química bien establecida y reactividad biológica del oro imparte a las partículas magnéticas propiedades químicas o biomédicas deseadas.<sup>38</sup>



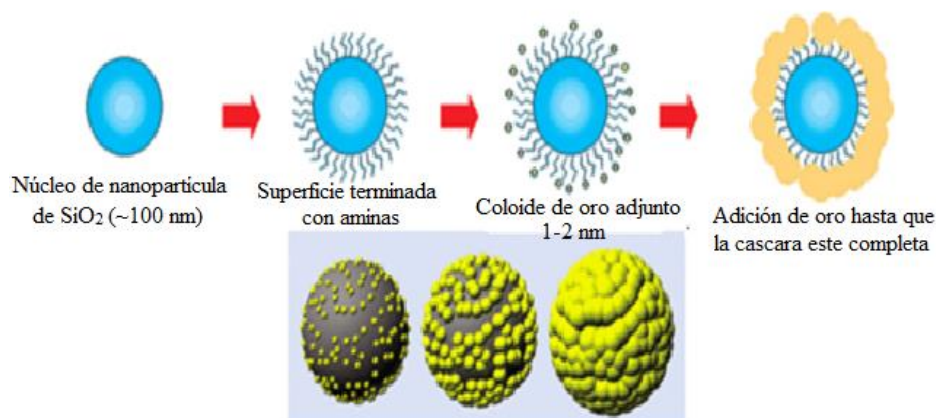
**Figura 7.** hetero-interpartícula, por fusión de nanopartículas de A (Oro) y B ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en solución. (Fuente: Park, H. Y. at al.)

Su síntesis y estudio deriva en gran medida del cambio drástico en sus propiedades magnéticas derivado de las dimensiones nanométricas de los constituyentes magnéticos y la relación entre su área superficial y el volumen. La reducción del tamaño provoca que cada partícula se comporte como magneto-independiente y el material exhiba un fenómeno inusual como es el superparamagnetismo. Las nanopartículas magnéticas funcionalizadas han surgido como alternativas viables a los materiales convencionales, como fuertes, de fácil disponibilidad, alta área superficial del catalizador heterogéneo.

<sup>38</sup> Park, H. Y.; Schadt, M. J.; Wang, L.; Lim, I-Im S.; Njoki, P. N.; Kim, S. H.; Jang, M. Y.; Luo, J.; Zhong, C. J. Fabrication of Magnetic Core@Shell Fe Oxide@Au Nanoparticles for Interfacial Bioactivity and Bio-separation. *Langmuir*. 23. 9050-9056. **2007**.

Se elimina el requisito de la filtración del catalizador después de la finalización de la reacción, debido a que son magnéticamente separables.<sup>39</sup>

**Nanoshells o nanocáscaras:** Son nanopartículas esféricas constituidas por un compuesto, generalmente sílice, rodeado de una cáscara muy fina de algunos nanómetros de espesor de un metal habitualmente oro (Figura 8). Desde que se sintetizaron por primera vez por Oldenburg et al.<sup>40</sup> en 1998, los nanoshells han sido ampliamente investigados por sus propiedades plasmónicas peculiares<sup>41</sup> y un gran potencial para aplicaciones biomédicas y ópticas.<sup>42</sup> La versatilidad de estas partículas y la posibilidad de sintonizar su resonancia de plasmón de superficie a la transparencia de la ventana biológica permiten su uso tanto para terapia in vivo y diagnóstico.<sup>43</sup>



**Figura 8.** Síntesis de nanoshells de oro.

(Fuente: <http://education.mrsec.wisc.edu/SlideShow/slides/contents/gold.html>)

<sup>39</sup> Polshettiwar, V.; Varma, R. S. Nanoparticle-supported and Magnetically Recoverable Palladium (Pd) Catalyst: a Selective and Sustainable Oxidation Protocol with High Turnover Number. *Org. Biomol. Chem.* 7. 37-40. **2009**.

<sup>40</sup> Oldenburg, S. J.; Averitt, R. D.; Westcott, S. L.; Halas, N. J. Nanoengineering of Optical Resonances. *Chemical Physics Letters.* 288. 243-247. **1998**.

<sup>41</sup> Halas, N. J.; Lal, S.; Link, S.; Chang, W. S.; Natelson, D.; Hafner, J. H.; Nordlander, P. A Plethora of Plasmonics from the Laboratory for Nanophotonics at Rice University. *Adv. Mater.* 24. 4842-4877. **2012**.

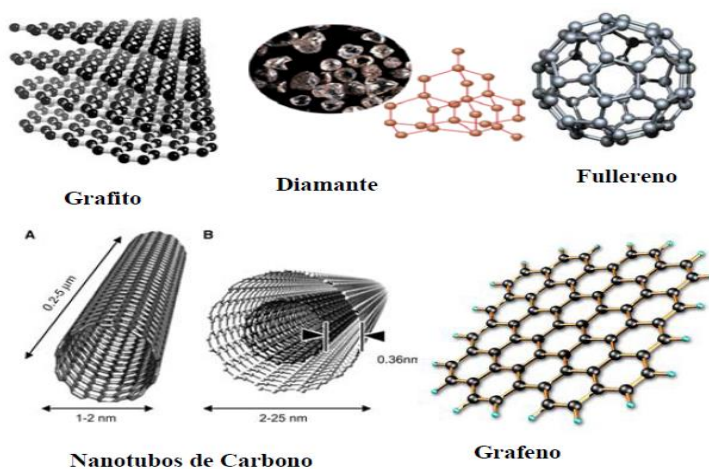
<sup>42</sup> Halas, N. J.; Lal, S.; Chang, W. S.; Link, S.; Nordlander, P. Plasmons in Strongly Coupled Metallic Nanostructures. *Chem. Rev.* 111. 3913-3961. **2011**.

<sup>43</sup> Brito-Silva, A. M.; Sobral-Filho, R. G.; Barbosa-Silva, R.; de Araujo, C. B.; Galembeck, A.; Brolo, A. G. Improved Synthesis of Gold and Silver Nanoshells. *Langmuir.* 29. 4366-4372. **2013**.

**Nanopartículas monodimensionales:** Tales como los nanotubos o los nanohilos han encontrado varias aplicaciones en nanomedicina debido a sus características estructurales únicas. Estos nanomateriales tienen generalmente una longitud de algunos micrómetros y diámetros de algunos nanómetros. Los nanomateriales pueden fabricarse y manipularse mediante los métodos actuales de nanofabricación o bien mediante métodos de reconocimiento molecular. Una de las aplicaciones más destacadas de los nanohilos es su uso como biosensores.<sup>44</sup>

#### II.2.1.4 Basados en carbono

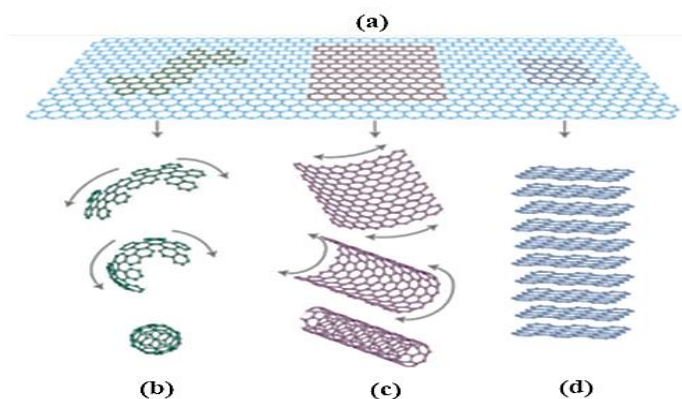
El carbono al formar parte de numerosos materiales de gran importancia en nuestra vida cotidiana, al presentar formas alotrópicas (Figura 9), resulta fundamental en biología, producción de energía y la conservación del medio ambiente. Es el elemento químico más estudiado.



**Figura 9.** Formas alotrópicas del carbono.

<sup>44</sup> Halas, N. J. Op. cit., p. 4856

Durante mucho tiempo se consideró que el carbono en forma pura existía en forma de dos tipos de materiales: el grafito y el diamante. Se sabe que el grafito es ligeramente más estable que el diamante. No es frecuente que existan materiales con características muy distintas formados por el mismo elemento químico. La madre de todas las formas gráficas es el grafeno (Figura 10a), a partir del grafeno se pueden obtener fullerenos (Figura 10b), nanotubos (Figura 10c) y grafito (Figura 10d).<sup>45</sup>



**Figura 10.** Grafeno (a), fullerenos (b) y grafito (d).  
(Fuente: Geim, A. K et al.)

#### II.2.1.4.1 Fullerenos

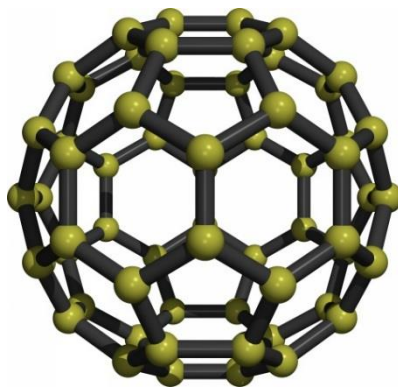
En 1985 los químicos Harold Kroto, de la universidad de Sussex (Reino Unido), James Heath, Sean O'Brien, Robert Curl e Richard Smalley de la Universidad de Rice (Estados Unidos), demostraron la existencia de una nueva familia de formas elementales de carbono, denominados fullerenos, Siendo galardonado su descubrimiento con el premio Nóbel de Química en 1996.<sup>46</sup>

<sup>45</sup> Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. *Nature Materials*. 6. 183-191. **2007**.

<sup>46</sup> Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *Nature*. 318. 162-163. **1985**.



Los fullerenos son una forma alotrópica del carbono, presentan una hibridación intermedia entre la  $sp^2$  y la  $sp^3$ . Este tipo de hibridación hace posible que los átomos de carbono puedan combinarse formando hexágonos y pentágonos en estructuras tridimensionales cerradas. El fullereno más común es el  $C_{60}$  (de 60 átomos de carbono) y es similar a un balón de fútbol, aunque también se han descrito otros fullerenos:  $C_{76}, \dots, C_{100}$ , etc. Los fullerenos son muy reactivos debido a la estabilidad de los enlaces tipo grafito y son también muy poco solubles en la mayoría de disolventes. Entre los disolventes comunes para los fullerenos se incluyen el tolueno y el disulfuro de carbono. El fullereno más conocido es el buckminsterfullereno (Figura 11). Se trata de un fullereno formado por 60 átomos de carbono ( $C_{60}$ ), en el que ninguno de los pentágonos que lo componen comparten un borde; si los pentágonos tienen una arista en común, la estructura estará desestabilizada.



**Figura 11.** Fullereno  $C_{60}$

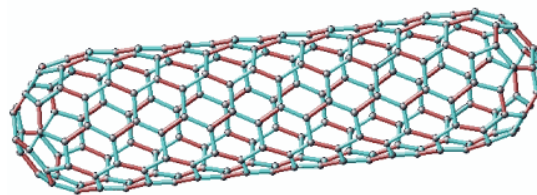
(Fuente: <http://www.taringa.net/posts/noticias/6862711/Google-recuerda-el-descubrimiento-del-Fullereno.html>)

El intento de producir fullerenos dopados con metales resultó en el descubrimiento de los nanotubos, que fueron inicialmente denominados Buckytubes.<sup>47</sup>

<sup>47</sup> [http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/tesis/basic/alcca\\_qf/cap4.PDF](http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/tesis/basic/alcca_qf/cap4.PDF)

#### II.2.1.4.2 Nanotubos de carbono

En 1991, poco después del descubrimiento de los fullerenos, Sumio Iijima demostró la existencia de otra familia de formas elementales de carbono, los nanotubos de carbono (CNTs), los cuales constituyen una nueva clase de materiales con un amplio espectro de posibles aplicaciones, se caracterizan por tener forma cilíndrica y rematado en sus extremos por semifullerenos (Figura 12). El tipo de nanotubo originalmente observado por Iijima estaba formado por múltiples capas de hojas de grafito en forma cilíndrica denominados nanotubos de carbono de pared múltiple, “multiwall nanotubes” (MWNT) (Figura 13b).<sup>48, 49</sup>



**Figura 12.** Nanotubo de carbono.

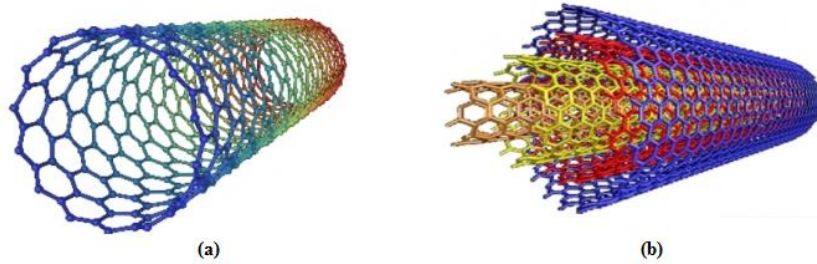
(Fuente: <http://www.ott.csic.es/rdcsic/rdcsicesp/rdma33esp.htm>)

En 1992, los físicos Noriaki Hamada, Shin-ichi Sawada y Atsushi Oshiyama predijeron propiedades interesantes para los nanotubos de pared única (SWNT), los cuales aún no se lograban sintetizar en el laboratorio. Inicialmente ellos observaron que había muchas maneras de “enrollar” una hoja de grafito para formar un SWNT (Figura 13a).<sup>50</sup>

<sup>48</sup> Iijima, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*. 354. 56-58. **1991**.

<sup>49</sup> Olah, G. A. Carbon. *Chem. Eng. News*. 81 (36). 42. **2003**.

<sup>50</sup> Hamada, N.; Sawada, S.-ichi; Oshiyama, A. New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubules. *Physical Review Letters*. 68. 1579-1581. **1992**.



**Figura 13.** (a) SWNT y (b) MWNT

(Fuente: <http://www.nanotubo.com.ar/nanotubos-de-carbono.php>)

En 1993, los físicos Sumio Iijima e Ichihashi demostraron la existencia de nanotubos de pared única SWNT.

Al día de hoy numerosas publicaciones indican que este tipo de estructura puede representar un papel importante en el área de materiales compuestos altamente estructurales. Es más, se ha llegado a considerar que las propiedades mecánicas obtenidas por los nanotubos de carbono no pueden ser rebasadas por cualquier otro material conocido dada la morfología de la estructura de carbono y el nivel de propiedades obtenido.<sup>51</sup>

### II.1.2.5 Grafeno

En el año 2004 el grupo de Andre Geim y Konstantin Novoselov (Departamento de Física, Universidad de Manchester) consiguió aislar por primera vez, mediante exfoliación micromecánica a partir de grafito, un material bidimensional (2D), que más adelante se denominaría como “grafeno”.<sup>52</sup>

<sup>51</sup> Miravete, A.; Chiminelli, A. Modelización del Comportamiento Mecánico de Materiales Compuestos con Nanotubos de Carbono Continuos. *VIII Congreso de Propiedades Mecánicas de Sólidos*. 253-269. **2002**.

<sup>52</sup> Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. 306. 666-669. **2004**.



El grafeno representa, por lo tanto, una nueva clase de material bidimensional con un átomo de carbono de espesor ( $3.35 \text{ \AA}$ ) formado por una malla de estructuras hexagonales de carbono con hibridación  $sp^2$  y un área superficial específica elevada ( $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), lo que le confiere propiedades térmicas, mecánicas, ópticas y eléctricas excepcionales.<sup>53</sup>

En cuanto a las propiedades el grafeno es un material casi transparente, ya que absorbe en torno al 2.3% de la intensidad de la luz blanca que llega a su superficie, exhibe una conductividad dinámica en el intervalo del visible. Debido a esta propiedad óptica, unida a su baja resistividad, alta estabilidad química, flexibilidad y buena conductividad eléctrica, presentan al grafeno como un excelente candidato para la fabricación de electrodos transparentes en varios dispositivos optoelectrónicos, por ejemplo, en platillas táctiles y de cristal líquido<sup>54</sup>, células solares orgánicas<sup>55</sup>, cables de alta velocidad<sup>56</sup>, LEDs orgánicos<sup>57</sup>. Además las hojas de grafeno podrían suponer una gran mejora con respecto a las membranas que se utilizan actualmente para la secuenciación de ADN por nanoporos, lo que promete acelerar y simplificar la secuenciación de largas cadenas de ADN.<sup>58</sup>

Las nanohojas de grafeno han mostrado conductividades eléctricas superiores a las del carbono grafitico, alta área superficial encima de  $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ , debido a esto Homna y su grupo de investigación han demostrado que el grafeno es idóneo para la fabricación de

---

<sup>53</sup> Geim, A. K et al. Op. cit., p. 183

<sup>54</sup> Blake, P.; Brimicombe, P. D.; Nair, R. R.; Booth, T. J.; Jiang, D.; Schedin, F.; Ponomarenko, L. A.; Morozov, S. V.; Gleason, H. F.; Hill, E. W.; Geim, A. K.; Novoselov, K. S. Graphene-Based Liquid Crystal Devide. *Nano Letters*. 8 (6). 1704-1708. **2008**.

<sup>55</sup> Wang, X.; Zhi, L.; Müllen, K. Transparent Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Letters*. 8(1). 323-327. **2008**.

<sup>56</sup> [http://news.bbc.co.uk/2/hi/programmes/click\\_online/9491789.stm](http://news.bbc.co.uk/2/hi/programmes/click_online/9491789.stm)

<sup>57</sup> Matyba, P.; Yamaguchi, H.; Eda, G.; Chhowalla, M.; Edman, L.; Robinson, N. D. Graphene and Mobile Ions: The Key to All-Plastic, Solution-Processed Light-Emitting Devices. *ACS Nano*. 4 (2). 637-642. **2010**.

<sup>58</sup> Garaj, S.; Hubbard, W.; Reina, A.; Kong, J.; Branton, D.; Golovchenko, J. A. Graphene as a Subnanometre Trans-Electrode Membrane. *Nature*. 467. 190-194. **2010**.

ánodos de baterías de ión litio.<sup>59</sup> Algunas de las aplicaciones del grafeno se muestran en la siguiente figura.



**Figura 14.** Algunas aplicaciones del grafeno.

(Fuente: <http://blogs.salleurl.edu/dtm-media-technology/el-grafeno/>)

### II.2.1.5 Nanocompositos

Los materiales compuestos se forman básicamente por la unión de dos o mas materiales, con el fin de conseguir con la combinación de propiedades mecánicas y de conducción ideales (por ejemplo mayor rigidez o dureza, resistencia mecánica, resistencia a la corrosión, menos peso, alto poder abrasivo, buen conductor térmico, lumínico o acústico), que no es posible obtener con los materiales originales. En la actualidad se están desarrollando Nanocompositos que permiten superar las limitaciones de los materiales compuestos tradicionales. Los Nanocompositos son materiales compuestos en los que al

<sup>59</sup> Yoo, E.J.; Kim, J.; Hosono, E.; Zhou, H.-s.; Kudo, T.; Honma, I. Large Reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium Ion Batteries. *Nano Letters*. 8(8). 2277-2282. **2008**.



menos una dimensión de las partículas dispersadas en la matriz polimérica tiene dimensiones del orden del nanómetro ( $10^{-9}$  m).<sup>60</sup>

#### **II.2.1.5.1 Nanocompositos de matriz cerámica**

En este grupo de compuestos, la mayor parte del volumen está ocupado por un cerámico, es decir, un compuesto del grupo de los óxidos, nitruro, boruros y siliciuros, et. en la mayoría de los casos, los Nanocompositos de matriz cerámica incluyen un metal como el segundo componente. Idealmente ambos componentes, el metálico y la cerámica, finamente están mutuamente dispersos a fin de obtener las propiedades nanoscópicas particulares. Los Nanocompositos obtenidos a partir de estas combinaciones demostraron una mejora de sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas, así como tribológicas, resistencia a la corrosión y otras propiedades protectoras. También se aplica el concepto de nanocomposito de matriz cerámica a películas delgadas que son capas sólidas de unos pocos de nanómetros a algunas decenas de micrómetros de espesor depositadas sobre un sustrato subyacente y que desempeñan un papel importante en la funcionalización de superficies.<sup>61</sup>

#### **II.2.1.5.2 Nanocompositos de matriz polimérica**

Los nanocompuestos son una nueva clase de compuestos, que son partículas de polímeros para las que al menos una dimensión de las partículas dispersas está en el intervalo nanométrico. Las propiedades que se buscan son mejorar la dureza, resistencia al fuego e ignición o simplemente la reducción de costos.

---

<sup>60</sup> Diaz del Castillo Rodriguez, F. Introducción a los Nanomateriales. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlan. p. 68. **2012.**

<sup>61</sup> Diaz del Castillo Rodriguez. Op. cit. p. 68



### **II.2.1.5.3 Nanocompositos de matriz metálica**

Dentro de los materiales de matriz metálica, podrían incluirse dos grandes familias de materiales: aquellos materiales destinados para aplicaciones de corte y desgaste (carburos cementados, aceros reforzados con carburos, etc.) y aquellos materiales de alta rigidez, resistencia y modulo específico, normalmente destinados para aplicaciones estructurales en la industria automotriz o aeronáutica. El primer grupo de materiales se basa en matrices de metales de transición (Co, Fe, Ni) y el segundo en aleaciones ligeras (base Al, Ti, Mg). El diseño óptimo de un componente demanda un conjunto de propiedades, como por ejemplo, una alta rigidez o resistencia con mínimo peso o mínimo coste; o bien en el diseño de propiedades termomecánicas una máxima transferencia de calor junto con una mínima distorsión térmica, o todas estas propiedades juntas. Por ello, el mejor material es el que posee el perfil de propiedades que más se acerca a las definidas por el diseño.<sup>62</sup>

### **II.3 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOMATERIALES<sup>63</sup>**

La nanoquímica constituye una herramienta de valor incalculable para la elaboración de máquinas moleculares artificiales. El químico pronto podrá proveer a los físicos del estado sólido y a los ingenieros electrónicos de “pequeñas piezas” (sistemas autoensamblados) que podrán utilizarse como “ladrillos” a escala molecular para la construcción de dispositivos electrónicos y electro-ópticos, miniaturizados con respecto a los actualmente utilizados.<sup>64</sup>

---

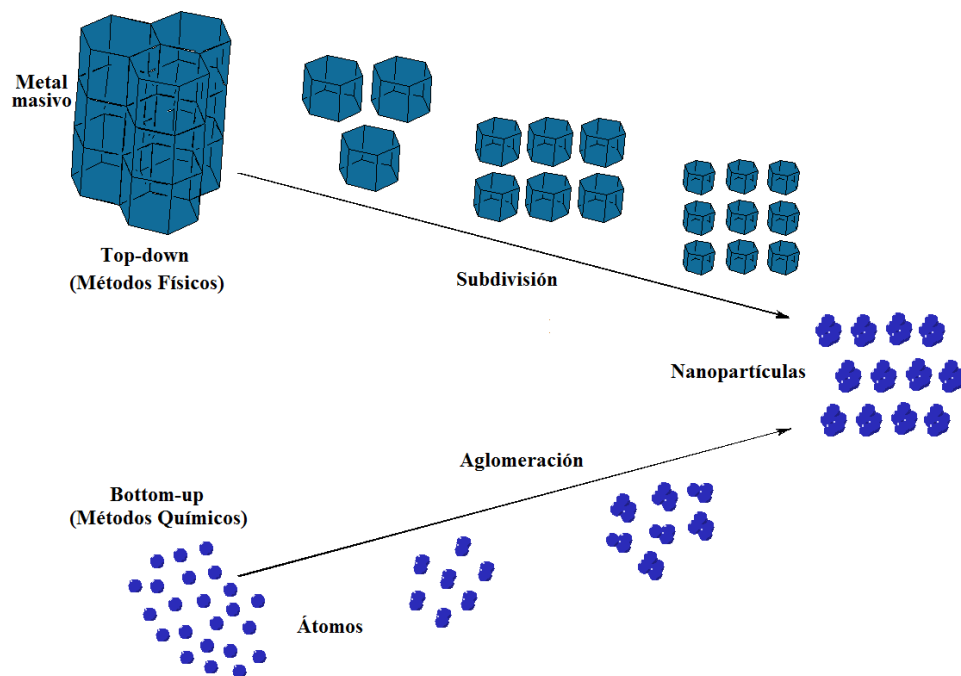
<sup>62</sup> Edil da Costa, C; Velaszo López, F.; Torralba Castello, J. M. Materiales Compuestos de Matriz Metálica. I Parte. Tipos, Propiedades, Aplicaciones. *Rev. Metal. Madrid*. 36. 179-192. **2000**.

<sup>63</sup> Zanella, R. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo nano*. 5 (1). 69-81. **2012**.

<sup>64</sup> Torres Cebada, T. Nanoquímica y Nanotecnología: Nuevos Materiales, Polímeros y Máquinas Moleculares. *Encuentros multidisciplinares*. Universidad Autónoma de Madrid. No. 12. 16-22. **2002**.

Los métodos de síntesis de nanomateriales (Figura 15) se suelen agrupar en dos categorías, las aproximaciones “top-down” (de arriba hacia abajo) y la “bottom-up” (de abajo hacia arriba).

La *top-down*, consiste en la división de sólidos másicos en porciones más pequeñas. Este enfoque puede involucrar la molienda o el desgaste, métodos químicos, y la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volatilizados.



**Figura 15.** Métodos de síntesis de nanomateriales.

Existen varios métodos que utilizan la aproximación top-down, los más representativos son:

- ✚ **Evaporación térmica:** que consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material que se pretende depositar. Se lleva a cabo en una cámara de vacío en la que se condensa el vapor sobre una lámina fría requiriendo en todo momento un control preciso de las



condiciones de crecimiento para no producir una modificación de la morfología de la capa depositada.

✚ **Deposito químico en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés):** que consiste en la descomposición de uno o varios compuestos volátiles, en el interior de una cámara de vacío (reactor), en o cerca de la superficie de un sólido para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada o de nanopartículas.

✚ **Preparación de clusters gaseosos:** utiliza un láser pulsado de alta potencia para producir vapores atómicos metálicos que son acarreados en un gas inerte y posteriormente son depositados en un óxido monocristalino u otro sustrato, bajo condiciones de ultra-alta vacío.

✚ **Implantación de iones:** consiste en que los iones de un material pueden ser implantados en un sólido, cambiando por tanto las propiedades físicas y químicas de este último, ya que el ion implantado puede ser de un elemento distinto al que lo compone, también se pueden causar cambios estructurales en el sólido implantado, puesto que la estructura cristalina del objetivo puede ser dañada.

✚ **Molienda:** la molienda de partículas de tamaño macro o micrométrico, por medio de molinos de alta eficiencia; las partículas resultantes son clasificadas por medios físicos, recuperándose las de tamaño nanométrico. Dado que la molienda energética y continua de los materiales iniciales puede inferir cambios energéticos en los sólidos, debido a la acumulación de defectos en situación de no-equilibrio, lo que puede causar una disminución de las energías de activación, activando los sólidos para llevar a cabo reacciones químicas en estado sólido.



La **bottom-up**, consiste en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución. Este enfoque es mucho más popular en la síntesis de nanopartículas. Las nanopartículas pueden ser soportadas o no. El soporte da estabilidad a las nanopartículas, además de que les puede conferir propiedades específicas. Existen diversos métodos que se utilizan en la aproximación bottom-up, los más empleados son aquellos que utilizan procedimientos químicos. Por lo general, inician con la reducción de los iones metálicos a átomos metálicos, seguido por la agregación controlada de estos átomos. El método químico es el más conveniente para la obtención de nanopartículas uniformes y pequeñas. Los métodos más representativos de esta aproximación son:

✚ **El método coloidal:** los coloides son partículas individuales, que son más grandes que las dimensiones atómicas, pero lo suficientemente pequeño como para exhibir movimiento browniano. Si las partículas son lo suficientemente grandes, entonces su comportamiento dinámico en suspensión en función del tiempo se regirá por las fuerzas de la gravedad y se dará el fenómeno de sedimentación, si son lo suficientemente pequeños para ser coloides, entonces su movimiento irregular en suspensión puede ser atribuido a bombardeos colectivos de una multitud de moléculas térmicamente agitadas en una suspensión líquida.

✚ **Reducción fotoquímica y radioquímica:** La reducción fotoquímica (fotólisis) y la radiación química (radiólisis) difieren en el nivel de energía utilizado. La síntesis fotoquímica está caracterizada por energías por debajo de 60 eV, mientras que la radiólisis utiliza energías de 10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup> eV. Los métodos de reducción fotoquímica y radioquímica tienen la ventaja sobre el método de reducción química. Debido a la ausencia de impurezas formadas cuando se usan reductores químicos, estos métodos



producen nanopartículas de alta pureza. Además, la reducción fotoquímica y radioquímica permiten producir nanopartículas en condiciones de estado sólido y a bajas temperaturas.

✚ ***Irradiación con microondas:*** la técnica de irradiación con microondas produce nanopartículas con una muy baja dispersión de tamaño, aunque no siempre se logre un control preciso en la morfología, como pasa en la mayoría de las técnicas de “abajo hacia arriba”. Las microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia, capaces de calentar cualquier material conteniendo cargas eléctricas como las moléculas polares en un disolvente o iones conductores en un sólido.

✚ ***Utilización de dendrímeros:*** los dendrímeros representan nanoreactores naturales. Los dendrímeros con un número pequeño de unidades intermediarias existen en forma “abierta” mientras que los que involucran muchas unidades forman estructuras esféricas tridimensionales. Los grupos terminales de los dendrímeros pueden ser modificados con grupos hidróxidos, carboxilos, hidroxicarboxilos, entre otros. Los dendrímeros de diferentes generaciones con varios grupos funcionales terminales han probado ser templates adecuados para la síntesis de nanopartículas monometálicas y bimetálicas.

✚ ***Síntesis solvotermal:*** Se agrupan una serie de técnicas en las que un precursor metálico disuelto en un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido habitual es el agua, y de ahí el nombre de “síntesis hidrotermal”; sin embargo, cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, etc., y tenemos entonces la síntesis solvotermal. En este tipo de técnicas normalmente los tiempos de reacción son largos (comparados con otros métodos químicos).



✚ **Método sol-gel:** Es un proceso químico en fase húmeda ampliamente utilizado en la ciencia de los materiales. Este método se utiliza principalmente para la fabricación de nanomateriales (normalmente un óxido metálico). Se parte de una solución química o sol que actúa como precursor de una red integrada ya sea de partículas discretas o una red de polímeros. Los precursores típicos del proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos y los cloruros metálicos, que sufren varias reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una dispersión coloidal, que luego de una polimerización lenta forma un gel.

## **II.4 PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LOS NANOMATERIALES<sup>65</sup>**

Los nanomateriales poseen propiedades químicas, físicas y mecánicas, pueden ser utilizados para una amplia variedad de aplicaciones, que van desde pasta de dientes a satélites. La nanotecnología está entrando en prácticamente todos los campos que va de la ciencia a la ingeniería, influyen en nuestro estilo de vida de muchas maneras. El mundo de los consumidores está siendo inundado con productos de nanotecnología mejorados, con muchos más por venir. Los nanomateriales están encontrando aplicación en cosméticos, textiles, salud, ingeniería de tejidos, catálisis, recubrimientos funcionales, el diagnóstico y terapias médicas, sensores y la ingeniería de la comunicación, tratamiento de la contaminación del aire y el agua.

**Dispositivos electrónicos:** numerosas aplicaciones en nano-electrónica se utilizan propósitos de comunicación y computación. Los días en que estaciones másicas de computadoras ocupaban una habitación entera con enormes tarjetas perforadas para procesar

---

<sup>65</sup> Murty, B. S. Op. cit. p. 17-22.



cada programa están en el pasado. Hoy en día laptops multifuncionales y palmtops son más fáciles de usar, más rápidas, más prácticas y tienen una amplia capacidad de memoria. Los teléfonos móviles, dispositivos de almacenamiento de memoria de bolsillo y los ampliamente utilizados reproductores MP3, iPods y iPads son tal vez beneficios más convincentes de la nanotecnología. Todo esto ha sido posible debido a los tamaños de contracción de los dispositivos electrónicos habilitados por la nanotecnología.

Los investigadores de IBM Zurich han estado trabajando en un novedoso dispositivo de memoria basado en un método de almacenamiento mecánico. Este sistema llamado Millipede, utiliza una matriz de microcantilevers para crear un patrón de nanohendiduras en un medio polimérico. Este método ha demostrado densidades de almacenamiento tan grandes como 1 Tb/in<sup>2</sup>.

**Dispositivos optoelectrónicos:** Los dispositivos optoelectrónicos convierten la electricidad en luz y viceversa. Tienen un amplio ancho de banda y eficiencia, y encuentran aplicaciones en LEDs (light emitting diodes; diodos emisores de luz), OLEDs (LEDs orgánicos), LCDs (liquid crystal displays; pantallas de cristal líquido), diodos láser, moduladores, CMOS (complementary metal oxide semiconductor; semiconductor complementario de óxido metálico) y CCD (charge-coupled device; dispositivo de carga acoplada), fotodetectores, y celdas solares. Dispositivos optoelectrónicos, junto con las fibras ópticas se han utilizado ampliamente en la fabricación de TFT (thin film transistor)(transistor de película fina)-LCD pantallas de PC portátil, iluminaciones de automóviles, luz de fondo del teléfono móvil, reproductor de VCD/DVD, telecomunicaciones (comunicaciones de banda ancha), biotecnología (biofotonica), y cámaras digitales.



**Ordenadores cuánticos:** Actualmente, los láseres producidos a partir de los puntos cuánticos están siendo fabricados. La longitud de onda del láser es reportada dependiendo del diámetro del punto cuántico. Láseres de puntos cuánticos son más baratos y ofrecen una mayor calidad de haz de diodos, a diferencia del láser convencional. Con la capacidad de sintetizar puntos cuánticos a escala comercial, se ha hecho posible la explotación de las leyes de la mecánica cuántica para los ordenadores cuánticos novedosos, utilizando algoritmos cuánticos rápidos. Las computadoras cuánticas pueden realizar varios cálculos al mismo tiempo y son mucho más rápidas. Esta clase de computadoras sería útil para resolver problemas específicos y complementar la computación digital.

**Aerogel de aislamiento:** estos nanomateriales sintetizados por el proceso sol-gel, que son porosos, similares a la espuma y extremadamente ligeros, y sin embargo, pueden soportar aproximadamente 100 veces su peso. En la actualidad están siendo utilizados para el aislamiento de oficinas, hogares, etc. Ellos también están siendo utilizados en las ventanas inteligentes, que se oscurecen en un día soleado y aligeran en un día nublado.

**Fósforos:** se espera que el uso de nanofósforos como seleniuro de zinc, sulfuro de zinc, sulfuro de cadmio y telurio de plomo para hacer televisores de alta definición (HDTV), computadoras personales y portátiles accesibles para un hogar promedio. Los nanotubos de carbono se han usado para la producción de pantallas con bajo consumo de energía, debido principalmente a sus propiedades de emisión de campo de eficiencia más altos.

**Herramientas de corte:** Microbrocas (brocas con un diámetro menor que el grosor de un cabello humano), utilizados en la miniaturización de circuitos microelectrónicos, están



obligados a tener una mayor resistencia al desgaste. Carburos y nitruros nanocristalinos son más duros y resistentes al desgaste, y por lo tanto, actualmente se están utilizando en estas microbrocas.

**Medicina:** En el campo de la medicina, la nanotecnología tiene aplicaciones en el diagnóstico, terapéutica, materiales de prótesis y la ingeniería de tejidos. Los nanomateriales tienen dimensiones similares a las de las moléculas biológicas y por lo tanto son útiles para aplicaciones biomédicas. Al conectar diferentes biomoléculas a los nanomateriales, estos pueden ser utilizados en aplicaciones médicas para funciones específicas.<sup>66</sup> El uso de nanopartículas en medicina es una de las direcciones que la nanotecnología está tomando en este tiempo. Sus aplicaciones son en:

- ✚ Liberación de fármacos (nanofármacos).<sup>67</sup>
- ✚ Diagnóstico de células cancerosas (nano-biosensores).<sup>68</sup>
- ✚ Vendajes incrustados con nanopartículas de plata están ganando popularidad para proporcionar protección antimicrobiana y para ayudar a la cicatrización de heridas más rápido.
- ✚ Piel sintética nanoestructurada está siendo utilizada para varias aplicaciones de injertos de piel.
- ✚ Nanopartículas de oro unidas a segmentos cortos de ADN se pueden utilizar para detectar la secuencia genética de una muestra.

---

<sup>66</sup> Rosi, N. L.; Mirkin, C. A. Nanostructures in Biodiagnostics. *Chem. Rev.* 105. 1547-1562. **2005**.

<sup>67</sup> Dobson, J. Op. cit., p.55.

<sup>68</sup> Stova, S. I.; Lee, J. S.; Smith, J. E.; Rosen, S. T.; Mirkin, C. A. Multiplexed Detection of Protein Cancer Markers with Biobarcode Nanoparticle Probes. *J. Am. Chem. Soc.* 128. 8378-8379. **2006**.



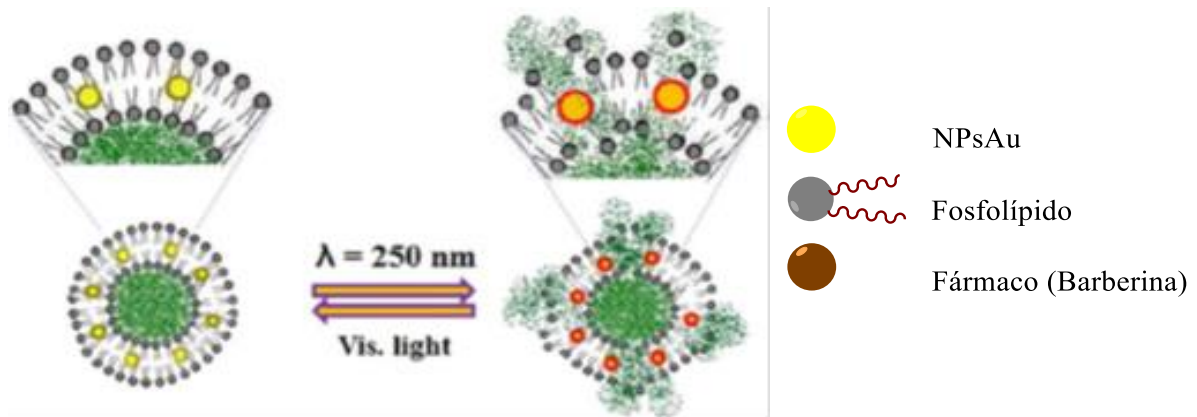
La detección temprana de una enfermedad siempre permite una curación y recuperación más rápida y eficaz. Sensores y medicamentos basados en nanotecnología han venido muy bien para el diagnóstico precoz de varias enfermedades. Las nanopartículas han mostrado potencial para la detección de virus, células pre-cancerosas, etc. Huang, X. et al.<sup>69</sup> demostraron el uso potencial de nanorods de oro como un reactivo de contraste novedoso para imágenes moleculares duales usando microscopia de campo oscuro simple y terapia fototermal selectiva de células cancerosas usando un láser cercano al infrarrojo baja-energía onda-continua. De acuerdo a los resultados obtenidos sugieren que los nanorods conjugados con anticuerpos pueden ser usados como un agente fototérmico selectivo y eficiente para terapias de células cancerosas usando un láser cercano al infrarrojo de baja energía.

Sistemas de liberación de fármacos pueden administrar fármacos eficientemente y con mayor conformidad del paciente, larga vida del producto y reducción de los costos del cuidado de la salud. An, X. et al.<sup>70</sup> prepararon un liposoma termosensible con nanopartículas de oro (NPsAu) a base de una microemulsión de sulfosionato dioctil de sodio/heptano/agua (Figura 16). Las NPsAu se incrustaron en la bicapa lipídica y se incrusto un fármaco (barberina) en el compartimiento acuoso central. Las NPsAu funcionan como nanoswitch para la liberación del fármaco.

---

<sup>69</sup> Huang, X.; El-Sayed, I. H.; Qian, W.; El-Sayed, M. A. Cancer Cell Imaging and Photothermal Therapy in the Near-Infrared Region by Using Gold Nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* 128. 2115-2120. **2006**.

<sup>70</sup> An, X., Op. cit., p. 1062



**Figura 16.** Liberación controlada de fármacos mediante Liposoma-NPsAu.

(Fuente: An, X. et al.)

La nanotecnología está así concebida como capaz de cambiar la forma en que vivimos. Sistemas de liberación de fármacos que se basan en los nanomateriales son usados para la administración dirigida de compuestos caracterizados por la baja biodisponibilidad oral debido a la mala solubilidad en el agua, permeabilidad y proporcionan más liberación sostenida y controlada.

**Energía Renovable:** Tal vez el mayor desafío para la sociedad y la humanidad es la forma de satisfacer nuestra creciente demanda de seguridad energética. Aunque la principal fuente de energía en la Tierra se deriva del sol, los pasos fundamentales para la conversión de energía, tales como la transferencia de carga, las reacciones químicas, la transformación de estructuras moleculares, etc. se producen en la nanoescala. El desarrollo de la nanotecnología tiene el potencial de revolucionar los métodos de producción de energía. Algunas de las nuevas áreas prometedoras para el uso de la nanotecnología es este campo son:

- ✚ Uso de nanomateriales para extraer hidrógeno del agua,



- ✚ Captar energía del sol y la biomasa,
- ✚ Almacenar energía en forma de pilas de combustible de hidrogeno,
- ✚ Baterías, capacitores,
- ✚ Catalizadores avanzados para la conversión de energía.

Los nanomateriales también tendrán un impacto en la utilización eficiente de la energía para industrias tales como de transportación, generación de energía y la utilización, gestión del agua y purificación y limpieza del medio ambiente. Varios estudios están en marcha para implementar la nanotecnología para satisfacer las necesidades futuras de energía.

**Catálisis:** Una de las áreas más lucrativas para un nanotecnólogo es la catálisis. La catálisis química se beneficia significativamente de las nanopartículas, debido a la gran relación superficie-a-volumen. Esto es fácil de entender de los principios geométricos que la relación área superficial a volumen es inversamente proporcional al tamaño de una partícula. Una variedad de reacciones químicas tienen lugar en la superficie de un catalizador, y por lo tanto cuanto mayor sea el área superficial, más activo es el catalizador. Los catalizadores de nanoescala abren el camino a numerosos procesos innovadores capaces de ser más eficientes. La aplicación potencial de las nanopartículas en la catálisis oscila entre las celdas de combustible para los convertidores catalíticos y dispositivos fotovoltaicos. Las nanopartículas pueden ser usadas como catalizadores en:

- ✚ Convertidores catalíticos de automóviles para la eliminación de gases nocivos y tóxicos, tales como monóxido de carbono y óxido de nitrógeno.



- ✚ Equipos de generación de energía para evitar la contaminación ambiental provocada por la quema de gasolina y el carbón.

**Filtración:** Nanoquímica también encuentra gran utilidad en el tratamiento de aguas residuales y dispositivos de purificación. Una clase de técnicas de filtración se basa en el uso de membranas con el tamaño de poros adecuado, a través del cual se permite que el líquido pase. Membranas con nanoporos utilizadas en la nanofiltración tienen poros extremadamente pequeños de menos de 10 nm. La nanofiltración se utiliza principalmente para la eliminación de iones o la separación de diferentes fluidos. La ultrafiltración es usada para remover partículas con un tamaño entre 10 nm y 100 nm. La diálisis renal es una importante aplicación de ultrafiltración. Las nanopartículas magnéticas ofrecen un método eficaz y fiable para remover contaminantes de metales pesados de las aguas residuales por el uso de técnicas de separación magnética. Partículas a nanoescala aumentan la eficiencia para adsorber contaminantes.

**Eliminación de contaminantes:** materiales a nanoescala pueden ser utilizados eficientemente en el suelo/sedimento y remediación del agua. En los sitios donde la contaminación orgánica refractaria ha penetrado profundamente en el suelo, que sería rentable para desarrollar tecnologías de remediación que no requieran excavación. El uso de partículas de hierro de valencia cero ha demostrado ser eficaz en la penetración de las distancias requeridas, y contaminantes orgánicos oxidantes seleccionados. Se están realizando investigaciones para examinar el destino de esas partículas de hierro para asegurarse de que no causen problemas secundarios.



**Sensores:** Sensores hechos de materiales nanocristalinos son extremadamente sensibles a un cambio en su entorno. Algunas de las aplicaciones para los sensores de materiales nanocristalinos son detectores de humo, detectores de hielo en las alas de aviones y sensores del motor de automóvil.

**Comida:** El envasado de alimentos se puede mejorar mediante la colocación de agentes antimicrobianos directamente sobre la superficie de la película del nanocompuesto recubierto. La incorporación de las partículas de arcilla a nanoescala en una matriz polimérica puede resultar en una baja de oxígeno y de permeabilidad al agua con mayor reciclabilidad. Esto puede proteger los alimentos de secado y deterioro (incurridos por el acceso de oxígeno). La plata se ha utilizado como un agente anti-microbiano durante siglos. Recientemente, nanopartículas de plata se han introducido en contenedores antimicrobianos para mantener los alimentos frescos durante más tiempo.

**Productos de consumo:** la nanotecnología está afectando el campo de los bienes de consumo, proporcionando productos con novedosas funciones que van desde fáciles de limpiar a revestimientos resistentes a los arañazos. La aplicación más importante de la nanotecnología en el hogar es cerámicas auto limpiables o fáciles de limpiar o con superficie vítrea. Partículas de nanocerámica han mejorado la suavidad y la resistencia al calor de artículos para el hogar comunes como la plancha y ollas de cocina.

**Deportes:** En el campo de los deportes, la nanotecnología es la promesa de mejorar la vida y rendimiento de los gadgets deportivos. La nanotecnología se ha empleado para producir pelotas de tenis que duran más, raquetas que son más fuertes y bolas de boliche que son más



duras. La nanotecnología ha mejorado pelotas de golf para que puedan corregir su trayectoria de vuelo para que su vía de vuelo sea recta en comparación con las bolas convencionales.

**Textiles:** hay varias aplicaciones de la nanotecnología en textiles y tejidos, que van desde anti-microbiana, hidrofóbicas y autolimpiables. Cuando el tejido se mezcla con un material hidrófobo, que repelen el agua y son resistentes a las manchas. En la temporada del monzón, por ejemplo, el secado de la ropa será más fácil, y esta ropa será mucho más cómoda de llevar. Las nanopartículas han sido incorporadas en productos tales como nylon, polipropileno y otros polímeros para impartir características anti-microbianas a largo plazo, incluso bajo condiciones ambientales duras o después de un ciclo térmico extenso. Nano-calzettes con dispersiones de nano-plata son inodoros y también poseen propiedades anti-microbianas. La demanda de minimizar o eliminar el crecimiento microbiano en una variedad de sustratos a base de textiles se ha incrementado en los sectores de la salud, artículos para el hogar, de filtración y ropa, entre otros. Nanocámaras mezcladas con nanopantallas crean una capa de invisibilidad, que es útil para la fabricación de ropa camuflajeada para los militares.

## **II.5 MATERIALES CERÁMICOS AVANZADOS**

Etimológicamente, el término cerámica viene del griego *keramos*, que significa *hacer alfarería*. Los cerámicos se definen como materiales inorgánicos, no metálicos que son típicamente de naturaleza cristalina y contienen elementos metálicos y no metálicos, tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiC}$ , y  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Figura 17). Hay varias categorías de clasificación de



cerámicos de la siguiente manera: Productos de barro, loza blanca, refractarios, vidrios, cementos, abrasivos y cerámicas avanzadas.<sup>71</sup>



**Figura 17.** Apariencia física de algunos cerámicos. (Fuente: Riedel, R. et al.)

La investigación y desarrollo de nuevos materiales constituye una actividad básicamente multidisciplinar que requiere el concurso de la Física, la Química y la Ingeniería y que en la actualidad ha adquirido unos niveles muy elevados de conocimiento tanto científico como tecnológico. Este hecho hace posible el diseño de materiales con composición y propiedades muy específicas que, en su caso, pudieran ser requeridos para el correcto desarrollo de las tecnologías emergentes (energía, comunicación, transporte, salud, medio ambiente, etc.). Estas tecnologías modelaran el bienestar y progreso de los ciudadanos en las próximas décadas, al igual que ocurrió con los plásticos y semiconductores en los años cincuenta.

<sup>71</sup> Riedel, R.; Chen, I-W. *Ceramics Science and Technology* Vol. 1. Weinheim: WILEY-VCH. 2008. 583 p.



La cerámica tradicional tiene más de 3000 años de antigüedad, la existencia de los cerámicos avanzados es mucho más reciente, sin que en muchos casos supere los 30 años. Además la cerámica tradicional se ha beneficiado directa e indirectamente de los avances conseguidos en los grandes desarrollos y programas de investigación que se han llevado a cabo en la búsqueda de nuevos materiales, de la misma manera que la industria tradicional del automóvil se beneficia de los avances conseguidos en la Formula-1. Es decir: a) incorporando nuevos procesos de fabricación; b) optimizando la relación microestructura/propiedades, y c) incorporando nuevas herramientas y nuevos conceptos al proceso de control de calidad de sus productos y, por tanto, mejorando su competitividad en un mercado cada vez más globalizado.

### **Cerámica avanzada**

El apasionante desarrollo que ha sufrido la cerámica en las últimas décadas ha estado conducido más por la necesidad que por el azar. La histórica crisis del petróleo de 1973 acabó con el sueño dorado de la energía barata e hizo que los procesos productivos cambiaran drásticamente para disminuir los consumos energéticos. Para ello, los techos de temperatura han de ser elevados por encima del de las aleaciones y superaleaciones metálicas, haciendo que los materiales cerámicos tengan que desempeñar un papel mucho más activo y a veces crítico en las nuevas tecnologías. Aun siendo los materiales cerámicos los primeros que aparecen en la historia del hombre, muy por delante de los metales, el nivel en que se encuentra su desarrollo a principios de los setenta puede ser calificado de muy rudimentario. Por ello podemos afirmar que lo que hoy entendemos por cerámica estructural tiene su origen no hace más de treinta años. Es, por tanto, un campo muy reciente de investigación y desarrollo. La cerámica avanzada, se refiere a una nueva generación de materiales cerámicos



en los que se ha logrado una mejora sustancial en algunas de sus propiedades, ya sean ópticas, magnéticas, electrónicas o mecánicas. Las cerámicas avanzadas modificaron los métodos de producción, como por ejemplo ir desde el nivel atómico hasta la forma definitiva del componente (*Bottom up*).

Dentro de los usos que se les está dando a estos tipos de materiales cerámicos es como componentes estructurales. Las cerámicas estructurales son aquellas en las que la mejora de las propiedades se ha centrado en los aspectos mecánicos. Debido a esto se requiere de materiales con alta resistencia en diversas condiciones ambientales, capaces de soportar elevadas temperaturas y resistentes a la corrosión y oxidación.<sup>72</sup>

Para mejorar las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos hubo que empezar por disminuir el tamaño de sus defectos críticos mediante un cambio dramático en el procesamiento de los sistemas particulados de partida. A tal efecto, emerge una nueva ciencia, la ciencia del procesamiento cerámico, que tiene su origen en un famoso *meeting* cuyas contribuciones recoge el libro *Ceramics before firing*, editado por Onada y Hench en 1978.

La segunda gran limitación de los materiales cerámicos estriba en su intrínseca fragilidad. Los materiales cerámicos son susceptibles de rotura catastrófica. Cuando un jarrón de porcelana impacta en su caída se inician grietas que se propagan a una velocidad próxima a la del sonido fracturando el jarrón en múltiples trozos que a su vez generan superficies frescas de fractura. La energía de impacto se ha invertido en la creación de nuevas superficies. Si el jarrón hubiera sido metálico se habrían producido solo abolladuras, es decir, la energía del impacto se habría consumido en forma de deformación plástica.

---

<sup>72</sup> Wessel, J. K. *The Handbook of Advanced Materials: Enabling new Designs*. New Jersey, USA. Wiley. p. 65. 2004.



Aquellas propiedades inherentes a los materiales cerámicos que los distingue de los metales y los plásticos, como son su elevada estabilidad química (son altamente resistentes tanto a los ácidos como a las bases), su dureza y su refractariedad, se potencian decididamente si se disminuye su fragilidad y abre el camino de la cerámica hacia aplicaciones estructurales de elevada responsabilidad, impensables antes de este acontecimiento científico.<sup>73</sup>

### **Materiales Superduros**

Los materiales duros pueden ser divididos en tres grupos (Holeck, 1986) dependiendo del carácter del enlace químico:

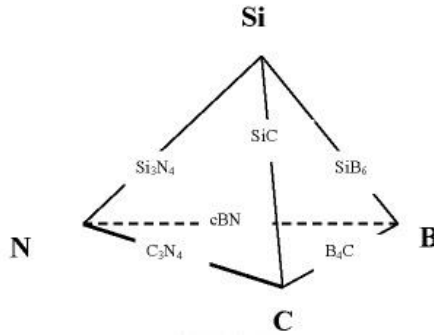
1. Materiales duros *metálicos*: boruros, carburos, y nitruros de los metales de transición, tales como TiN, TiC, TiB<sub>2</sub>, etc.
2. Materiales duros *covalentes*: boruros, carburos, y nitruros de Al, Si, y B, así como el diamante.
3. Materiales duros *iónicos* (cerámicos): óxidos de Al, Zr, Ti, y Be.

Materiales y recubrimientos que consisten de elementos del triángulo B-C-N (Figura 18) son algunos de los materiales más duros. Ellos incluyen el diamante, nitruro de boro cubico (cBN), C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BC<sub>2</sub>N y B<sub>4</sub>C.<sup>74</sup>

---

<sup>73</sup> Mijangos, C.; Moya, J. S. Nuevos Materiales en la Sociedad del Siglo XXI. Madrid, España, Consejo Superior de Investigaciones Científicas. P. 122. **2007**.

<sup>74</sup> <http://www.soest.hawaii.edu/HIGP/Faculty/zinin/Superhard.html>



**Figura 18.** Sistema B-C-N-Si.

Por definición los materiales “Superduros” son aquellos materiales que tienen una dureza Vickers,  $H_v$ , que excede los 40 GPa. El interés en la búsqueda de materiales Superduros paso de ser una simple curiosidad científica para convertirse en la exploración de la posibilidad de sintetizar materiales que por su dureza se aproximarán o excederán la del diamante.<sup>75</sup> Sin embargo, el diamante tiene la gran desventaja de que reacciona con el hierro y el silicio, por lo que no se puede utilizar para mecanizado de acero. Esta condición perjudicial ha promovido durante los últimos 20 años, la síntesis de otros materiales superduros alternativos como carburos, nitruros y boruros, poseen elevados módulos elásticos y elevada dureza como consecuencia de su enlace covalente. Sin embargo, la síntesis de materiales duros intrínsecamente requiere condiciones extremas de alta temperatura y presión.<sup>76</sup>

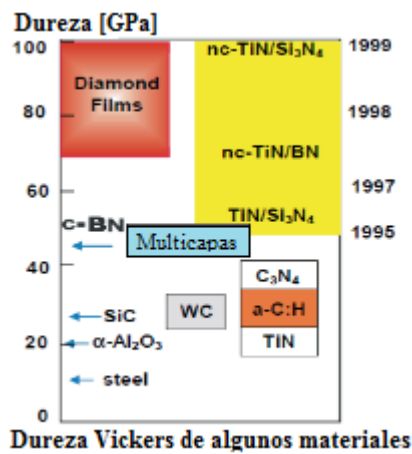
Desde el punto de vista de su importancia en aplicaciones tecnológicas deben tener además propiedades tales como alta tenacidad, resistencia al desgaste para ser utilizados

<sup>75</sup> Zambrano, G.; Riascos, H.; Prieto, P. Multicapas de Metal-Cerámico-Carbono Tipo Diamante (DLC): Un Camino para la Obtención de Recubrimientos Superduros. *Rev. Acad. Coulomb. Cienc.* 27 (103). 225-231. **2003.**

<sup>76</sup> Pecharroman, C.; Esteban-Betegon, F.; Bartolome, J. F.; Richter, G.; Moya, J. S. Theoretical Model of Hardening in Zirconia-Nickel Nanoparticle Composites. *Nano Lett.* 4 (4). 747-751. **2004.**



como recubrimientos antidesgaste (por ejemplo depositándolos sobre aceros para herramientas de corte), resistencia a la oxidación, estabilidad química, bajo coeficiente de fricción para aplicaciones en maquinado de piezas y una buena adherencia y compatibilidad con el sustrato sobre el cual se depositan. En la Figura 19 se muestra la dureza Vickers de una selección de materiales duros y Superduros incluidas las heteroestructuras y los compuestos nanocristalinos (“Nanocomposites”).<sup>77</sup>



**Figura 19.** Dureza Vickers de una selección de materiales duros y superduros.

## II.5.1 Nitruros

El uso de nitruros metálicos en forma de lámina delgada se ha extendido en los últimos años a diferentes áreas científicas y tecnológicas debido a la gran variedad de aplicaciones que ofrecen: como recubrimientos protectores, decorativos, barreras de difusión en circuitos integrados, etc. El anuncio por Nakamura *et al.* en 1994, sobre la consecución de un diodo LED azul con intensidad de más de 1 candela, y la aparición en el mercado, por primera vez en 1994, de un LED azul basado en GaN, de la compañía japonesa Nichia,

<sup>77</sup> Zambrano, G. Op. cit., p. 226.



propicio una creciente divulgación de artículos y ponencias en congresos, sin precedente en el ámbito científico. Los nitruros del grupo III pueden cristalizar según tres tipos de estructura: *wurtzita* (hexagonal compacta) también denominada ( $\alpha$ -AlN,  $\alpha$ -GaN,  $\alpha$ -InN); *zinc-blenda* (cubico) ( $\beta$ -AlN,  $\beta$ -GaN,  $\beta$ -InN). La estructura de *wurtzita* es la más estable a temperatura ambiente, mientras que la *zinc-blenda* es metaestable.<sup>78</sup>

Uno de los nitruros que mayor popularidad ha alcanzado es el nitruro de titanio, cuyo uso, principalmente como recubrimiento protector, ha sido extensamente implantado y aplicado con fines industriales, obteniéndose un excelente comportamiento debido a sus excepcionales propiedades de dureza, adherencia al substrato, estabilidad química y termodinámica. Otro nitruro metálico, también muy utilizado, sobre todo en aplicaciones ópticas y electrónicas, es el Nitruro de Aluminio (AlN). Pero además de sus buenas propiedades eléctricas, posee una gran estabilidad química y elevada dureza, lo cual permite su uso como recubrimiento protector.<sup>79</sup>

Auger *et al.*<sup>80</sup> depositaron capas de TiN y AlN en forma de lámina delgada mediante la técnica de sputtering magnetrón reactivo. Dichas capas de sometieron a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas: 750, 850 y 950°C. Observaron variaciones en sus propiedades antes y después del tratamiento. Las capas de TiN presentan una resistencia térmica en torno a 750°C. Las capas de AlN resisten hasta una temperatura en torno a 850°C, además observaron una mejoría en sus propiedades al ser sometidas a una temperatura de 850°C.

---

<sup>78</sup> Pérez T., J. A. Propiedades Estructurales y Ópticas de Compuestos (AlN, GaN, InN). *Revista Tumbaga*. 6. 201-214. **2011**.

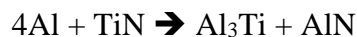
<sup>79</sup> Auger, M. A.; Sánchez, O.; Albella, J. M. Recubrimientos protectores de TiN y AlN: comportamiento frente a temperatura. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 45 (2). 75-79. **2006**.

<sup>80</sup> *Ibid.*, p.76



### II.5.1.1 Nitruro de Aluminio (AlN)

El nitruro de aluminio ha atraído la atención debido a sus propiedades como material optoelectrónico, que se caracteriza por ser el material de banda más ancha a temperatura ambiente ( $E_g = 6.2$  eV), y es considerado un semiconductor del grupo III-V, lo cual permite tener aplicaciones de emisión de luz en longitudes de onda corta.<sup>81</sup> El AlN puede cristalizar en dos fases, cúbica ( $\beta$ ) y hexagonal ( $\alpha$ ) tipo *wurtzita*, siendo esta última la de más fácil obtención. La fase hexagonal ( $\alpha$ -AlN) es una fase estable bien conocida la cual tiene un ancho de banda de 6.2 eV, tiene propiedades de estabilidad química y térmica, resistencia eléctrica y acústica. Mientras, fase cúbica meta estable de AlN es también atractiva con una alta conductividad térmica, velocidad balística, y velocidad acústica debido a su mejor simetría que  $\alpha$ -AlN, en la Tabla 2 se muestran las propiedades físicas del  $\alpha$ -AlN y  $\beta$ -AlN.<sup>82,83,84,85</sup>



La estructura *zinc-blenda* meta-estable ( $\beta$ -AlN) puede ser sintetizada mediante una reacción en estado sólido entre un solo cristal de Al (001) y TiN (001) sobre MgO (001) por pulverización catódica. La interacción procede de acuerdo a la siguiente reacción:<sup>86</sup>

---

<sup>81</sup> Perez-Taborda, J. A.; Landázuri, H. R.; Jimenénez García, F. N.; Caicedo Angulo, J. C. Análisis Estructural y Morfológico de Películas de Nitruro de Aluminio Obtenidas por Deposición de Láser Pulsado. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*. 20-2. 107-115. **2010**.

<sup>82</sup> Sumitani, K.; Ohtani, R.; Yoshida, T.; Mohri, S.; Yoshitake, T. X-ray Diffraction Study of Cubic-Phase AlN Thin Films Grown on Sapphire (0001) Substrates by Pulsed Laser Deposition. *Materials Science and Engineering*. 24. 012017. **2011**.

<sup>83</sup> Kazan, M.; Ruffle, B.; Zgheib, C.; Masri, P.. Oxygen Behavior in Aluminum Nitride. *J. Appl. Phys.* 98. 103529. **2005**.

<sup>84</sup> Carlotti, G.; Gubbiotti, G.; Hickernell, F. S.; Liaw, H. M.; Socino, G. Comparative Study of the Elastic Properties of Polycrystalline Aluminum Nitride Films on Silicon by Brillouin Light Scattering. *Thin Solid Films*. 310. 34-38. **1997**.

<sup>85</sup> Harima, H. Properties of GaN and Related compounds Studied by Means of Raman Scattering. *J. Phys. Condns. Matter*. 14. R967-R993. **2002**.

<sup>86</sup> Petrov, I.; Mojab, E.; Powell, R.C.; Greene, J. E. Synthesis of Metastable Epitaxial Zinc-Blende-Structure AlN by Solid-State Reaction. *Appl. Phys. Lett.* 60 (20). 2491-2493. **1992**.



**Tabla 2.** Propiedades físicas del  $\alpha$ -AlN y  $\beta$ -AlN.

| Estructura Cristalina       | $\beta$ -AlN<br>Zinc Blenda                                 | $\alpha$ -AlN<br>Wurtzita  |
|-----------------------------|---|--|
| Parámetro de red            | 7.9 Å, 4.38 Å   | a= 3.11 Å c= 4.98 Å  |
| Ancho de banda              | 5.11, 3.83 eV   | 6.2 eV   |
| GAP                         | Directo   | Directo  |
| Grupo espacial              | T <sub>d</sub> <sup>2</sup>                                 | C <sub>6v</sub> <sup>3</sup>   |
| Estabilidad                 | Meta- estable   | Estable  |
| Modos Raman                 | 622, 674, 825 cm <sup>-1</sup><br>655, 902 cm <sup>-1</sup> | 426, 614, 659, 663, 821 cm <sup>-1</sup><br>614, 660, 673, 893, 912 cm <sup>-1</sup> |
| Modos FT-IR                 | 659, 777, 1008 cm <sup>-1</sup>                             | 619, 670, 890, 912 cm <sup>-1</sup>  |
| Temperatura de fusión       | --  | 2400 °C  |
| Longitud de onda de emisión | 200 nm  | 200 nm   |
| Color                       | UV  | UV   |

### II.5.1.2 Nitruro de Boro (BN)

Se ha sabido por muchos años que el BN es un refractario atractivo, con propiedades eléctricas y lubricantes. Sin embargo, su uso ha sido limitado porque es caro de fabricar y bastante difícil de fabricar el polvo en cuerpo denso mecánicamente fuerte. En 1950 el Carborundum Co., bajo contrato con la oficina naval de artillería, realizó un estudio preliminar de las posibilidades de hacer refractarios a base de BN.

Nitruro de Boro puro es un polvo blanco voluminoso que consiste en 43.6% de Boro y 56.4% de Nitrógeno. Tiene una estructura cristalina similar a la del grafito. Su densidad real es de aproximadamente 2.25 g/cm<sup>3</sup>, no se funde a presión atmosférica, pero se sublima a aproximadamente 3000 °C.<sup>87</sup>

<sup>87</sup> Taylor, K. M. Hot Pressed Boron Nitride. *Industrial and Engineering Chemistry*. 47 (12). 2506-2509. **1955**.



El BN puede formarse por acción del Amoniaco sobre Boro, a 1000 °C, pasando Nitrógeno sobre una mezcla de Trióxido de Boro y Carbono a una temperatura ligeramente inferior, o calentando Bórax con Cloruro Amónico. Desde el punto de vista químico, es bastante inerte, pero se hidroliza a Ácido Bórico y Amoniaco por acción de los ácidos, en caliente.

La forma común de BN, obtenida por calentamiento de los productos de cualquiera de las reacciones anteriores, a 1800 °C, posee una estructura en capas ordenada, muy parecida a la del grafito, pero con las capas superpuestas de tal forma que los átomos de boro y nitrógeno se hallan verticalmente uno sobre otro. El compuesto es un buen lubricante, debido a que las interacciones entre las capas son solamente de Van der Waals. Cuando el BN se calienta a 1500-2000 °C, y a 50 000 atm de presión, en presencia de trazas de nitruro de litio o de magnesio como catalizador, se transforma en una forma más densa que tiene estructura de blenda de zinc cúbica. En esta forma, el nitruro de boro es tan duro como el diamante. El BN (Borazón) es más duro que el diamante y estable frente al oxígeno a 1900 °C se produce a 1700 °C y 70000 atm.<sup>88</sup>

## **II.5.2 Boruros**

### **II.5.2.1 Diboruro de Titanio (TiB<sub>2</sub>)**

El Diboruro de Titanio (TiB<sub>2</sub>) es un compuesto refractario que combina excelentes propiedades en estado sólido tales como una alta dureza, un punto de fusión alto y excelentes conductividades eléctricas y térmicas. Auxiliares de sinterización como carbono, CrB<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN, SiC, etc. aumentan la densificación, pero podría causar cambios en la resistencia

---

<sup>88</sup> <http://lopezva.files.wordpress.com/2011/09/materiales-cerc3a1micos1.pdf>



química y térmica del TiB<sub>2</sub>. Königshofer, R. *et al.*<sup>89</sup> estudiaron la influencia de los auxiliares de sinterización en TiB<sub>2</sub>, utilizaron 0.5 % en peso de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>N, AlN y CrB<sub>2</sub>. Los polvos mixtos fueron mezclados en un mezclador de tambor durante 2 horas. Los polvos secos fueron prensados en caliente (hot-pressed) en un molde de grafito en atmosfera de argón con un flujo de 2 L Ar/min. Al llegar a 800 °C, la presión final que se alcanzó fue de 14, 24, 34 y 45 MPa, respectivamente. La temperatura se aumentó a una velocidad de 10 °C/min y se mantuvo a 1700 °C por 20 minutos. La temperatura final de 1800 °C se mantuvo durante 1 hora. La adición de los diferentes aditivos de sinterización aumento la densidad, mostrando mejores resultados el Cr<sub>2</sub>N.

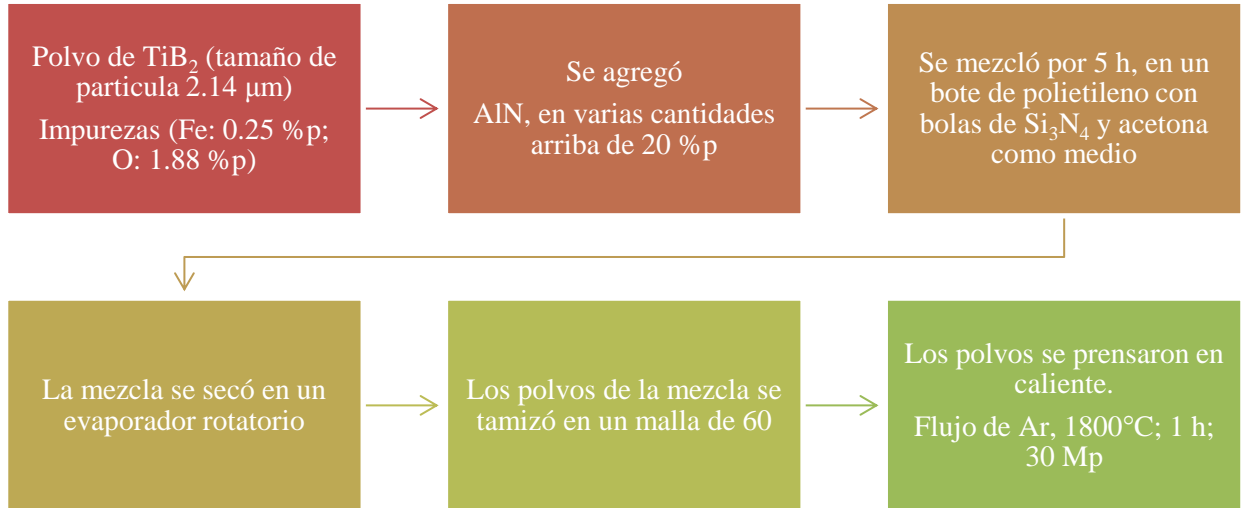
Li, L-H. *et al.*<sup>90</sup> investigaron el efecto del AlN como un auxiliar de sinterización sobre la evolución microestructural y propiedades mecánicas del TiB<sub>2</sub>. Prepararon materiales con la adición de 20 % en peso de AlN a TiB<sub>2</sub> (Figura 20). Encontraron que cuando se utilizan pequeñas cantidades de AlN, las propiedades mecánicas mejoran considerablemente, lo cual se atribuye a la eliminación del TiO<sub>2</sub> sobre la superficie del polvo de TiB<sub>2</sub> por una reacción con AlN, tan como se observa en la siguiente reacción:



---

<sup>89</sup> Königshofer, R.; Fürnsinn, S.; Steinkellner, P.; Lengauer, W.; Haas, R.; Rabitsch, K.; Scheerer, M. Solid-State Properties of Hot-Pressed TiB<sub>2</sub> Ceramics. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 23. 350-357. **2005**.

<sup>90</sup> Li, L-H.; Kim, H-E.; Kang, E. S. Sintering and Mechanical Properties of Titanium Diboride with Aluminum Nitride as a Sintering Aid. *Journal of the European Ceramic Society*. 22. 973-977. **2002**.

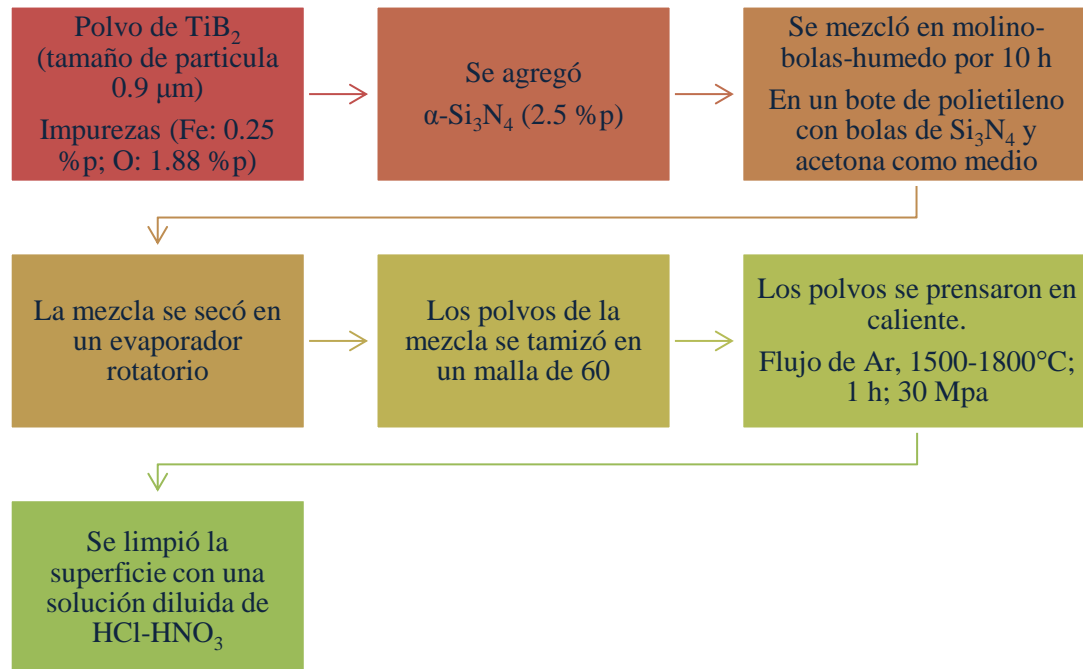


**Figura 20.** Procedimiento experimental de TiB<sub>2</sub> con AlN con un aditivo de sinterización.

La adición de metales de transición como el hierro, níquel, y cobalto mejora la sinterabilidad del TiB<sub>2</sub> a través de un proceso de sinterizado en fase líquida. Sin embargo, la presencia de estas fases metálicas en la frontera de grano generalmente deteriora la única propiedad de los materiales cerámicos duros. La adición de Carburo de Silicio (SiC)<sup>91</sup>, o Nitruro de Silicio (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) también es efectivo en mejorar el comportamiento de densificación del TiB<sub>2</sub>. el rol de estos aditivos es la remoción de la capa de Oxido Titanio, (TiO<sub>2</sub>) que existe sobre la superficie del material de partida el TiB<sub>2</sub>. A elevadas temperaturas, el Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> reacciona con TiO<sub>2</sub> para formar nitruro de titanio (TiN) y SiO<sub>2</sub> en la frontera de grano. Park, J-H. *et*

<sup>91</sup> Zhao, G.; Huang, C.; Liu, H.; Zou, B.; Zhu, H. Wang, J. Microstructure and Mechanical Properties of TiB<sub>2</sub>-SiC Ceramic Composites by Reactive Hot Pressing. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 42. 36-41. **2014**.

al.<sup>92</sup> estudiaron el efecto que produce el contenido de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sobre la densificación y las propiedades mecánicas del  $\text{TiB}_2$ . Utilizaron 2.5 % en peso de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Figura 21). Encontraron que la densidad incrementa marcadamente a temperaturas en el intervalo de los 1500-1600 °C y permanece constante.



**Figura 21.** Procedimiento experimental de  $\text{TiB}_2$  con  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con un aditivo de sinterización.

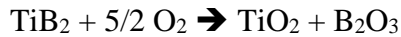
En vista de la susceptibilidad del  $\text{TiB}_2$  a la oxidación, Tampieri, A. *et al.*<sup>93</sup> investigaron la estabilidad térmica de  $\text{TiB}_2$  monolítico y el compuesto  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La adición de  $\text{TiB}_2$  a una matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aumenta en gran medida la dureza, fuerza y la tenacidad a la fractura. Sintetizaron el compuesto  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiB}_2$ , adicionaron 30 % vol  $\text{TiB}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y se

<sup>92</sup> Park, J.-H.; Lee, Y.-H.; Koh, Y.-H.; Kim, H.-E. Effect of Hot-Pressing Temperature on Densification and Mechanical Properties of Titanium Diboride with Silicon Nitride as a Sintering Aid. *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (6). 1542-1544. **2000**.

<sup>93</sup> Tampieri, A.; Bellosi, A. Oxidation of Monolithic  $\text{TiB}_2$  and of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiB}_2$  Composite. *Journal of Materials Science.* 28. 649-653. **1993**.



presó en caliente la mezcla a 1600 °C, 30 MPa por 30 min. Encontraron la presencia de algunos boratos de aluminio, lo cual indica que se produjo una reacción limitada (Figura 22) entre la matriz y los dispersoides durante la sinterización.



**Figura 22.** Reacciones de oxidación sobre el compuesto  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$ .

## II.6 SINTERIZACIÓN

El proceso de sinterización es el tratamiento térmico de un polvo o cerámico a una temperatura inferior a la de fusión de la mezcla. De esta manera, la sinterización es la última de las etapas de procesamiento de cerámica donde el ceramista tiene una influencia en el desarrollo microestructural. Esta influencia es limitada, sin embargo, como las peores faltas de homogeneidad que pre-existen en el compacto son usualmente exageradas durante la sinterización; por ejemplo, persistirán defectos o incluso crecerán, mientras que las partículas grandes pueden inducir el crecimiento anormal del grano. El proceso de sinterización consiste en la unión de partículas sólidas o formación cuello, seguido por el cierre continuo de poros para formar cuerpos libres de poros. Hay varios procesos de sinterización que se producen por diferentes mecanismos, se muestran en la figura 23.<sup>94</sup>

<sup>94</sup> Riedel, R. Op. cit. p. 7.

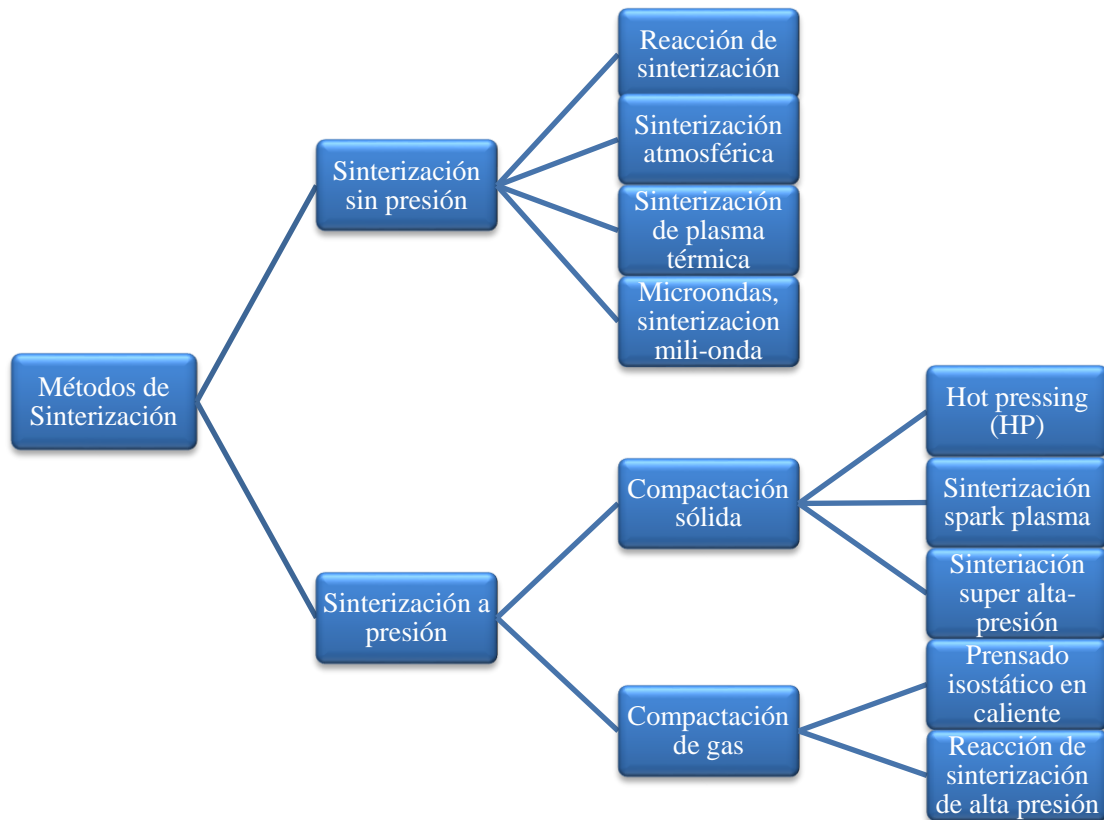


Figura 23. Métodos de sinterización.

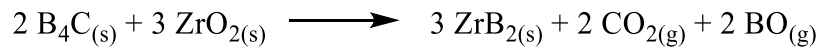
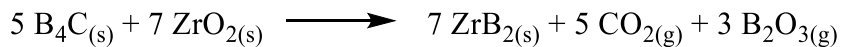
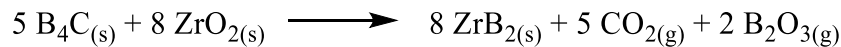
La *sinterización en estado sólido* es dominada por volumen y mecanismos de difusión de frontera de grano responden a la energía libre y diferencias de potencial químico.

*Sinterización reactiva* aquí, la fase sólida precipita a partir de una fase líquida intermedia la cual se genera durante la compactación. Cuando el tamaño de partícula de los polvos precursores decrece a polvos nanométricos, nuevos mecanismos como el desplazamiento de la frontera de grano, movimiento de dislocación, rotación de grano, flujo viscoso y fusión de límite de grano llega a ser operativa. Además, la sinterización de nanopolvos goza de una alta fuerza impulsora y la cinética mejorada debido al efecto de curvatura. Por lo tanto, la densificación de nanopolvos se produce a temperaturas significativamente inferiores a las de los polvos de grano más grande. En consecuencia los



pequeños tamaños de grano final pueden resultar y auxiliares de sinterización y transformación de fases indeseables pueden evitarse.

Las reacciones químicas durante el proceso de sinterización no son necesariamente perjudiciales para las propiedades de densificado de los materiales. Cuando se agrega  $ZrO_2$  al  $TiB_2$ , ocurren reacciones para formar el  $ZrB_2$  en las elevadas temperaturas. La formación de  $ZrB_2$  promueve el proceso de densificación, así que las propiedades mecánicas del  $TiB_2$  se mejoran marcadamente. Kim, H.-W *et al.*<sup>95</sup> investigaron el efecto de la adición de  $ZrO_2$  sobre el comportamiento de sinterización y las propiedades mecánicas de  $B_4C$ . Las posibles reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



Para la mejor densificación de polvos cerámicos, es necesario recurrir a métodos de sinterización no convencionales tales como prensado en caliente (*Hot Pressing, HP*), prensado isostático en caliente (*Hot Isostatic Pressing, HIP*), microondas, técnicas de sinterización por plasma. La técnica de sinterización por plasma (*Spark Plasma Sintering, SPS*) presenta mejores resultados de materiales densos, con poros pequeños y con un tamaño de grano a escala nanométrica.

---

<sup>95</sup> Kim, H.-W.; Koh, Y.-H.; Kim, H.-E. Reaction Sintering and Mechanical Properties of  $B_4C$  with Addition of  $ZrO_2$ . *J. Mater. Res.* 15 (11). 2431-2436. **2000**.



**Hot pressing** es una técnica que combina la presión uniaxial externa con la temperatura con el fin de mejorar la densificación. Hot pressing solo se adapta a las formas relativamente simples, con los productos que normalmente requieren posterior molienda para conseguir las tolerancias finales.

El **prensado isostático en caliente** combina alta temperatura y una presión de gas, que se aplica de manera uniforme a los polvos en todas las direcciones. Esta técnica se utiliza en la industria para producir piezas fundidas libres de defectos, componentes de formas complejas, o cerámica de alta densidad y composites. Como la interfaz debe ser aislado del medio de presión gaseosa, a menudo se lleva a cabo la encapsulación del componente. Con el fin de transmitir la presión del gas al polvo compacto o previamente la parte parcialmente sinterizada, una membrana de gas impermeable que encapsula la parte debe ser proporcionada. Esto se puede lograr ya sea mediante el sellado de la superficie exterior de la parte compacta o parcialmente sinterizada, o mediante la colocación de una mangua flexible alrededor de ellos.

Muraoka, Y. *et al.*<sup>96</sup> sintetizaron una serie de composites de  $\text{TiB}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  (2 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) por prensado isostático en caliente por dos horas a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  bajo una presión de 196 MPa (Tabla 3). Observaron que cuando el contenido de  $\text{ZrO}_2$  se incrementa, la densidad relativa se incrementa hasta que llega a 20 mol%, la densidad empieza a decrecer. La resistencia a la flexión sin la adición de  $\text{ZrO}_2$  fue de 645 MPa e incremento a un máximo de 910 MPa con la adición de 20 mol% de  $\text{ZrO}_2$ .

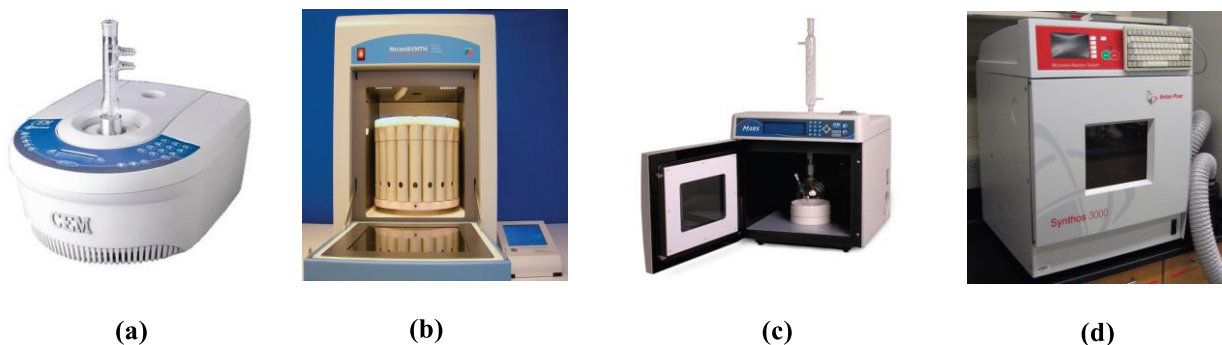
---

<sup>96</sup> Muraoka, Y.; Yoshinaka, M.; Hirota, K.; Yamaguchi, O. Hot Isostatic Pressing of  $\text{TiB}_2$ - $\text{ZrO}_2$ (2 Mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) Composite Powders. *Materials Research Bulletin*. 31 (7). 787-792. **1996**.

**Tabla 3.** Composición química de los polvos de partida

| Polvos de partida | Composición<br>TiB <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> (2Y)<br>(mol%) | Densidad en bulto<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Densidad relativa<br>(%) |
|-------------------|--|---|--------------------------|
| A                 | 100/0  | 4.41                                      | 97.6                     |
| B                 | 90/10  | 4.61                                      | 98.1                     |
| C                 | 80/20  | 4.79                                      | 98.6                     |
| D                 | 70/30  | 4.93                                      | 98.4                     |
| E                 | 60/40  | 4.97                                      | 96.4                     |
| F                 | 50/50  | 4.98                                      | 94.1                     |

La *sinterización de microondas* se caracteriza por gradientes de temperatura y tiempos de procesamiento reducidos debido al acoplamiento directo de energía con dipolos eléctricos dentro del cuerpo de calentamiento. El tiempo de procesamiento reducido trae beneficios en cuando a las propiedades finales por la reducción del crecimiento de grano. Esto es, en parte, por la región de baja temperatura en la que la tasa de crecimiento de grano es superior a las tasa de densificación.<sup>97,98</sup> En la figura 24 se muestran algunos equipos que se utilizan.



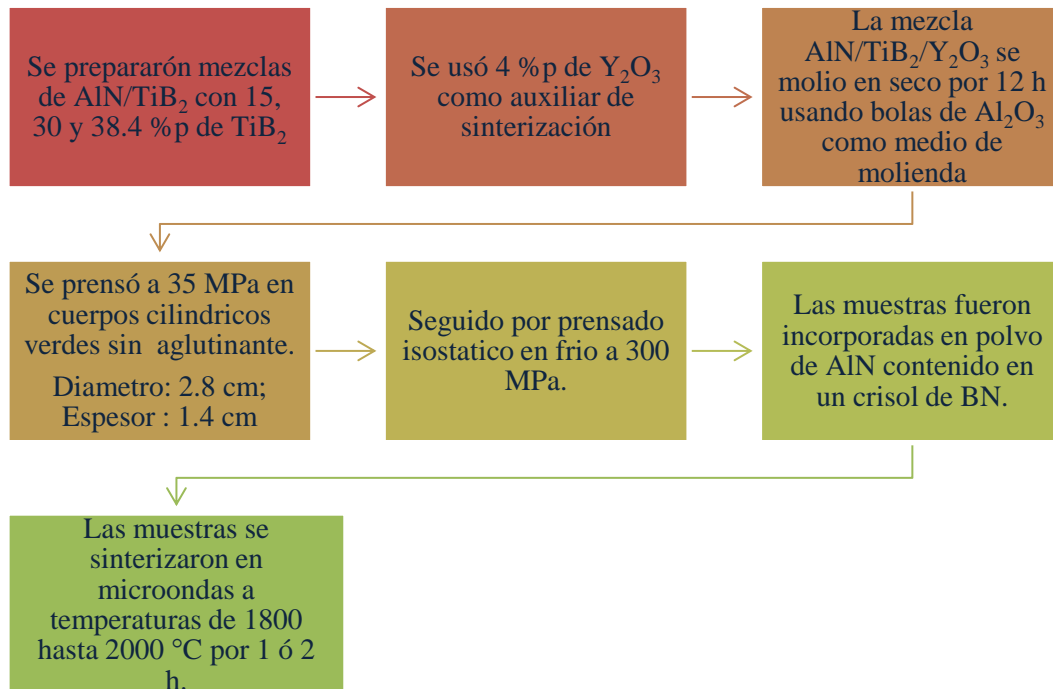
**Figura 24** (a) CEM Discover, (b) Milestone MicroSynth, (c) CEM MARS y (d) Anton Para Synthos 3000. (Fuente: Broeman, M. D. at al.)

<sup>97</sup> Kitchen, H. J.; Vallance, S. R.; Kennedy, J. L.; Tapia-Ruiz, N.; Carassiti, L.; Harrison, A.; Whittaker, A. G.; Drysdale, T. D.; Kingman, S. W.; Gregory, D. H. Modern Microwave Methods in Solid-State Inorganic Materials Chemistry: From Fundamentals, to Manufacturing. *Chem. Rev.* 114. 1170-1206. **2014**.

<sup>98</sup> Bowman, M. D.; Holcomb, J. L.; Kormos, C. M.; Leadbeater, N. E.; Williams, V. A. Approaches for Scale-Up of Microwave-Promoted Reactions. *Organic Process Research & Development.* 12. 41-57. **2008**.



Xu, G-fu. *et al.*<sup>99</sup> investigaron el efecto de  $TiB_2$  sobre comportamiento de densificación y propiedades de la cerámica sinterizada por microondas  $AlN/TiB_2$  (Figura 25). Encontraron que la densificación del material compuesto fue significativamente retrasada en atmósfera de nitrógeno debido a la fuerte nitrificación del  $TiB_2$  en comparación con la sinterización en atmosfera de argón. Las densidades de los materiales compuestos  $AlN/TiB_2$  que contienen diferentes cantidades de  $TiB_2$  todos alcanzaron el 99% de la densidad teórica durante dos horas de sinterización a 1850 y 1900 °C. Los materiales compuestos resultaron con propiedades superiores: una conductividad térmica tan alta como 149 W (m K), son materiales más duros y más resistentes que  $AlN$  puro. El composito  $AlN/TiB_2$  sinterizado por microondas es un material prometedor para aplicaciones estructurales.



**Figura 25.** Procedimiento experimental se sinterización por microondas de  $AlN/TiB_2$ .

<sup>99</sup> Xu, G-fu.; Carmel, Y.; Olorunyolemi, T.; Lloyd, I. K.; Wilson, O. C. Jr. Microwave Sintering and Properties of  $AlN/TiB_2$  composites. *J. Mater. Res.* 18 (1). 66-76. 2003.



### **II.6.1 Sinterización por descarga de plasma, Spark Plasma Sintering (SPS)**

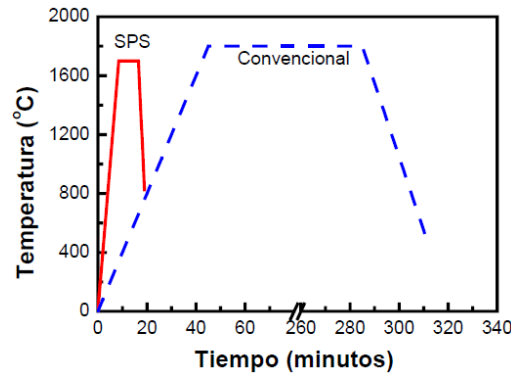
El proceso Spark Plasma Sintering (SPS), también llamado Field Assisted Sintering Technology (Tecnología de sinterización campo asistida), FAST por sus siglas en inglés, es también conocida en la literatura bajo el término Field Activated Sintering Technology.

La idea de compactar materiales metálicos por medio de una descarga eléctrica fue originalmente propuesta en los años 1960s. La sinterización mediante *SPS* es un proceso fácil, rentable y no requiere experiencia previa de sinterización y permite sintetizar materiales con alta densidad en tiempos cortos, como se muestra en la figura 10, mediante el paso de pulsos de corriente muy intensos (0.5 a 10 kA) a través de las partículas de polvo y una elevada presión de sinterización.

El empleo de sucesivas aplicaciones de voltaje y corriente entre las partículas del material, la descarga producida y el calentamiento por efecto Joule, se transfieren y dispersan sobre todas las especies de forma homogénea, lo que mejora la sinterización del material. Por ello, esta técnica ofrece muchas ventajas tales como sinterización rápida (Figura 26), sin aditivos, uniforme, reproducibilidad, y facilidad de operación frente a otros sistemas convencionales tales como prensado en caliente, prensado isostático en caliente y hornos atmosféricos.<sup>100</sup>

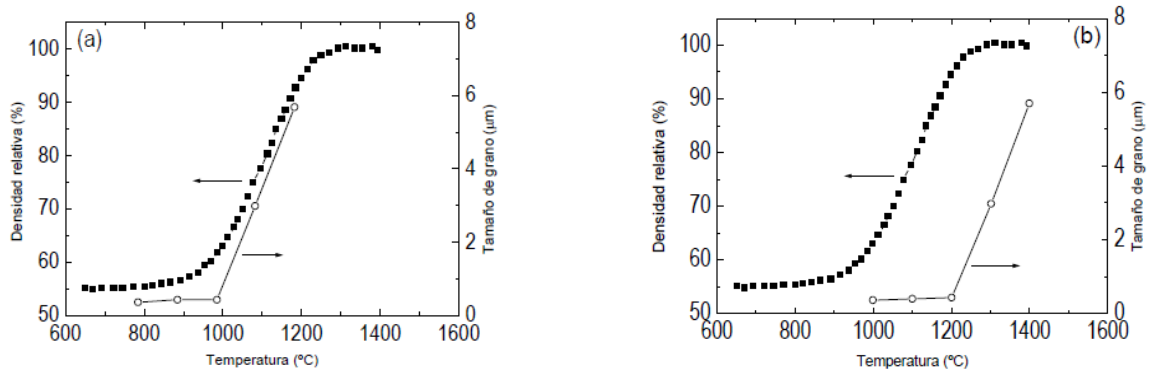
---

<sup>100</sup> Suárez Menéndez, Marta. Materiales Cerámicos Policristalinos de  $Al_2O_3$  y YAG con Funcionalidad Óptica. Tesis de Doctorado: Grupo de Materiales Nanoestructurados. Universidad de Oviedo. Departamento de Física Química y Analítica. **2009**. 243 p.



**Figura 26.** Diferencia de tiempos entre el sinterizado convencional y por SPS.

Este método de sinterización posee un gran potencial para conseguir una rápida densificación con un mínimo crecimiento de grano en un corto periodo de tiempo. De modo general, los procesos de sinterización convencionales necesitan elevadas temperaturas y tiempos de sinterización largos, de modo que la densificación y el crecimiento de grano se producen casi simultáneamente (figura 27a). La ventaja que aporta este método reside en que permite lograr una elevada densidad en un corto periodo de tiempo y a temperaturas más reducidas, de modo que se abre una ventana de tiempos y temperaturas en los que se puede densificar el material, evitando el crecimiento de grano (figura 27b).



**Figura 27.** Evolución de la densidad relativa y el tamaño de grano empleando sinterización convencional (a) y SPS (b).



La aplicación de calentamientos rápidos permite evitar las regiones de baja temperatura en las que los mecanismos de transporte superficial, que tienden a favorecer el crecimiento de grano en detrimento de la densificación, son dominantes. Esto permite mantener la superficie del polvo en valores de temperatura en los que el transporte volumétrico es significativo. Sin embargo, la naturaleza de los efectos de activación, especialmente en lo relacionado con los procesos difusivos, no está claramente establecida. En diversos trabajos de investigación se alude a la presencia de un plasma durante la sinterización es un asunto aún controvertido.



### III. EXPERIMENTAL

#### III. Materiales

##### III.1. Disolventes

Acetona (Jalmek, 99.5%)

##### III.2. Materias Primas

Las Materias Primas de utilizadas fueron: AlN, TiB<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y ZrO<sub>2</sub>, calidad fue proporcionada por la ficha técnica proporcionada por distribuidor de Estados Unidos Norteamericanos, como se puede apreciar en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Materias Primas de partida

| Reactivos                      | Fabricante                                       | Pureza        |
|--------------------------------|--|---------------|
| AlN                            | Advanced Refractory Technologies, Buffalo, N. Y. | Grade A100 WR |
| TiB <sub>2</sub>               | Storchem Inc.                                    | 98.64 %       |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Strem Chemicals.                                 | 99.99 %       |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Strem Chemicals.                                 | 99.50 %       |
| ZrO <sub>2</sub>               | Strem Chemicals.                                 | 99.00 %       |

##### III.3 Materiales compuestos de sistema AlN-X (X= Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

Se parte inicialmente de AlN, se mezcla con los respectivos los iones metálicos en forma de Óxidos de los respectivos cationes deseados; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, en una proporción de 4.76 %p. (Tabla 5), utilizando Acetona como agente dispersante para lo cual se da una homogeneización por un periodo de 6 horas. Posteriormente, se elimina el solvente, y la mezcla de solidos se coloca en molde de grafito con un diámetro de 20 mm., y se coloca en un equipo SPS 2040, Sumitomo Coal Mining Co., Japan, y se procede a sinterizado a 1800 °C a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 150 °C/minuto en atmósfera de



Nitrógeno y 30 y 40 MPa de presión uniaxial en un intervalo de estabilidad de tiempo entre 15 y 20 minutos, obteniéndose una serie de materiales compuestos a entre 20.09 a 20.24 mm de diámetro y 6.23 a 10.04 mm de espesor.

**Tabla 5.** Composición y condiciones de preparación de los compositos de AlN.

| Material     | Contenido (%P) |                                |                               |                  | Condiciones de preparación |              |               |
|--------------|----------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|----------------------------|--------------|---------------|
|              | AlN            | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZrO <sub>2</sub> | Sinterización (°C)         | Tiempo (min) | Presión (MPa) |
| <b>AN-10</b> | 95.24          | 4.76                           | 0                             | 0                | 1800                       | 10           | 40            |
| <b>AN</b>    | 95.24          | 4.76                           | 0                             | 0                | 1800                       | 15           | 40            |
| <b>AY</b>    | 95.24          | 0                              | 4.76                          | 0                | 1800                       | 15           | 40            |
| <b>AZ</b>    | 95.24          | 0                              | 0                             | 4.76             | 1800                       | 15           | 30            |

#### III.4 Materiales compuestos de sistema TiB<sub>2</sub>-X (X= Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

El proceso de sinterización de materiales compuestos TiB<sub>2</sub> es similar al aplicado para obtener los materiales compuestos a base de AlN-X, las variantes van sobre temperatura (1850 y 1950 °C) y presión uniaxial aplicada (40 y 50 MPa.), como se aprecia en la Tabla 6, todo ello dependiendo del sistema estudiado. Después de 15 minutos de retención, se obtuvieron muestras de 20.13 a 20.26 mm de diámetro y de 5.51 a 6.28 mm de espesor.

**Tabla 6.** Composición y condiciones de preparación de los compositos de TiB<sub>2</sub>.

| Material     | Contenido (%P) |                                |                               |                  | Condiciones de preparación |              |               |
|--------------|----------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|----------------------------|--------------|---------------|
|              | AlN            | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZrO <sub>2</sub> | Sinterización (°C)         | Tiempo (min) | Presión (MPa) |
| <b>TN-18</b> | 95.24          | 4.76                           | 0                             |                  | 1800                       | 15           | 40            |
| <b>TY-18</b> | 95.24          | 0                              | 4.76                          | 0                | 1850                       | 15           | 50            |
| <b>TZ-19</b> | 95.24          | 0                              | 0                             | 4.76             | 1900                       | 15           | 50            |
| <b>TN</b>    | 95.24          | 4.76                           | 0                             | 0                | 1950                       | 15           | 50            |
| <b>TY</b>    | 95.24          | 0                              | 4.76                          | 0                | 1950                       | 15           | 50            |
| <b>TZ</b>    | 95.24          | 0                              | 0                             | 4.76             | 1950                       | 15           | 50            |



### III.5 Materiales compuestos de sistema AlN-TiB<sub>2</sub>- X (X= Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

Los materiales de partida utilizados fueron AlN y TiB<sub>2</sub>, la adición de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> es el mismo de 4.76 %p. Las respectivas composiciones se pueden apreciar en la Tabla 7, al igual que las condiciones de trabajo experimental; Temperatura, Presión uniaxial y Tiempo de retención.

**Tabla 7.** Composición y condiciones de preparación de los compositos de AlN-TiB<sub>2</sub> con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

| Material | Contenido (%P) |                  |                                |                               |                  | Condiciones de preparación |              |               |
|----------|----------------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|----------------------------|--------------|---------------|
|          | AlN            | TiB <sub>2</sub> | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZrO <sub>2</sub> | Sinterización (°C)         | Tiempo (min) | Presión (MPa) |
| A14TY-18 | 80.95          | 14.29            | 0                              | 4.76                          | 0                | 1850                       | 10           | 40            |
| A23TY-19 | 71.43          | 23.81            | 0                              | 4.76                          | 0                | 1950                       | 10           | 60            |
| A14TZ-18 | 80.95          | 14.29            | 0                              | 0                             | 4.76             | 1850                       | 10           | 40            |
| A23TZ-18 | 71.43          | 23.81            | 0                              | 0                             | 4.76             | 1850                       | 10           | 40            |
| A4TN     | 90.48          | 4.76             | 4.76                           | 0                             | 0                | 1950                       | 10           | 60            |
| A14TN    | 80.95          | 14.29            | 4.76                           | 0                             | 0                | 1950                       | 10           | 60            |
| A23TN    | 71.43          | 23.81            | 4.76                           | 0                             | 0                | 1950                       | 10           | 60            |
| A4TY     | 90.48          | 4.76             | 0                              | 4.76                          | 0                | 1850                       | 10           | 60            |
| A14TY    | 80.95          | 14.29            | 0                              | 4.76                          | 0                | 1850                       | 10           | 60            |
| A23TY    | 71.43          | 23.81            | 0                              | 4.76                          | 0                | 1850                       | 10           | 60            |
| A4TZ     | 90.48          | 4.76             | 0                              | 0                             | 4.76             | 1950                       | 10           | 60            |
| A14TZ    | 80.95          | 14.29            | 0                              | 0                             | 4.76             | 1950                       | 10           | 60            |
| A23TZ    | 71.43          | 23.81            | 0                              | 0                             | 4.76             | 1950                       | 10           | 60            |

### III.6 Caracterización de las muestras sinterizadas

Todas las muestras sinterizadas fueron desbastadas usando papel lija No. 80 con grano de Carburo de Silicio (Figura 28), para retirar la capa de grafito utilizada previamente al sinterizar las muestras. Posteriormente, fueron pulidas con pasta de diamante (BUEHLER) de 6 µm, 3 µm y 1 µm.



**Figura 28.** Desbastado de las muestras sinterizadas.

### **III.6.1 Determinación de la densidad**

La densidad puede determinarse de distintas formas en un material dependiendo del grado de porosidad existente en el mismo. Entonces podríamos hablar de densidad teórica o verdadera que corresponde a la del material sin poros, densidad aparente que se basa en el principio de Arquímedes y densidad global o “bulk” empleada en materiales porosos.

#### **III.6.1.1 Densidad Aparente por el principio de Arquímedes**

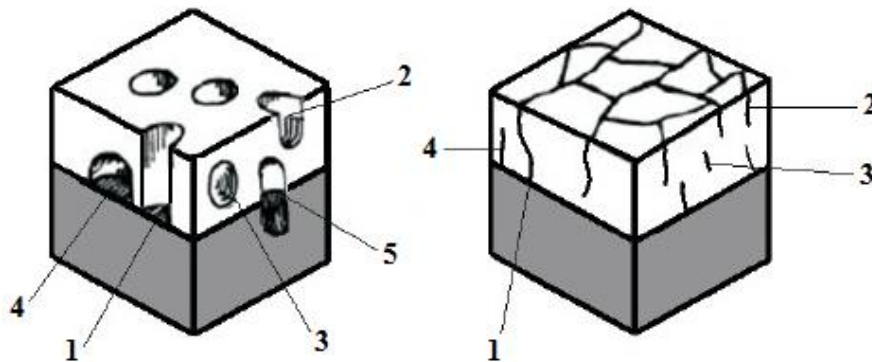
Arquímedes buscando descubrir una forma de medir la densidad de los cuerpos descubrió el siguiente principio:

*“Todo cuerpo sumergido en el seno de un fluido, sufre una fuerza ascendente (empuje) cuyo valor es igual al peso del fluido desalojado por el cuerpo”*

Precisamente al sumergir un cuerpo en un vaso de agua, el agua ejercerá un empuje sobre el cuerpo. El método de Arquímedes está vinculado al cálculo de la densidad de diversos objetos que se encuentran en la naturaleza. La densidad se define como la masa por

unidad de volumen y es una propiedad intensiva de los cuerpos, a saber, que no depende de la cantidad de materia de los mismos.<sup>101</sup>

Existen varios métodos para determinarla dependiendo de factores como por ejemplo la presencia de poros o el tipo de porosidad. Los poros son las cavidades o canales que presenta un material y se pueden encontrar de varios tipos, tal como indica la figura 29.



**Figura 29.** Diferentes tipos de poros y fisuras: (1) poro/fisura pasante, (2) poro/fisura abierto, no pasante, (3) poro/fisura cerrado, restringido al revestimiento, (4) y (5) poros/fisuras cerrados, contiguo y penetrante en el sustrato, respectivo.

(Fuente: [http://www.abts.org.br/boletim/newsletter/2010/espanol/ago/boletin\\_acabados\\_superficiales\\_mat2.html](http://www.abts.org.br/boletim/newsletter/2010/espanol/ago/boletin_acabados_superficiales_mat2.html))

Para determinar la densidad aparente en las muestras sinterizadas, se utilizó una balanza electrónica de alta sensibilidad, donde se determinó el peso de las muestras en húmedo, colocando un sistema de varillas que permite hacerlo sin tener que sacar la muestra del agua, tal y como se muestra en la figura 30.

<sup>101</sup> Falco, J.; Franceschelli, I.; Maro, M. Método de Arquímedes para Determinar Densidades. Universidad San Andrés. 2001.



**Figura 30.** Sistema para determinar densidad aparente

La densidad aparente se calcula con la siguiente ecuación.

$$\rho_{APARENTE} = \frac{W_{SECO}}{W_{SECO} - W_{HUMEDO}} \rho_{H_2O}$$

Donde:

$W_{SECO}$  = Peso de la muestra medida al aire en seco (g)

$W_{HUMEDO}$  = Peso de la muestra dentro del agua (g)

$\rho_{H_2O}$  = Densidad del agua a la temperatura del ensayo (a 20 °C la densidad del agua es de 0.9982 g/cm<sup>3</sup>)

### **III.6.1.2 Densidad en volumen (Bulk density)**

Se recurre a este método cuando los materiales son porosos y el espacio ocupado por los poros dentro del material está incluido en la medida del volumen.

La densidad se calculó a partir de la masa determinada previamente en la balanza analítica, además, fue necesario calcular el volumen de la muestra, para lo cual se utilizó un vernier



para medir las dimensiones de la muestra sinterizada (Figura 31). Para lo cual se aplicaron las siguientes ecuaciones.

$$V_M = \Pi r^2 .h$$

$$\rho_{BULK} = \frac{W_{SECO}}{V_M}$$

Dónde:

$V_M$  = Volumen de la muestra (cm<sup>3</sup>)

$\Pi$  = pi (3.141592654)

r = Radio de la muestra (cm)

h = Altura de la muestra (cm)

$\rho_{BULK}$  = Densidad de la muestra (g/cm<sup>3</sup>)

$W_{SECO}$  = Peso de la muestra en seco (g)



**Figura 31.** Medición de diámetro y espesor de las muestras sinterizadas.

### III.6.1.3 Densidad teórica

La densidad del material compuesto fue calculada siguiendo la ley de mezclas. A continuación se muestra la ecuación utilizada:



$$\rho_t = \frac{(\rho_{AlN})(X_{AlN}) + (\rho_{TiB_2})(X_{TiB_2}) + (\rho_{Dopante})(X_{Dopante})}{100}$$

Donde:

$\rho_t$  = Densidad total de la muestra ( $\text{g/cm}^3$ )

$\rho$  = Densidades del AlN y  $\text{TiB}_2$  ( $\text{g/cm}^3$ )

$\rho_{Dopante}$  = Densidad del dopante ( $\text{g/cm}^3$ )

$X_{Dopante}$  = Fracción másica en porcentaje del dopante (%)

Diversos instrumentos y técnicas analíticas se han aplicado a la caracterización de estos materiales. A continuación se da una breve descripción de las más representativas para determinar estructuras y tamaño de partícula así como distribución del mismo.

### **III.6.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)**

La historia del Microscopio Electrónico comenzó con el desarrollo de ópticos electrónicos. En 1926, Busch estudió las trayectorias de partículas cargadas en simetría axialmente eléctrica y campos magnéticos, y mostraron que tales campos podrían actuar como lentes de partícula, sentando las bases de ópticas electrónica geométrica. En 1932, Knoll y Ruska trataron de estimar la resolución límite del Microscopio Electrónico. Ruska y Knoll trataron de implementar experimentalmente los lentes de Busch. Su trabajo resultó en la construcción del primer Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) en 1931, con una magnificación de 16. Knoll construyó un primer “Microscopio de Barrido” en 1935. Sin embargo, él no usó lentes magnificantes para producir una sonda fina, la resolución límite fue alrededor de 100  $\mu\text{m}$  debido al diámetro del haz enfocado sobre la muestra. El primer SEM fue descrito y desarrollado en 1942 por Zworykin, quien mostró que los electrones

secundarios proporcionan contraste topográfico por polarización del colector positivamente en relación con la muestra. En 1948, Oatley comenzó a construir un MEB basado en el microscopio de Zworykin's.<sup>102</sup>

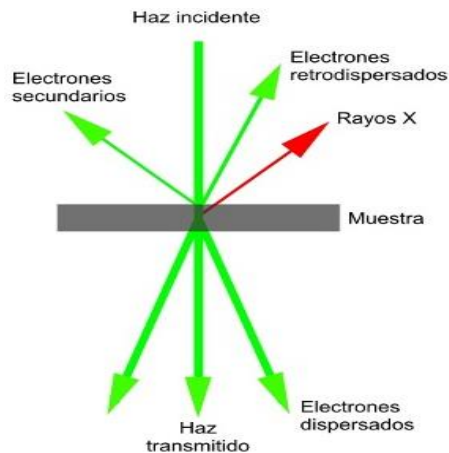
En contraste con la Microscopía Óptica (Figura 32), que utiliza fuentes de luz y lentes de cristal para iluminar muestras para producir imágenes ampliadas, la Microscopía Electrónica (EM) utiliza haces de electrones acelerados y lentes electrostáticas o electromagnéticas para generar imágenes de mucha mayor resolución, basándose en las longitudes de onda mucho más cortas de electrones que los fotones de luz visible. MEB es un método de formación de imágenes de superficie en el que las exploraciones del haz de electrones incidentes en toda la superficie de la muestra con energías típicamente por arriba de 40 keV e interactúa con la muestra para generar señales que reflejen la composición atómica y detalles topográficos de la superficie de la muestra.



**Figura 32.** Componentes de la óptica del MEB convencional.  
(Fuente: <http://almez.pntic.mec.es/~jrem0000/dpbg/1bch/tema1/micros-barr.JPG>)

<sup>102</sup> Bogner, A.; Jouneau, P.-H., Thollet, G.; Basset, D.; Gauthier, C. A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging. *Micron*. 38. 390-401. **2007**.

Los electrones incidentes causan emisiones de electrones de dispersión elástica, en referencia a electrones retrodispersados, dispersión inelástica de electrones llamados electrones secundarios de baja energía, y luz característica de Rayos-X llamada catodoluminiscencia de los átomos de la superficie de la muestra o cerca de la superficie del material (Figura 33).<sup>103</sup>



**Figura 33.** Tipos de señales emitidas por una muestra en el MEB tras su interacción con el haz electrónico. (Fuente: <http://www.uma.es/sme/nueva/FAQ.php>)

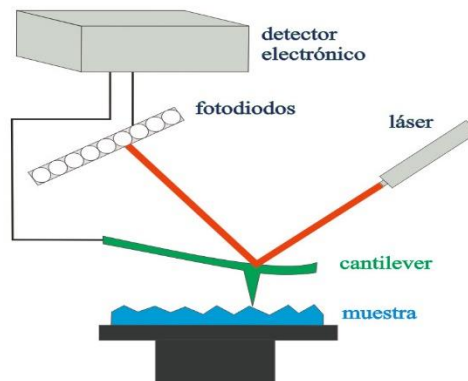
La detección de los electrones secundarios es el modo más común en MEB y se puede conseguir una resolución menos que 1 nm. El tamaño, la distribución de tamaño y forma de los nanomateriales puede ser adquirida directamente de MEB; sin embargo, el proceso de secado y contraste de las muestras puede causar la contracción de la muestra y alterar las características de los nanomateriales. Además, mientras se escanea por un haz de electrones, muchas muestras de biomoléculas que son muestras no conductoras tienden a adquirir carga e insuficientemente desviar el haz de electrones, dando lugar a la formación de imágenes con

<sup>103</sup> Joy, David C. Scanning electron microscopy for materials characterization. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*. 2. 465-468. 1997.

fallas. En la actualidad, la Microscopia Electrónica de Barrido Ambiental (ESEM, en inglés, Environmental Scanning Electron Microscopy) se pueden obtener imágenes en su estado natural, sin modificación o preparación de las muestras. Debido a que la cámara de muestra de ESEM es operado en un ambiente gaseoso de baja presión de 10-50 Torr.

### III.6.3 Microscopia de Fuerza Atómica (MFA)

Es una herramienta que consta de un voladizo micro-maquinado (típicamente hecho de silicio o nitruro de silicio) con una punta afilada en un extremo para detectar la deflexión de la punta en voladizo causada por electrostática y repulsión de van del Waals, así como la atracción entre los átomos en la punta y en la superficie medida. El voladizo oscilante luego escanea sobre la superficie de la muestra para generar una imagen con una resolución vertical de alrededor de 0.5 nm (Figura 34).



**Figura 34.** Funcionamiento del microscopio de fuerza atómica.

Las fuerzas que producen la deflexión de la micropalanca son variadas, dependiendo fundamentalmente de los materiales de los que están constituidos la punta y la muestra y de la distancia entre punta y superficie. A distancias menores de 0.5 nm las fuerzas son de corto



alcance y son de carácter repulsivo (modo contacto). A distancias de separación en el rango de 1-10nm las fuerzas de largo alcance (modo dinámico) pueden ser de carácter atractivo, debido a interacciones de Van del Waals, adhesión, magnéticas y electrostáticas.

En el modo de contacto el sistema de retroalimentación mantiene la deflexión de la micropalanca constante ajustando la posición de la muestra en el eje z. es un modo útil para caracterizar muestras duras pero debido a la presencia de fuerzas laterales puede dañar la superficie (debido a la torsión de la micropalanca).

El modo dinámico se desarrolló para el estudio de muestras frágiles que no podían ser caracterizadas en modo contacto. El modo dinámico consiste en hacer oscilar la micropalanca cerca de su frecuencia de resonancia empleando para ello un pequeño piezoeléctrico. Durante el barrido de la superficie el sistema de retroalimentación controla que la amplitud de oscilación de la micropalanca sea constante. La amplitud depende de la distancia punta-muestra por lo que si el sistema mantiene la amplitud constante, también se mantiene constante la distancia punta-muestra, moviendo para ello el piezoeléctrico sobre el que situamos la muestra hacia arriba o hacia abajo. La gran sensibilidad del equipo para detectar los cambios que se producen en la amplitud de oscilación de la micropalanca hace que la resolución en el eje vertical sea del orden de Angstroms.

Mediante modificaciones relativamente simples de la estructura básica de un AFM, o eligiendo adecuadamente la forma de barrer la superficie, es posible desarrollar una gran variedad de microscopios de proximidad para utilizarlos con distintos tipos de materiales y para caracterizar propiedades eléctricas, magnéticas o mecánicas, así como el análisis de la rugosidad de la superficie, para ello se miden las distintas interacciones entre la punta y la muestra.



### **III.6.4 Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS)**

La espectroscopia por dispersión de energía, EDS, por sus siglas en inglés, es una técnica de microanálisis que utiliza los Rayos X provenientes de la muestra cuando es bombardeada por el haz de electrones, se utiliza para identificar y cuantificar los porcentajes atómicos de los elementos presentes en una muestra.

El análisis de los rayos X característicos emitidos por una muestra implica medir muy precisamente sus longitudes de onda o energías y las correspondientes intensidades. Cuando se usa el sistema dispersivo en energías, el detector de rayos X se coloca antes de dicho sistema dispersante a fin de coleccionar la mayor cantidad de radiación posible. Así la señal de rayos X proveniente del detector es analizada por un sistema de análisis de altura de pulsos donde esta altura está relacionada con la energía del fotón incidente.

### **III.6.5 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FT-IR)**

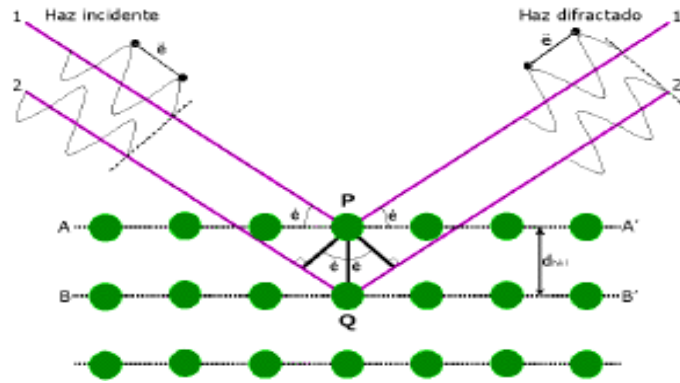
Típicamente, una molécula puede absorber la radiación IR si posee un momento dipolar variante y su frecuencia de oscilación es la misma que la frecuencia de la luz IR incidente. La absorción de radiación IR transfiere la energía a la molécula, induciendo un estiramiento del enlace covalente correspondiente, flexión o torsión, que, en el caso de un modo normal es descrito por un estado estacionario de vibración molecular Hamiltoniano. Moléculas sin momentos dipolares, por ejemplo, moléculas diatómicas  $N_2$  y  $O_2$ , no absorben la radiación IR. Generalmente en una molécula, las vibraciones implican varios pares acoplados de átomos o enlaces covalentes. Por lo tanto, el espectro de IR, que ilustra la absorción o la transmisión frente a la frecuencia incidente IR, puede ofrecer una huella digital de la estructura de la molécula de interés.



Para las aplicaciones de nanomateriales, la Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) se emplea comúnmente para usar la expresión de bandas espectrales características para revelar conjugación nanomaterial-biomolécula, por ejemplo, las proteínas unidas a las superficies de nanopartículas. Una técnica recientemente desarrollada llamada Espectroscopia de Reflexión Total Atenuada (ATR)-FTIR utiliza la propiedad de reflexión interna total en conjunción con la Espectroscopia IR para sondear la estructura de las especies absorbidas/depositadas en un sólido/ aire o sólido/interface líquida, evitando al mismo tiempo los inconvenientes de preparación de la muestra e irreproducibilidad espectral en IR convencional. ATR-FTIR puede proporcionar espectros de absorción IR para investigar, por ejemplo, cambios en las propiedades de la superficie, así como la identificación de propiedades químicas sobre la superficie del polímero.

### **III.6.6 Difracción de Rayos X (XRD)**

En una variedad de modalidades de espectroscopia de Rayos X, XRD es una herramienta principal para resolver completamente las estructuras terciarias de materiales cristalinos a escala atómica, es una técnica no destructiva que se basa en el hecho de que los cristales difractan los Rayos X que inciden sobre ellos de una forma que depende de su estructura. La Difracción de Rayos X se puede describir simplemente como el reflejo de un haz colimado incidente de Rayos X en los planos cristalinos de una muestra acordando la ley de Bragg's (Figura 35).



**Figura 35.** Difracción de Rayos X por un cristal

(Fuente: <http://cienciayrestauracion.blogspot.com.es/2013/10/la-difraccion-de-rayos-x-drx.html>)

Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto por un gran número de rayos dispersados que se refuerzan unos a otros. Para el ejemplo de la figura 34 el único rayo difractado es el que incide formando un ángulo  $\theta$  con la superficie de refracción. En el ejemplo de la figura 34 la diferencia de caminos para los rayos 1 y 2 es igual a  $d \sin \theta + d \sin \theta$ , siendo  $d$  la distancia entre ambos planos de átomos. Para que los rayos difractados 1' y 2' estén completamente en fase esta diferencia de caminos de ser igual a un número entero de longitudes de onda, lo cual viene expresado por la *ley de Bragg*:

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen}\theta$$

Dónde:

$\theta$  es el ángulo de incidencia del rayo que llega al cristal

$d$  la distancia entre planos de átomos en el cristal

$n$  el orden de difracción, que puede tomar cualquier valor natural y que es igual al número de longitudes de onda en la diferencia de caminos entre rayos difractados por átomos en planos adyacentes. Por lo tanto, para valores fijos de  $d$  y  $\lambda$  puede haber distintos ángulos de incidencia que satisfagan la ley de Bragg.



El ángulo que se mide experimentalmente no es el ángulo de incidencia  $\theta$ , sino el que forman el rayo difractado y el transmitido, que es siempre  $2\theta$  y se conoce como *ángulo de difracción*.<sup>104</sup>

Aunque XRD es una técnica bien establecida y se ha utilizado frecuentemente para determinar la estructura del material a escala atómica, la dificultad en el crecimiento de cristales y la capacidad de conseguir resultados solo de única conformación/unión estado de la muestra limita las aplicaciones de la técnica XRD. Un reciente estudio de XRD informó de un nuevo enfoque usando pulsos de femtosegundos de un láser de electrones libres de rayos X para determinación de la estructura, lo que puede beneficiar la determinación de estructuras de macromoléculas que no producen suficiente tamaño de cristal para el uso de fuentes de radiación convencionales o no son sensibles al daño por radiación.

### **III.6.7 Medición de Dureza: Indentación Vickers**

El ensayo Vickers fue desarrollado en Inglaterra en 1925 y fue inicialmente conocido como DPH (Diamond Pyramid Hardness), se define como la carga dividida por el área de la superficie de la indentación. Es una de las técnicas más comunes en la caracterización de las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos.

El método Vickers tiene dos rangos distintos de fuerzas, micro (10 g a 1000 g) y macro (1 Kg a 100 Kg), para cubrir todas las necesidades de ensayo. El penetrador es el mismo para todos los ensayos, por tanto los valores Vickers son continuos a lo largo del rango total de durezas para metales.<sup>105</sup> En el ensayo de dureza Vickers (Figura 36), un

---

<sup>104</sup> Vergara Herrero, L. Películas delgadas de nitruro de aluminio depositadas por pulverización y su aplicación a dispositivos de ondas acústicas. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Madrid. p 61. **2005**.

<sup>105</sup> <http://www.kansert.es/Vickers.swf>



penetrador de diamante piramidal con un ángulo de  $136^\circ$  entre las caras opuestas en el vértice, el cual indenta la superficie pulida de la muestra por la aplicación de una carga  $P$  (en N), y, una vez que esta fuerza se ha retirado, se miden ópticamente las diagonales  $d_1$  y  $d_2$  de la huella de forma cuadrada que deja en la muestra. La duración de la aplicación de la carga es de 2s a 8s, y esta carga se mantiene durante 10s a 15s. La dureza Vickers se calcula a partir de la siguiente ecuación.<sup>106, 107</sup>

$$H_v = 2P \sin \frac{\alpha}{2} = 1.8544 * \frac{P}{d^2}$$

Dónde:

$P$  = Carga aplicada (N)

$d$  = Media aritmética de las diagonales de la huella de Indentación (mm)

$\alpha$  = Ángulo de la cara del indentador ( $136^\circ$ )



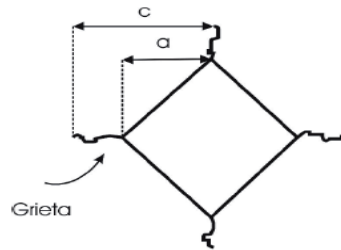
**Figura 36.** Indentación de las muestras sinterizadas.

<sup>106</sup> Metals Handbook. Vol. 2, Desk Edition. ASM INTERNATIONAL. **1998**. 2565-2566 p.

<sup>107</sup> Dieter, G. E. Jr. Mechanical Metallurgy. United States of America. McGraw-Hill. **1961**. 289p.

### III.6.8 Tenacidad a la fractura

La determinación de la tenacidad a la fractura ( $K_{Ic}$ ) de materiales frágiles, tales como los cerámicos y algunos materiales compuestos, a través de métodos convencionales resulta muy laboriosa. La fragilidad ha limitado considerablemente las aplicaciones de los cerámicos como materiales de refuerzo. Una de las propiedades macroscópicas que caracteriza la fragilidad de un cerámico es la tenacidad a la fractura. La tenacidad a la fractura describe la facilidad con la cual se propaga una grieta o defecto en un material. La tenacidad a la fractura puede medirse a partir de la geometría de las grietas desarrolladas en el material al indentar su superficie bajo una carga determinada (método IF) (Figura 37).<sup>108</sup>



**Figura 37.** Huella de Indentación Vickers.

Para calcular  $K_{IC}$  por este método se han desarrollado un sinnúmero de ecuaciones, algunas de las cuales requieren los valores de los módulos de Young y Poisson para su utilización, además de los resultados del ensayo de dureza. Las ecuaciones se dividen en dos grupos: empíricas y experimentales. Una de las más usadas entre las empíricas es la ecuación (1) propuesta por Evans y la ecuación (2) propuesta por Evas y Charles.<sup>109</sup>

<sup>108</sup> Rocha Rangel, E.; Diaz de la Torre, S. Determinación de la tenacidad a la fractura mediante Indentación Vickers. *Ingenierias*. XI (39). 52-58. **2008**.

<sup>109</sup> Meza, J.; Chaves, C. Estimación de la tenacidad a la fractura mediante el método de Indentación. *Dyna*. 70 (139). 53-58. **2003**.



$$K_{IC} = 0.16 \left( \frac{c}{a} \right)^{-1.5} (Ha^{1/2}) \quad (1)$$

(2)

$$K_{IC} = 0.0752 \frac{P}{C^{\frac{3}{2}}}$$

Dónde:

$K_{IC}$  = Tenacidad a la fractura (MPa\*m<sup>1/2</sup>)

H = Dureza Vickers (MPa)

E = Módulo de Young (MPa)

P = Carga de prueba en durómetro Vickers (N)

C = Longitud media de las grietas obtenidas en las puntas de la huella Vickers (micras)

a = Longitud media de la mitad de la diagonal de la huella Vickers (micras)

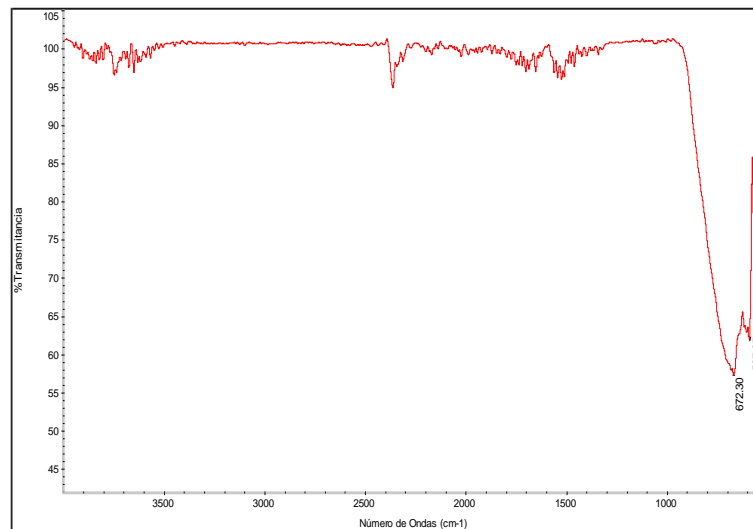
## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### IV.1 Caracterización de AlN y TiB<sub>2</sub>

Previamente al proceso de sinterización de los materiales compuestos se realizó una caracterización de cada una de las materias primas utilizadas, con el objetivo de determinar su Química, Cristalinidad y Morfológica.

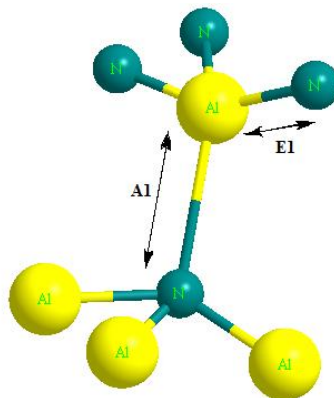
#### IV.1.1 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformadas de Fourier (FT-IR)

La luz incide sobre la muestra en dirección normal a su superficie en el intervalo de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>. En la figura 38 se muestra en espectro FT-IR del AlN, se pueden observar dos picos situados a 672 cm<sup>-1</sup> y a 587 cm<sup>-1</sup>, característicos a los modos transversales ópticos E1(TO) y A1(TO) del Nitruro de Aluminio hexagonal (β-AlN) que se puede apreciar en la Figura 39, relacionados con los dos tipos de enlace entre el Nitrógeno y el Aluminio presentes en la molécula.



**Figura 38.** Espectro FT-IR del AlN

Puesto que el AlN con estructura *wurtzita* tiene cuatro átomos en celda unitaria, existen nueve modos ópticos y tres modos acústicos para  $k \approx 0$  (en el centro de la zona Brillouin)<sup>110</sup> como se observa en el diseño de estructura de la Figura 39.



**Figura 39.** Modos A1(TO) y E1(TO) en la molécula de AlN

De entre todos estos modos, solo los modos A1 y E1 pueden activarse por la radiación infrarroja. La existencia de los dos modos se debe a la excitación por parte de la señal incidente de los modos ópticos E1(TO) y A1(TO).<sup>111</sup> Típicamente se observa un pico de absorción alrededor de  $672 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde al modo óptico transversal del modo fonónico E1(TO).<sup>112</sup> Los modos transversales ópticos E1(TO)  $\sim 672 \text{ cm}^{-1}$  y A1(TO)  $\sim 587 \text{ cm}^{-1}$

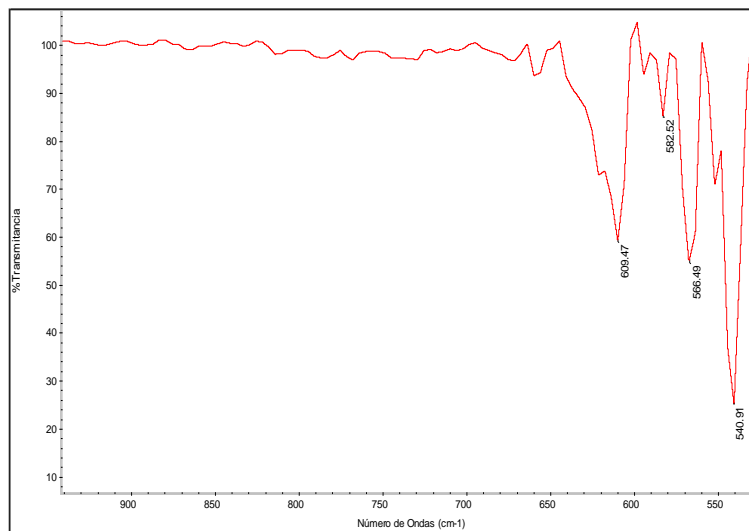
<sup>110</sup> Guang-Hong, W.; Jian, Z.; Kai-Ming, Z.; Xi-De, X. Lattice Dynamics of Wurtzite Semiconductors GaN and AlN. *Chin. Phys. Soc.* 7(11). 841-850. **1998**.

<sup>111</sup> Rendriamora, F.; Bruyere, J.C.; Deneuve, A. Synthesis of AlN by Reactive Sputtering. *Materials Science and Engineering.* B50. 272-276. **1997**.

<sup>112</sup> Cibert, C.; Chatras, M.; Champeaux, C.; Cros, D.; Catherinot, A. Pulsed Laser Deposition of Aluminum Nitride Thin Films for FBAR. Applications. *Applied Surface Science.* 253. 8151-8154. **2007**.

<sup>1</sup> corresponden al nitruro de aluminio hexagonal, relacionando los dos tipos de enlace entre el Nitrógeno y el Aluminio presentes en la molécula.<sup>113, 114, 115</sup>

En la figura 40 se muestra el espectro FT-IR para el TiB<sub>2</sub> consiste en tres bandas de absorción a 540.91cm<sup>-1</sup>, 566.49 cm<sup>-1</sup> y 609.47<sup>-1</sup>



**Figura 40.** Espectro FT-IR del TiB<sub>2</sub>

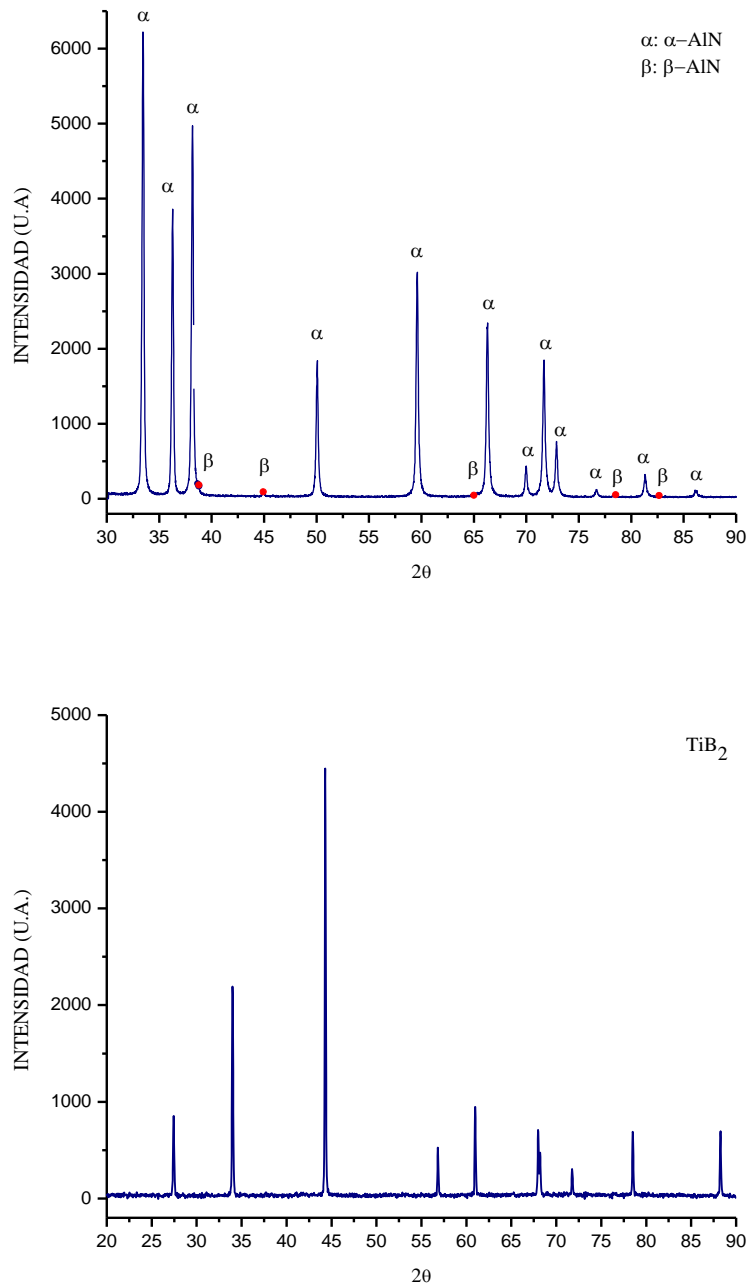
#### **IV.1.2 Difracción de Rayos X**

La estructura cristalina se determinó por medio de Difracción de Rayos X, en la Figura 41 se ofrece un par de difractogramas que permiten identificar de manera clara la presencia de dos fase en el compuesto de AlN  $\alpha$  (hexagonal) y  $\beta$  (cubica) de AlN, en cuanto al componente de TiB<sub>2</sub> es posible identificar fase única.

<sup>113</sup> Pérez Taborda, J. A.; Películas Delgadas de Nitruro de Aluminio (AlN). *Scientia et Technica Año XVI*. 48. 218-223. **2011**.

<sup>114</sup> Morter, V.; Vasin, A.; Jouan, P.-Y.; Elmazria, O.; Djouadi, M. A. Aluminium Nitride Films Deposition by Reactive Triode Sputtering Surface Acoustic Wave Device Applications. *Surface and Coatings Technology*. 176. 88-92. **2003**.

<sup>115</sup> Riascos, H.; Pérez, J.A.; Ospina, R.; Tirado-Mejia, L. Películas Delgadas Nanoestructuradas de Nitruro de Aluminio Depositadas por Ablación Laser. *Rev. LatinAm. Metal Mater.* S1(3). 1065-1069. **2009**.

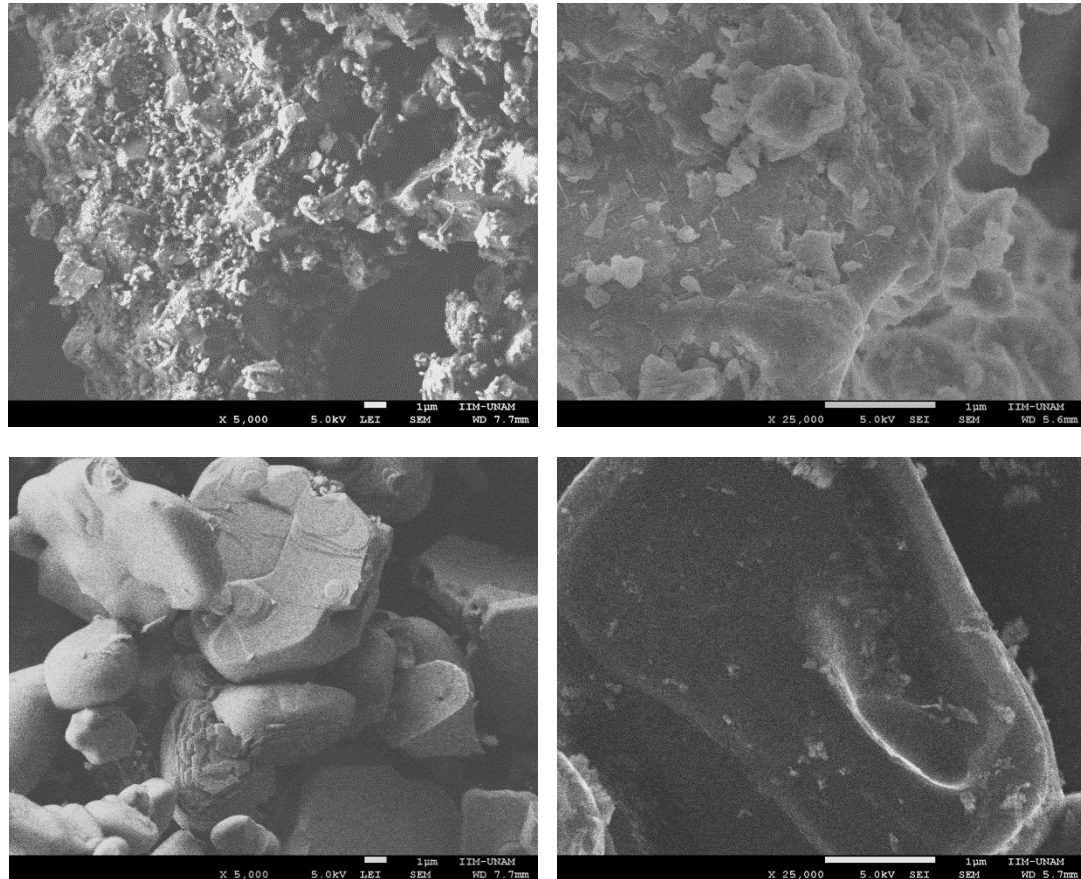


**Figura 41.** Difractograma de Rayos X de AlN y TiB<sub>2</sub>

#### IV.1.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

En la figura 42 se muestra una serie de micrografías por MEB de AlN y TiB<sub>2</sub>, se observan cristales con habito de partículas de tipo acicular (AlN) y en el caso de TiB<sub>2</sub> de tipo

irregular, pero en ambos casos, se aprecia su homogeneidad y composición química correspondiente a lo indicado en cada tipo de material.



**Figura 42.** Micrografías de MEB del AlN y TiB<sub>2</sub>

#### **IV.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS**

La técnica de sinterización SPS permite elaborar piezas cilíndricas (Figura 43) cuyas propiedades y características, además de conocer su morfología, nos permite evaluar sus propiedades mecánicas. A continuación se dan a conocer los resultados obtenidos para los materiales sinterizados.



**Figura 43.** Muestra sinterizada por SPS.

#### **IV.2.1 Sistema AlN-X (X= Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)**

##### **IV.2.1.1 Determinación de la Densidad Teórica**

Cuando se examina un material es conveniente conocer y valorar las características propias de cada material. Para medir la densidad es importante entender que algunos de los materiales son porosos hasta cierto punto, lo que posibilita la entrada de agua en los espacios de los poros. Si comparamos las densidades alcanzadas en los materiales sinterizados por cualquier técnica con su densidad ideal o teórica, se obtiene un valor porcentual de densificación. En la práctica, difícilmente se alcanza una densificación del 100%, ya sea si se obtiene un valor de densidad volumétrica (*bulk density*) o si obtenemos la densidad aparente (*Principio de Arquímedes*), esto debido a que los materiales presentan imperfecciones, como pueden ser vacancias, dislocaciones, inclusiones, etc.

##### **IV.2.1.1.1 Densidad teórica**

Las densidades teóricas de las muestras a sinterizar, se muestran en la tabla 8, fueron calculadas a partir de la composición química de las mezclas. Se tomaron en consideración las siguientes densidades:



$$\text{AlN} = 3.26 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{ZrO} = 7.22 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Nb}_4\text{N}_3 = 8.43 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{AlN} = 3.26 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{YAlO}_3 = 5.35 \text{ g/cm}^3$$

**Tabla 8.** Densidad Teórica de las materiales compuestos diseñados a sinterizar

| Muestra    | Contenido (%P) |                                |                               |                  | Densidad Teórica (g/cm <sup>3</sup> ) |
|------------|----------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|---------------------------------------|
|            | AlN            | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZrO <sub>2</sub> |                                       |
| AN-10 y AN | 95.24          | 4.76                           |                               |                  | 3.51                                  |
| AY         | 95.24          |                                | 4.76                          |                  | 3.36                                  |
| AZ         | 95.24          |                                |                               | 4.76             | 3.45                                  |

#### IV.2.1.1.2 Densidad Aparente

La densidad volumétrica de las muestras sinterizadas aquí estudiadas, a excepción de la muestra AN-10 que se analizará posteriormente, muestran un diámetro ( $\emptyset$ ) entre 20.09 a 20.22 mm y un espesor (e) entre 6.23 a 6.60 mm. El porcentaje de densificación es de 93.7% se presenta en el material AN, 97.6% para AY y 96.5% en el sistema AZ, con respecto a sus densidades teóricas.

Respecto al material AN-10, cabe mencionar que fue la primera en sinterizarse tomando como referencia datos experimentales de la revisión bibliográfica, al mostrar una densificación del 93%, se optó por cambiar el tratamiento experimental, manteniendo la Temperatura (T), Aumentando el tiempo (t) de sinterizado, Presión (P) y disminuyendo el espesor (e) de la pastilla sinterizada.

Los resultados de densidad volumétrica de los materiales sinterizados, se muestran en la Tabla 9 y los resultados de la densidad aparente por principio de Arquímedes, se muestran



en la tabla 10. La tendencia es que entre mayor es la presión aplicada y a menor espesor de la pastilla, mayor es el grado de densificación alcanzado.

**Tabla 9.** Densidad volumétrica de los materiales de AlN-X (X=Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

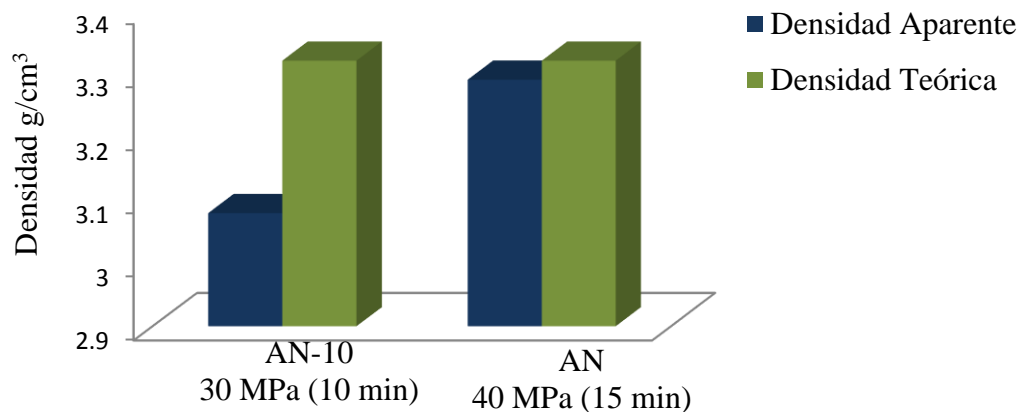
| Muestra | Tratamiento |         |         | Dimensiones (mm) |       | W <sub>S</sub> (g) | V (cm <sup>3</sup> ) | ρ <sub>Bulk</sub> (g/cm <sup>3</sup> ) |
|---------|-------------|---------|---------|------------------|-------|--------------------|----------------------|--|
|         | T (°C)      | t (min) | P (MPa) | ∅                | e     |                    |                      |  |
| AN-10   | 1800        | 10      | 30      | 20.24            | 10.04 | 9.90               | 3.23                 | 3.07                                   |
| AN      | 1800        | 15      | 40      | 20.09            | 6.60  | 6.79               | 2.09                 | 3.25                                   |
| AY      | 1800        | 15      | 40      | 20.20            | 6.23  | 6.49               | 2.00                 | 3.25                                   |
| AZ      | 1800        | 15      | 40      | 20.22            | 6.50  | 6.87               | 2.09                 | 3.29                                   |

**Tabla 10.** Densidad aparente de los materiales de AlN-X (X=Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

| Muestra | Tratamiento |         |         | Peso (g)       |                | ΔW (g) | ρ <sub>Aparente</sub> (g/cm <sup>3</sup> ) |
|---------|-------------|---------|---------|----------------|----------------|--------|--|
|         | T (°C)      | t (min) | P (MPa) | W <sub>S</sub> | W <sub>H</sub> |        |  |
| AN-10   | 1800        | 10      | 30      | 9.90           | 6.69           | 3.21   | 3.08                                       |
| AN      | 1800        | 15      | 40      | 3.94           | 2.74           | 1.20   | 3.29                                       |
| AY      | 1800        | 15      | 40      | 4.27           | 2.97           | 1.30   | 3.28                                       |
| AZ      | 1800        | 15      | 40      | 4.15           | 2.90           | 1.24   | 3.33                                       |

El material AZ presenta la densificación en volumen del 97% y aparente del 96.5%, esto es debido a las transformaciones de fases que sufre la ZrO<sub>2</sub> durante el calentamiento, cambiando de monoclinica a tetragonal y cubica. La fase monoclinica es estable a temperaturas < 1170 °C., la tetragonal entre 1170 y 2370 °C y la cubica a 2370 °C. Durante el enfriamiento, la transformación tetragonal/monoclinica puede inducir fractura de las muestras debido a la expansión de volumen.

Como se puede observar en las tablas 9 y 10, los materiales AN-10 y AN sinterizadas a diferentes presiones y tiempo presentan densidades muy diferentes, lo cual se aprecia de manera más clara en la figura 44. Para encontrar las condiciones óptimas de sinterizado para las muestras de AlN-X (X=Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub>), se variaron las condiciones de Presión, Tiempo y el espesor de la pastilla, hasta encontrar la combinación de Presión/Tiempo y espesor de pastilla en que se logra un mayor densificado.



**Figura 44.** Densidad aparente y teórica de los materiales AN-10 y AN.

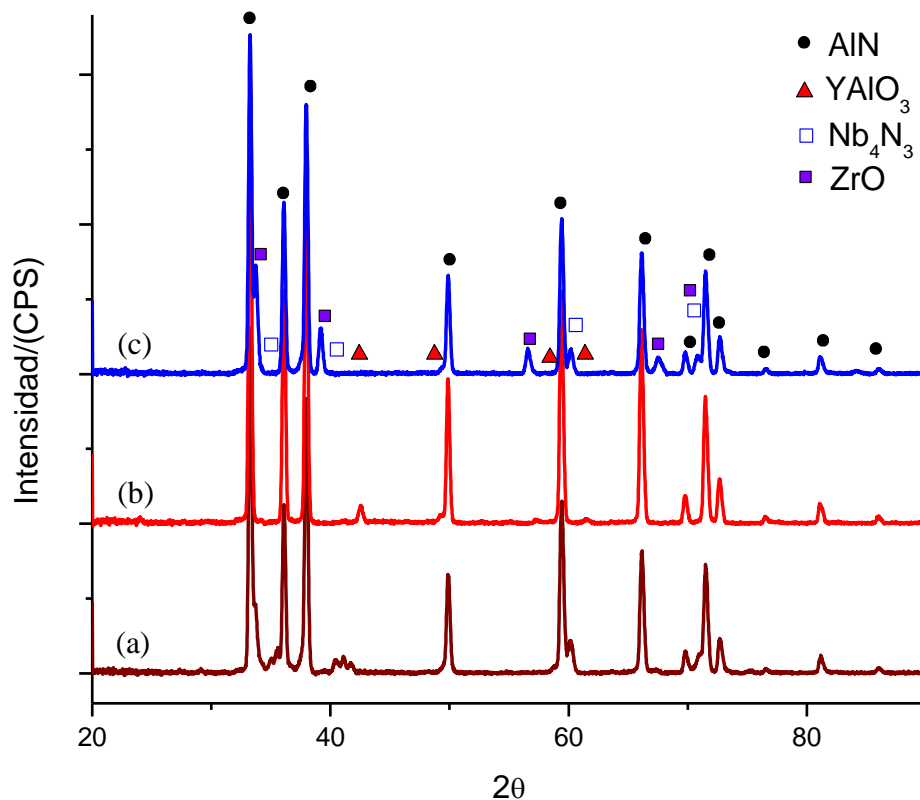
#### IV.2.1.2 Difracción de rayos X

La figura 45 muestra la serie de patrones de difracción de las muestras del sistema AlN-X con los diferentes óxidos después de ser sinterizadas a 1800 °C, se obtienen difractogramas de XRD con AlN como fase principal. De acuerdo con la literatura el Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a altas temperaturas es reducido a NbN, Nb<sub>2</sub>N y Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> conforme a la siguiente reacción:



Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> fue encontrado como fase secundaria en sistema AN. Para la muestra AY de acuerdo a la literatura, las fases de aluminato de Itrio aparecen en la frontera de grano tales como granate de Itrio y aluminio Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG), Perovskita de Itrio y aluminio YAlO<sub>3</sub>

(YAP), Itrio-alumino monoclinico  $Y_4Al_2O_9$  (YAM). El tipo de fases depende de la cantidad de oxígeno contenido en los polvos de AlN y de la cantidad de  $Y_2O_3$ . YAP se encontró como fase secundaria en AY. En la muestra AZ se encontró ZrO como fase secundaria.

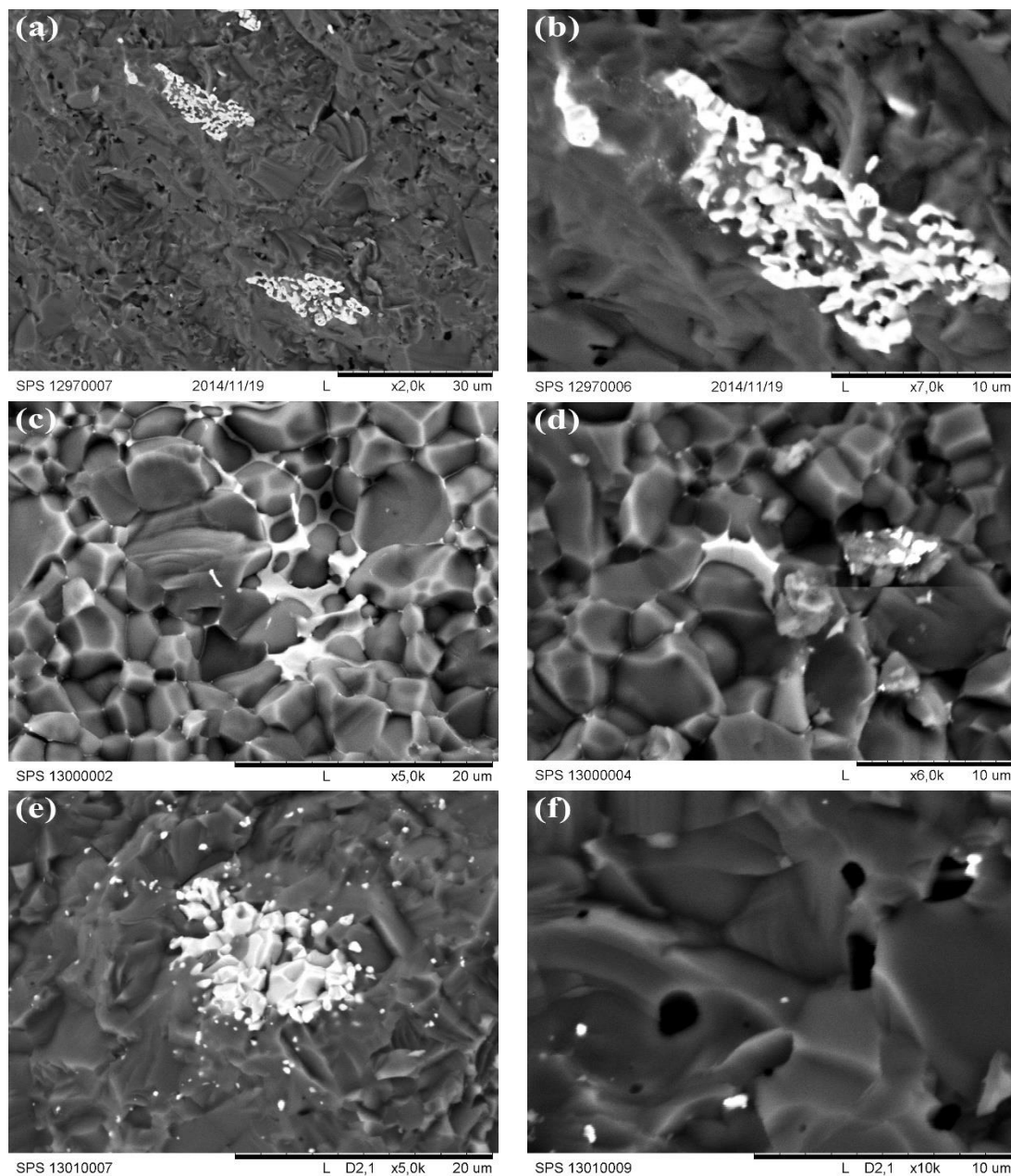


**Figura 45.** Patrón de difracción de las muestras de AlN sinterizadas con diferentes óxidos: (a) AN; (b) Ay; (c) AZ.

#### IV.2.1.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

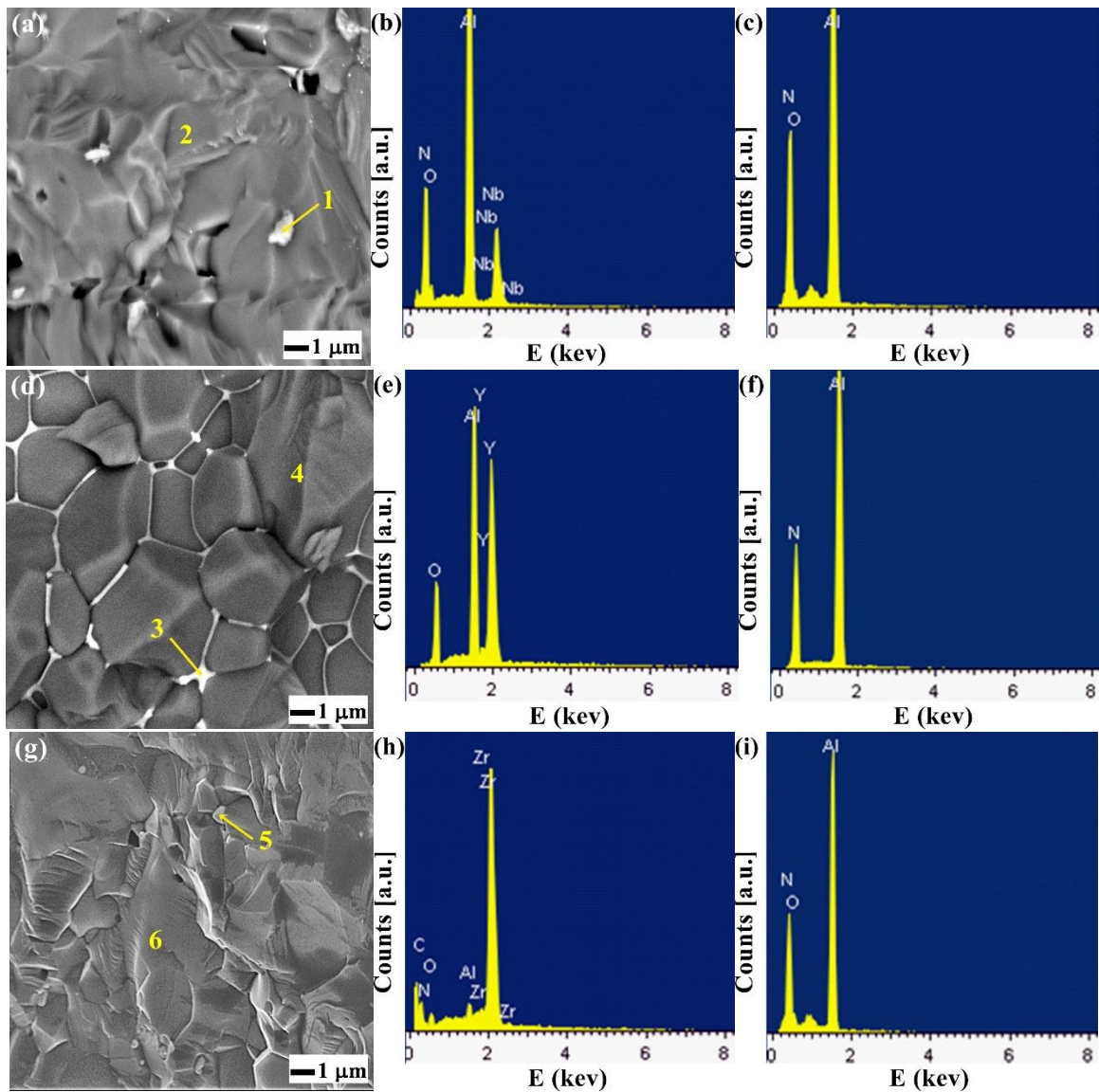
El análisis morfológico de la serie de materiales sinterizados del sistema AlN-X donde X es uno de estos agentes; Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub>, permite el poder identificar la presencia de granos perfectamente cementados en dos sistemas; AlN-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, y AlN-ZrO<sub>2</sub> y

el sistema AlN-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta claramente una fase intergranular. La figura 46 ofrece una serie de imágenes de MEB de la superficie fracturada.



**Figura 46.** Imágenes MEB de superficie fracturada del sistema AlN-X. (a, b) AN; (c, d) AY; (e, f) AZ.

El análisis químico cualitativo de las diferentes zonas presentes, se realizó por medio de MEB/EDS, se corrobora la presencia de los elementos que conforman el sistema.



**Figura 47.** Imágenes MEB de fractura de las muestras de AlN sinterizadas. (a) AN; (d) AY; (g) AZ. Patrones-EDS de las fases secundarias: (b) análisis del área 1; (e) análisis del área 3; (h) análisis del área 5; (c,f,i) son de la matriz de grano.

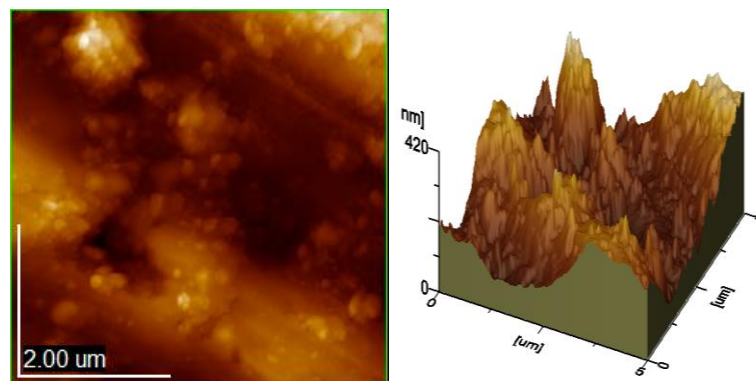


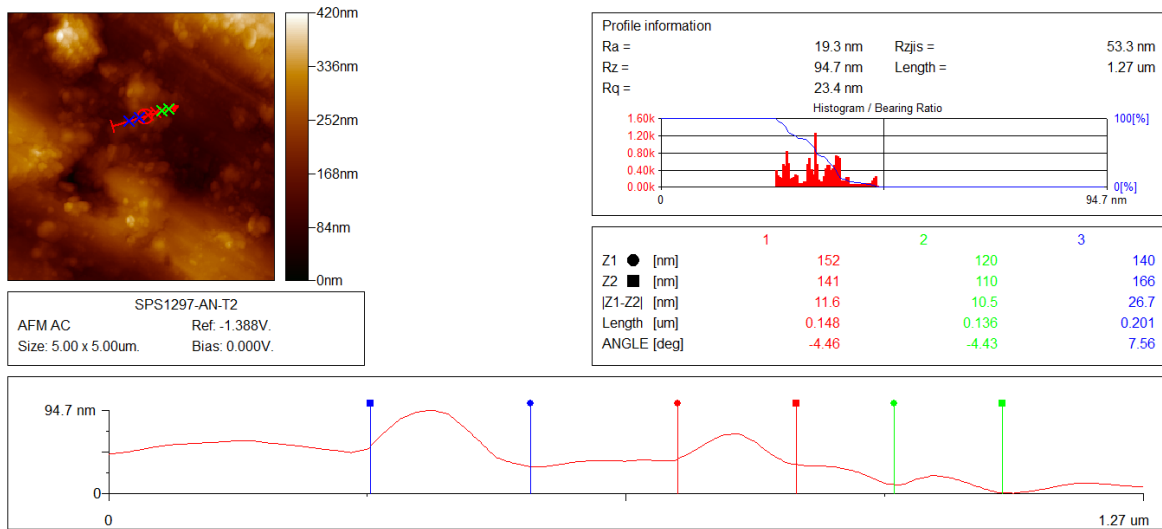
La figura 47c, 47f y 47i muestra el análisis EDS de la fase en gris para los tres sistemas; AlN-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, AlN-ZrO<sub>2</sub> y AlN-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consistente en elementos de Al, N y O, el O indica la presencia de una pequeña cantidad de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La figura 47b, 47e y 47h muestra el análisis EDS de la parte blanca, la cual es la fase secundaria. La fase Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> se encontró en sistema binario de AlN-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, el YAP se encontró como fase secundaria en sistema AlN-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO se encontró en el sistema AlN-ZrO<sub>2</sub> como fase secundaria.

#### **IV.2.1.4 Microscopia de Fuerza Atómica (MFA)**

El análisis superficial de los materiales compuestos sinterizados, se complementa evaluando la rugosidad superficial y tamaño de partícula y/o aglomerados por medio de AFM, debido a que son materiales densificados y que en algunos de los casos con crecimiento de grano, resulta interesante ver la topografía de los compositos.

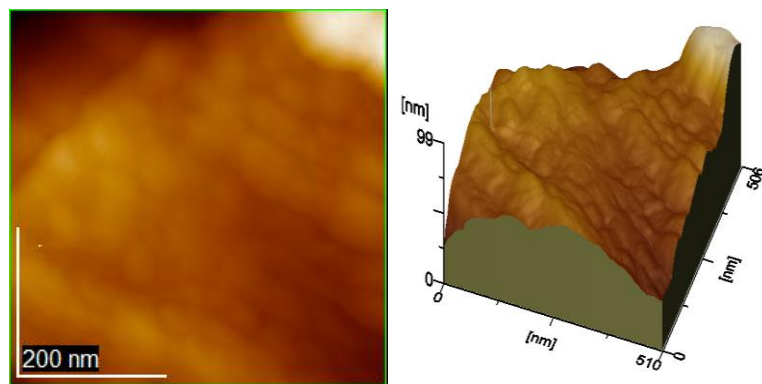
En la figura 48 se presentan micrografías de estudio superficial y tridimensional del composito sinterizado (AN), se pueden observar algunos aglomerados de partículas, la topografía en el estudio tridimensional y tamaños de partículas entre 10.5 y 26.7 nm.

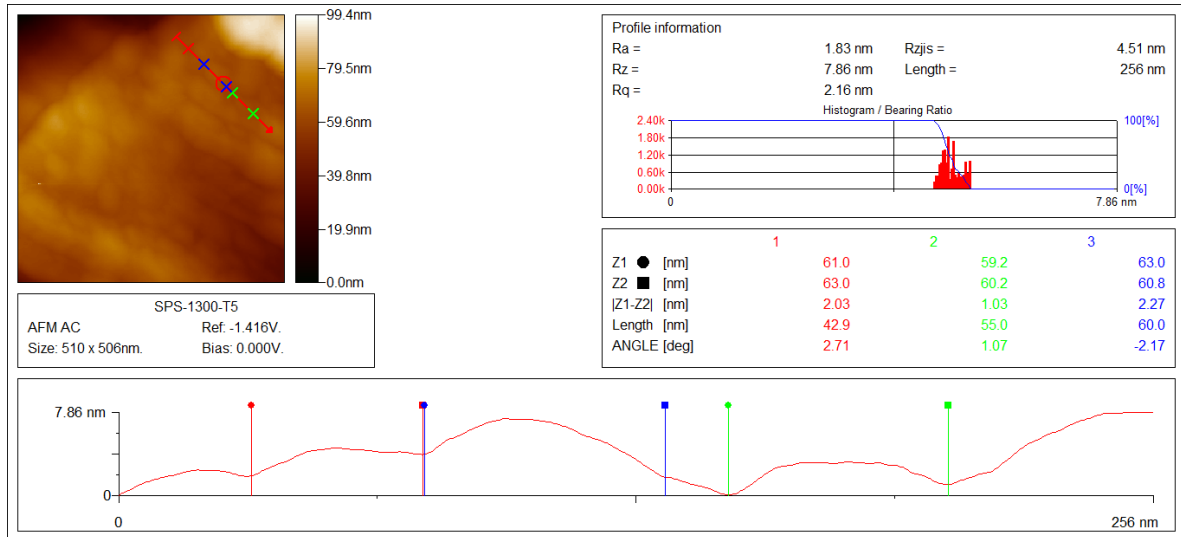




**Figura 48.** Imágenes de MFA del compuesto AN.

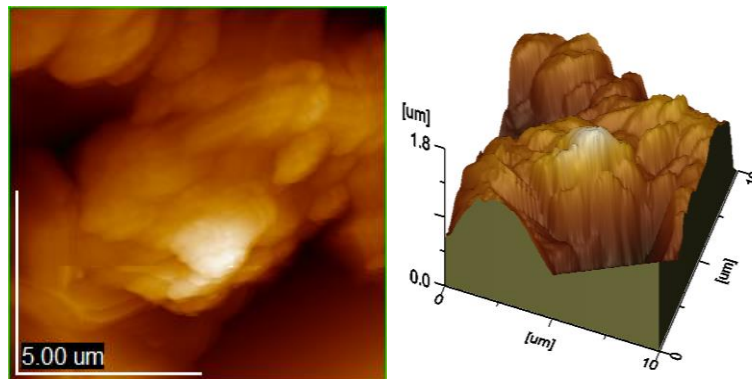
En la figura 49 se presenta el análisis obtenido para el compuesto AY. La cementación limita la visión de frontera de grano de las nanopartículas, resulta interesante en análisis tridimensional al no presentar picos muy pronunciados. El tamaño de nanopartículas resulta difícil de poder determinar, dado el alto grado de cementación interpartículas, no obstante se parte de análisis de gráfico que permite ubicar tamaños medios de partículas/aglomerados de 1.03 A 2.27 nm.

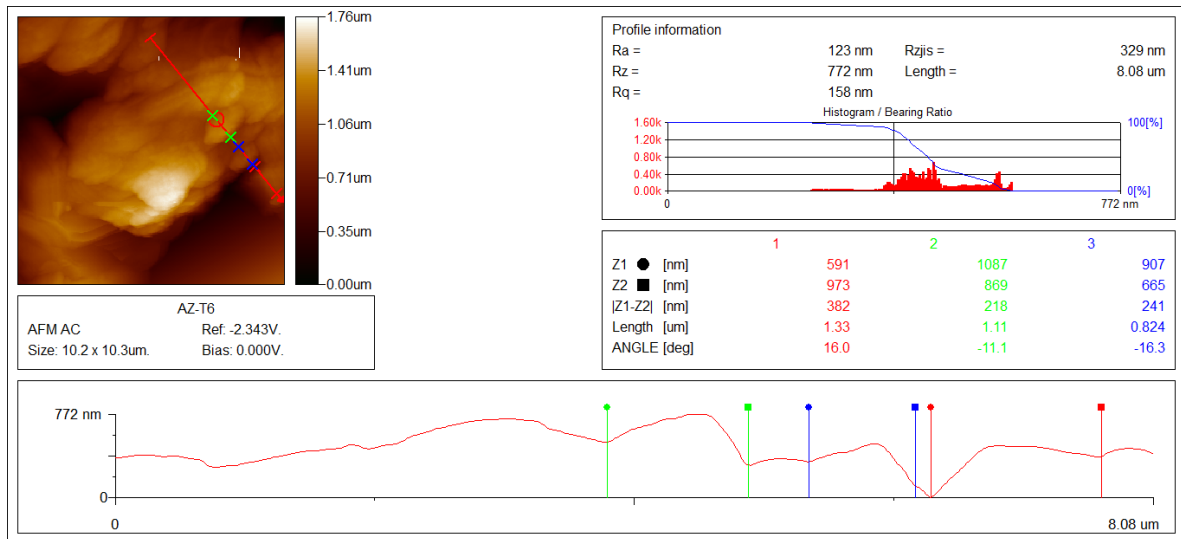




**Figura 49.** Imágenes de MFA del compuesto AY.

El análisis realizado a la muestra AZ, presenta tamaños de partículas que salen de lo nanométrico (1-100 nm), valores que están entre 218 y 382 nm., de igual forma se observa un alto grado de cementación como se puede apreciar en la Figura 50. Es pertinente hacer notar, el que es el material compuesto que presento una fase intergranular al ser observada por MEB.





**Figura 50.** Imágenes de MFA del compuesto AZ.

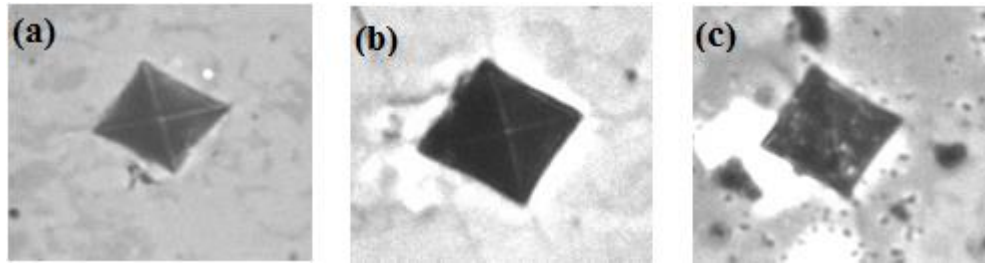
#### IV.2.1.5 Caracterización mecánica

La preparación de las muestras para su caracterización mecánica es de vital importancia debido a que su correcta realización influirá de manera determinante en la precisión de los ensayos que se realizarán, como lo son la dureza Vickers y Tenacidad a la Fractura ( $K_{IC}$ ).

Las muestras obtenidas por SPS, después de haber eliminado los restos de grafito adheridos a la superficie, fueron desbastadas con lija de SiC No. 80, para la total remoción de restos de grafito, posteriormente se cortaron, montaron en resina y pulieron con suspensión de diamante de 6 a 1  $\mu\text{m}$ .

##### IV.2.1.5.1 Medición de Dureza Vickers ( $H_v$ )

La Dureza Vickers se determina aplicando una carga de 500 g. durante 15 segundos, en la figura 51 se puede apreciar la superficie del material una vez realizada la indentación.

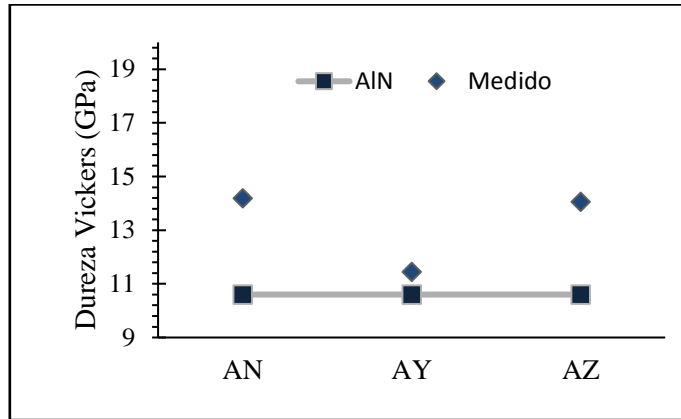


**Figura 51.** Indentación Vickers característica: (a) AN; (b) AY; (c) AZ.

En la Tabla 11 y Figura 52 se enlistan los valores promedio calculados conforme a 10 mediciones realizadas en cada sistema. La dureza Vickers de los composites de AlN se compararon con la dureza de AlN monolítico, la cual de acuerdo a la literatura es de 10.6 GPa. Como se puede apreciar, es posible lograr un incremento con respecto al AlN puro, en un 33.9% en el material AlN-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mientras que para el material AlN-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incremento fue 8.1 % , es pertinente hacer notar el que es el sistema que presento fase intergranular que cementaba granos y de 32.7 % el composite de AlN-ZrO<sub>2</sub>.

**Tabla 11.** Dureza Vickers (Hv) de los composites sinterizados

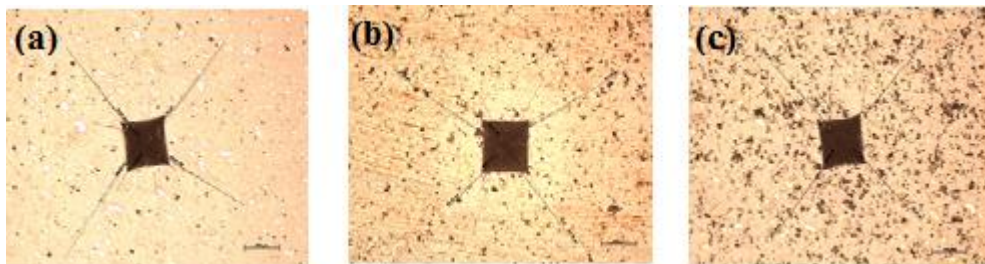
| Composito                          | Hv (GPa)     |
|------------------------------------|--------------|
| AlN-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 14.19 ± 1.43 |
| AlN-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 11.45 ± 0.39 |
| AlN-ZrO <sub>2</sub>               | 14.06 ± 1.26 |



**Figura 52.** Grafica comparativa de Hv de AlN monolítico contra los composites.

#### IV.2.1.5.2 Medición de Tenacidad a la Fractura ( $K_{IC}$ ).

Para determinar la tenacidad a la fractura de las muestras sinterizadas se realizaron indentaciones sobre la cara pulida de las mismas aplicando una carga de 20 Kg durante 15 segundos. En la figura 53 se muestra una indentación característica para cada muestra, se puede apreciar la huella y fractura respectiva que se origina por la carga aplicada.



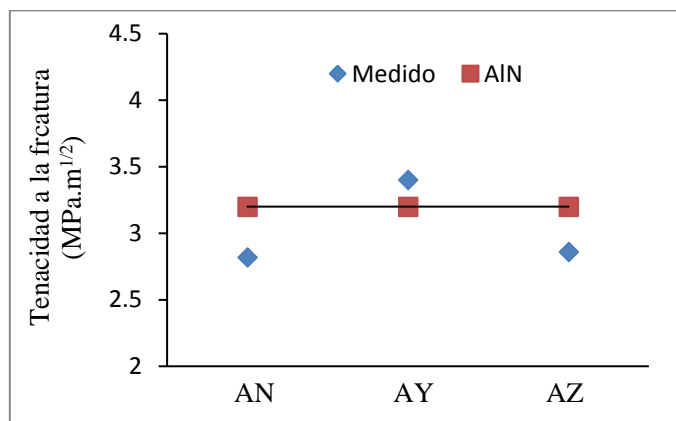
**Figura 53.** Huella característica obtenida por indentación: (a) AN; (b) AY; (c) AZ.

La Tenacidad a la Fractura ( $K_{IC}$ ).se calculó con la ecuación de Evans, mostrada en el apartado de experimental. Los resultados obtenidos se indican en la tabla 12.

**Tabla 12.** Tenacidad a la Fractura ( $K_{IC}$ ) de los materiales compuestos sinterizadas

| Muestras | $K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> ) |
|----------|----------------------------------|
| AN       | 2.82 ± 0.14                      |
| AY       | 2.63 ± 0.47                      |
| AZ       | 2.86 ± 0.11                      |

Los valores de  $K_{IC}$  obtenidos, se compararon con el valor del AlN monolítico, el cual de acuerdo a la literatura tiene un valor de 3.2 MPam<sup>1/2</sup> (Figura 54).



**Figura 54.** Grafica comparativa de  $K_{IC}$  de AlN monolítico contra los compositos.

## IV.2.2 Sistema TiB<sub>2</sub>-X (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

### IV.2.2.1 Determinación de la densidad

El TiB<sub>2</sub> tiene una estructura hexagonal y su anisotropía hace difícil su sinterización a un material compacto sin micro-grietas. La densificación del TiB<sub>2</sub> a sido el mayor problema debido al fuerte enlace covalente, bajo coeficiente de auto-difusión y la existencia de una



capa rica de oxígeno sobre la superficie de la partícula. La mayor motivación detrás de la adición de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  es para eliminar la capa de óxido en la partícula de  $\text{TiB}_2$  <sup>116</sup>

#### IV.2.2.1.1 Densidad teórica

Las densidades teóricas de las muestras a sinterizar, se muestran en la tabla 13, fueron calculadas a partir de la composición química de las mezclas.

Se tomaron en consideración las siguientes densidades de las materias primas:

$$\text{TiB}_2 = 4.52 \text{ g/cm}^3; \quad \text{Y}_2\text{O}_3 = 5.01 \text{ g/cm}^3;$$

$$\text{Nb}_2\text{O}_5 = 4.6 \text{ g/cm}^3; \quad \text{ZrO}_2 = 6.05 \text{ g/cm}^3$$

**Tabla 13.** Densidad teórica de las muestras a sinterizar

| Muestra           | Contenido (% peso) |                         |                        |                | Densidad Teórica ( $\text{g/cm}^3$ ) |
|-------------------|--------------------|-------------------------|------------------------|----------------|--------------------------------------|
|                   | $\text{TiB}_2$     | $\text{Nb}_2\text{O}_5$ | $\text{Y}_2\text{O}_3$ | $\text{ZrO}_2$ |                                      |
| <b>TN-18 y TN</b> | 95.24              | 4.76                    |                        |                | 4.52                                 |
| <b>TY-18 y TY</b> | 95.24              |                         | 4.76                   |                | 4.54                                 |
| <b>TZ-19 y TZ</b> | 95.24              |                         |                        | 4.76           | 4.59                                 |

#### IV.2.2.1.2 Densidad aparente

Como se mencionó anteriormente resulta difícil poder densificar el  $\text{TiB}_2$ , debido al fuerte enlace covalente que se presenta entre Ti-B, además de un alto punto de fusión y un bajo coeficiente de auto-difusión, por eso es necesario llevar la sinterización a una temperatura alta ( $\sim 2100$  °C) y largos tiempos de sinterizado. Tales condiciones tan extremas

<sup>116</sup> Venkateswaran, T.; Basu, B.; Kim, D.-Y. Spark Plasma Sintering of  $\text{TiB}_2$ -Based Composites. *International Symposium of Research Students on Materials Science and Engineering*. 20-22- **2004**.



resultarían en un crecimiento exagerado de grano de los materiales a sinterizar, llevando a la degradación de las propiedades mecánicas del material.<sup>117</sup>

La densidad volumétrica de los materiales sinterizados, muestran un diámetro ( $\emptyset$ ) entre 20.13 a 20.26 mm y un espesor (e) entre 5.51 a 8.66 mm. El porcentaje máximo de densificación que se llega a alcanzar es del 94.4% para el material TY y el mínimo de 80.4% para el material TN-18. Los resultados de densidad volumétrica de los materiales sinterizados, se muestran en la Tabla 14 y los resultados de la densidad aparente por principio de Arquímedes, se muestran en la tabla 15.

**Tabla 14.** Densidad volumétrica de los sistemas;  $TiB_2$ -X (X=  $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$  y  $Nb_2O_5$ )

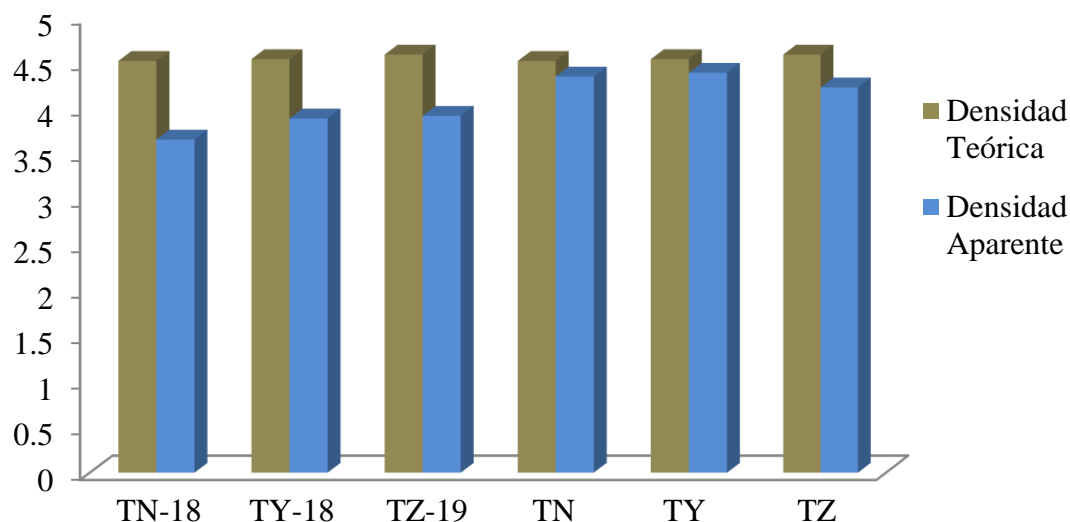
| Muestra      | Tratamiento       |         |         | Dimensiones (mm) |      | $W_s$ (g) | V ( $cm^3$ ) | $\rho_{Bulk}$ ( $g/cm^3$ ) |
|--------------|-------------------|---------|---------|------------------|------|-----------|--------------|----------------------------|
|              | T ( $^{\circ}C$ ) | t (min) | P (MPa) | $\emptyset$      | e    |           |              |                            |
| <b>TN-18</b> | 1800              | 15      | 40      | 20.15            | 8.66 | 10.05     | 2.76         | 3.64                       |
| <b>TY-18</b> | 1850              | 15      | 50      | 20.18            | 7.80 | 9.80      | 2.49         | 3.93                       |
| <b>TZ-19</b> | 1900              | 15      | 50      | 20.20            | 7.82 | 9.77      | 2.51         | 3.90                       |
| <b>TN</b>    | 1950              | 15      | 50      | 20.26            | 5.74 | 7.72      | 1.85         | 4.17                       |
| <b>TY</b>    | 1950              | 15      | 50      | 20.13            | 5.51 | 7.52      | 1.75         | 4.29                       |
| <b>TZ</b>    | 1950              | 15      | 50      | 20.14            | 6.28 | 7.85      | 2.00         | 3.92                       |

<sup>117</sup> Mukhopadhyay, A.; Raju, G.B.; Basu, B.; Suri, A.K. Correlation Between Phase Evolution, Mechanical Properties and Instrumented Indentation Response of  $TiB_2$ -based Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 29. 505-516. **2009**.

**Tabla 15.** Densidad aparente de los materiales de  $TiB_2-X$  ( $X= Y_2O_3, ZrO_2$  y  $Nb_2O_5$ ).

| Muestra      | Tratamiento          |            |            | Peso (g) |       | $\Delta W$<br>(g) | $\rho_{Aparente}$<br>( $g/cm^3$ ) |
|--------------|----------------------|------------|------------|----------|-------|-------------------|-----------------------------------|
|              | T<br>( $^{\circ}C$ ) | t<br>(min) | P<br>(MPa) | $W_s$    | $W_H$ |                   |                                   |
| <b>TN-18</b> | 1800                 | 15         | 40         | 10.05    | 7.31  | 2.74              | 3.66                              |
| <b>TY-18</b> | 1850                 | 15         | 50         | 9.80     | 7.28  | 2.52              | 3.89                              |
| <b>TZ-19</b> | 1900                 | 15         | 50         | 9.75     | 7.26  | 2.48              | 3.92                              |
| <b>TN</b>    | 1950                 | 15         | 50         | 5.34     | 4.12  | 1.23              | 4.35                              |
| <b>TY</b>    | 1950                 | 15         | 50         | 4.99     | 3.86  | 1.14              | 4.39                              |
| <b>TZ</b>    | 1950                 | 15         | 50         | 5.28     | 4.03  | 1.25              | 4.23                              |

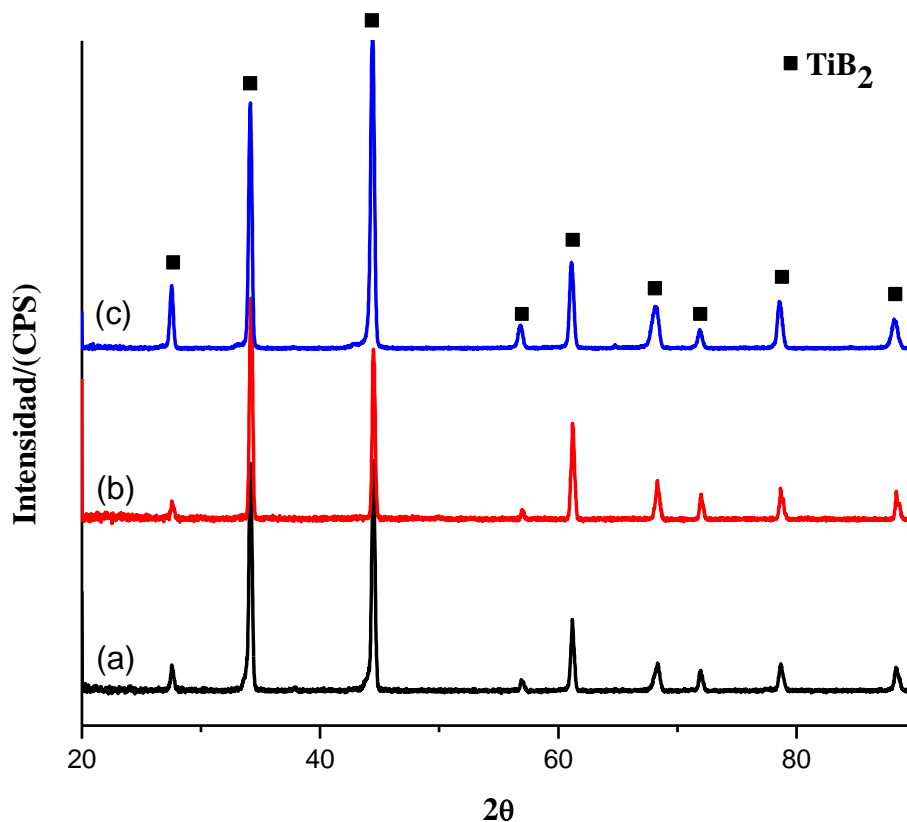
Como se puede observar los materiales compuestos sinterizados a temperatura entre 1800 y 1900  $^{\circ}C$  presentan una densificación más baja, este comportamiento se puede observar mejor en la figura 55. Para encontrar las condiciones óptimas de sinterizado para las muestras de AlN dopado con  $Nb_2O_5$ ,  $Y_2O_3$  y  $ZrO_2$ , se variaron las condiciones de presión, temperatura y el espesor de la pastilla.



**Figura 55.** Grafica comparativa de las densidades teóricas y aparentes de los materiales sinterizados de  $TiB_2$ .

#### IV.2.2.2 Difracción de rayos X

La figura 56 muestra el patrón de difracción de los materiales compuestos obtenidos de los sistemas binarios;  $\text{TiB}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  (TN),  $\text{TiB}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  (TY) y  $\text{TiB}_2\text{-ZrO}_2$  (TZ).

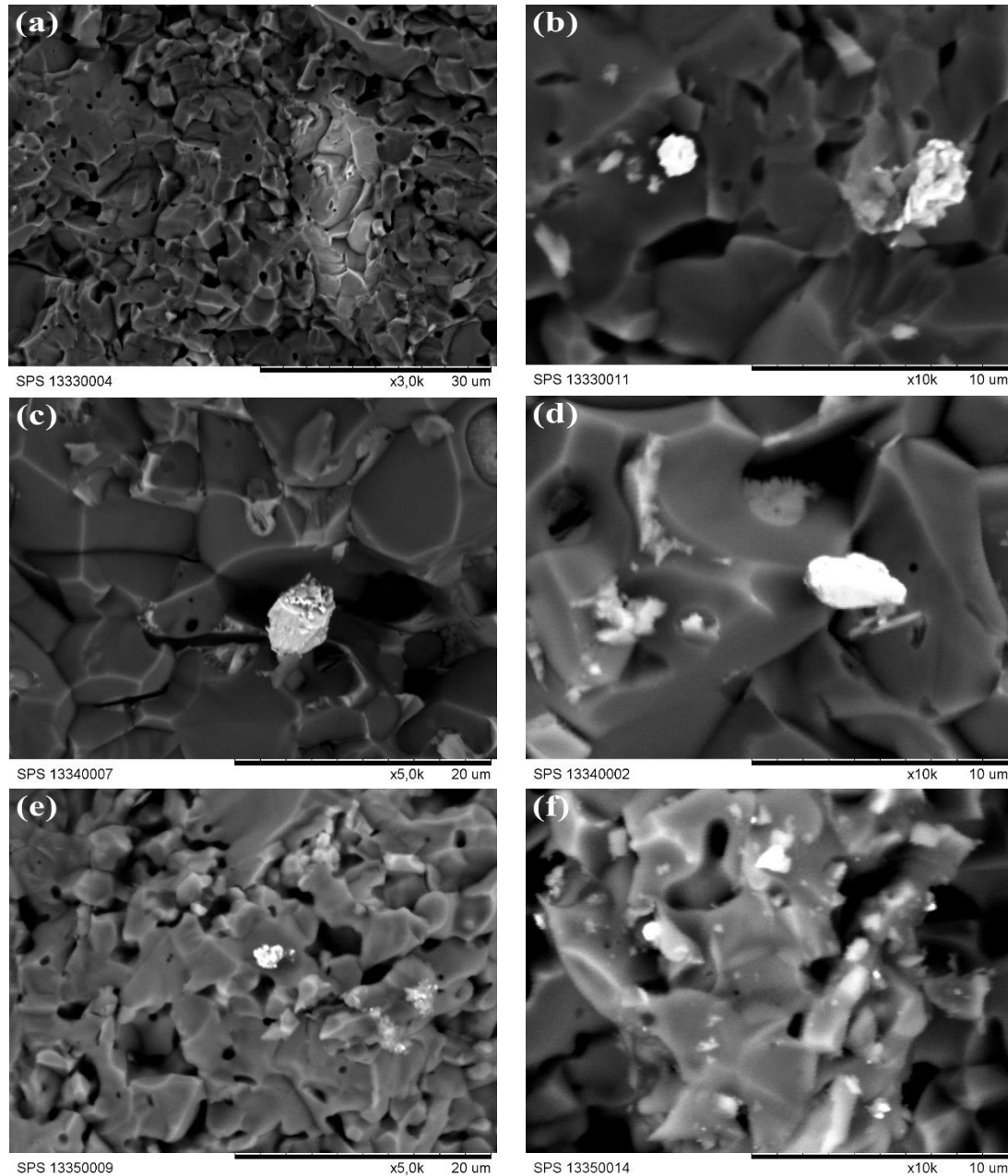


**Figura 56.** Patrón de difracción de las muestras de  $\text{TiB}_2$  sinterizadas con diferentes óxidos: (a) TN; (b) TY; (c) TZ.

Como se puede observar en los patrones de DRX, se presentan únicamente los picos correspondientes al  $\text{TiB}_2$ , pero no a las respectivas fases secundarias, la diferencia que se observa en los tres espectros es la intensidad de los picos.

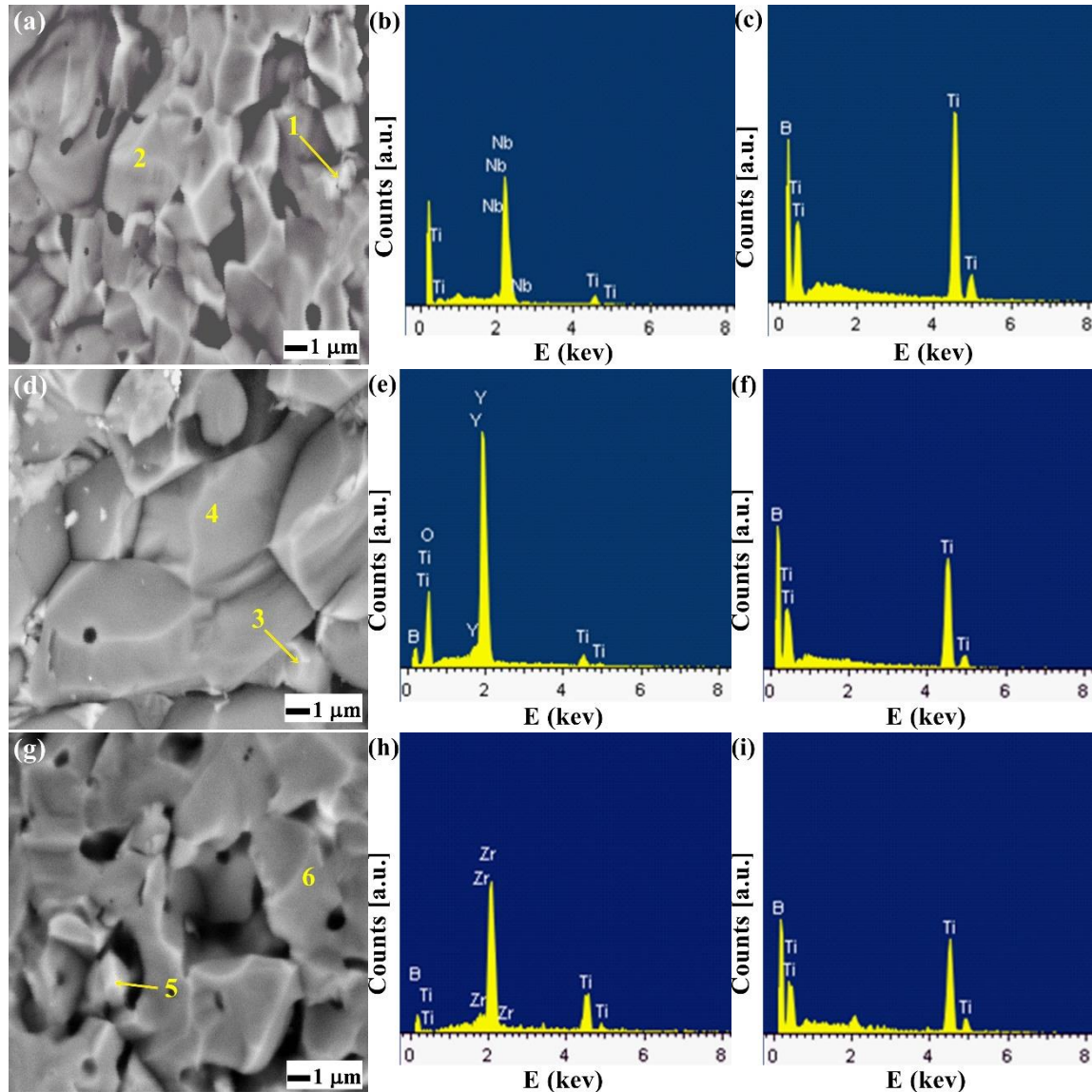
#### IV.2.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

El análisis morfológico de la serie de materiales sinterizados del sistema  $TiB_2-X$  donde X es uno de estos agentes;  $Nb_2O_5$ ,  $Y_2O_3$  y  $ZrO_2$ , permite el poder identificar la presencia de granos perfectamente cementados. La figura 57 ofrece una serie de imágenes de MEB de la superficie fracturada.



**Figura 57.** Imágenes MEB de superficie fracturada del sistema  $TiB_2-X$ . (a, b) TN; (c, d) TY; (e, f) TZ.

La figura 58 muestra las imágenes de MEB de superficie fracturada de  $TiB_2$  a 1950 °C y el patrón de difracción de electrones (EDS) de la fase secundaria de las fases. Las muestras sinterizadas de  $TiB_2$  por SPS muestran un modo de fractura intra-granular.



**Figura 58.** Imágenes SEM de fractura de las muestras de  $TiB_2$  sinterizadas. (a) TN; (d) TY; (g) TZ. Patrones-EDS de las fases secundarias: (b) y (c) de la muestras TN; (e) y (f) de la muestras TY; (h) e (i) de la muestra TZ.

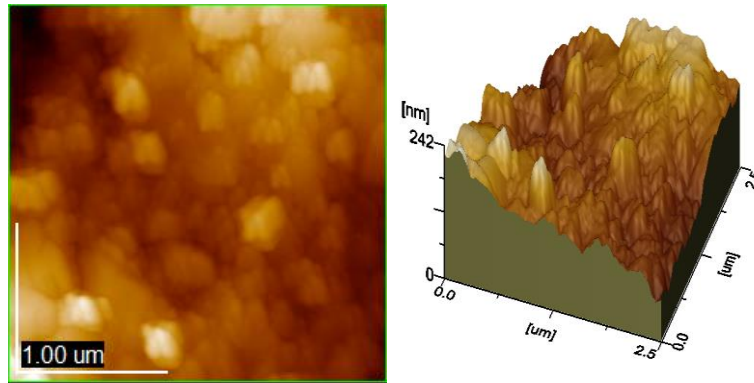


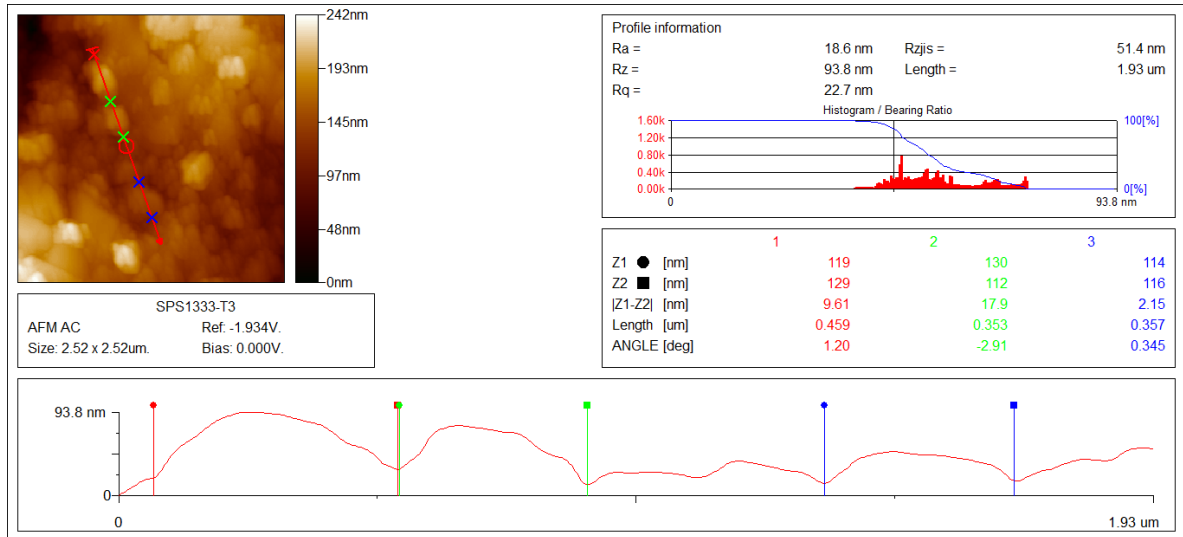
La fase gris es  $TiB_2$  y la parte blanca es la fase secundaria. De acuerdo al EDS la fase secundaria en TN es  $Nb_2O_5$ . En la figura 58e se muestra que la fase secundaria correspondiente a TY, está compuesta por los elementos B, Ti, O e Y. Acordando con la literatura, en TY la formación de  $Y_3BO_6$  es detectada en la interface de las fases de  $Y_2O_3$ . Esta reacción entre los granos es considerada la causante de promover la densificación.

#### IV.2.2.4 Microscopia de Fuerza Atómica (MFA)

A continuación se presentan los resultados obtenidos por microscopia de Fuerza Atómica para los materiales compuestos sinterizados  $TiB_2-Nb_2O_5$ ,  $TiB_2-Y_2O_3$  y  $TiB_2-ZrO_2$ .

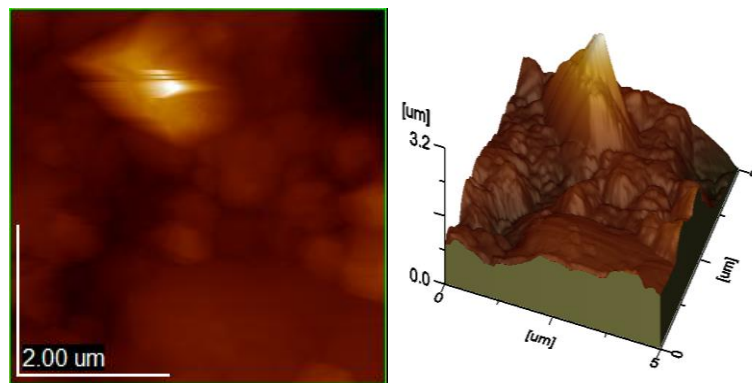
En la figura 59 se muestra el análisis superficial y tridimensional para sistema a base de  $TiB_2-Nb_2O_5$ , claramente aglomerados y una tamaño medio que varía entre 2.15 y 17.9 nm predominantemente y es posible apreciar fronteras de grano.

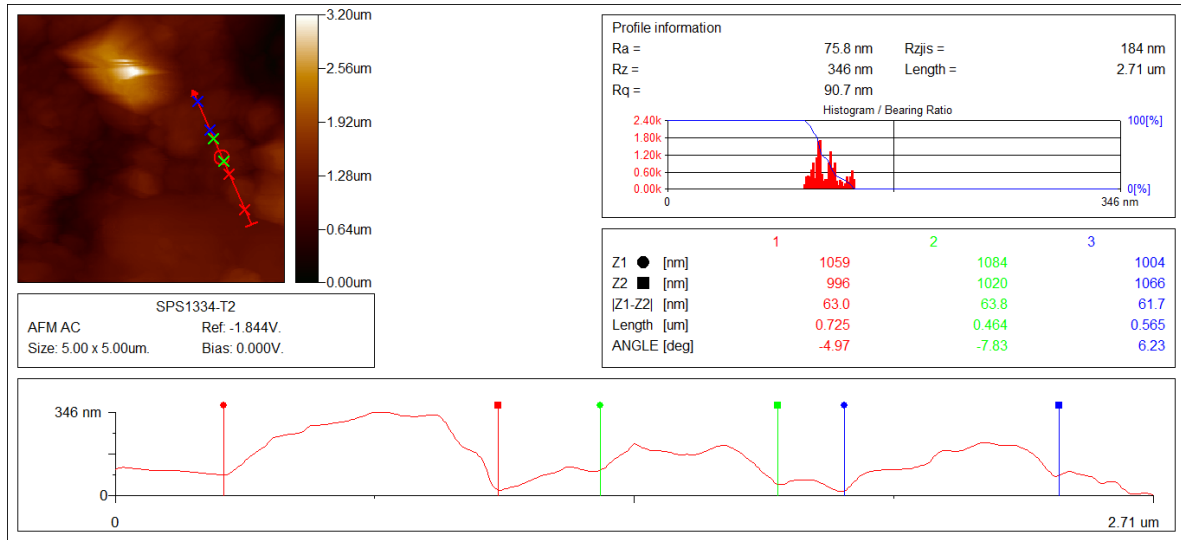




**Figura 59.** Imágenes de MFA del compuesto TN.

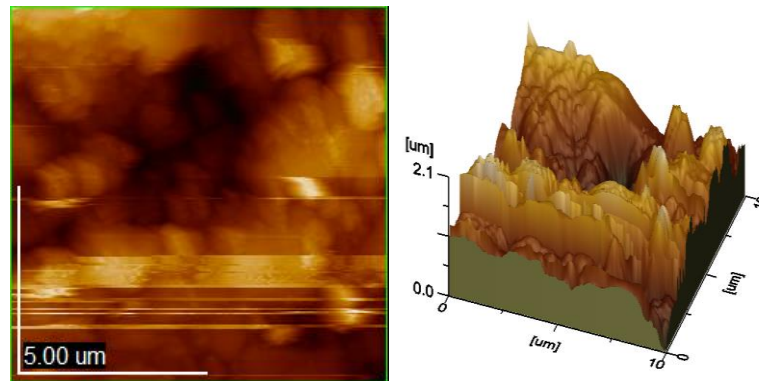
En la figura 60 se presenta el estudio superficial y topográfico tridimensional realizado a sistema de  $\text{TiB}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ . Se puede observar claramente la frontera de grano con tamaños de partículas entre 61.7 y 63.8 nm.

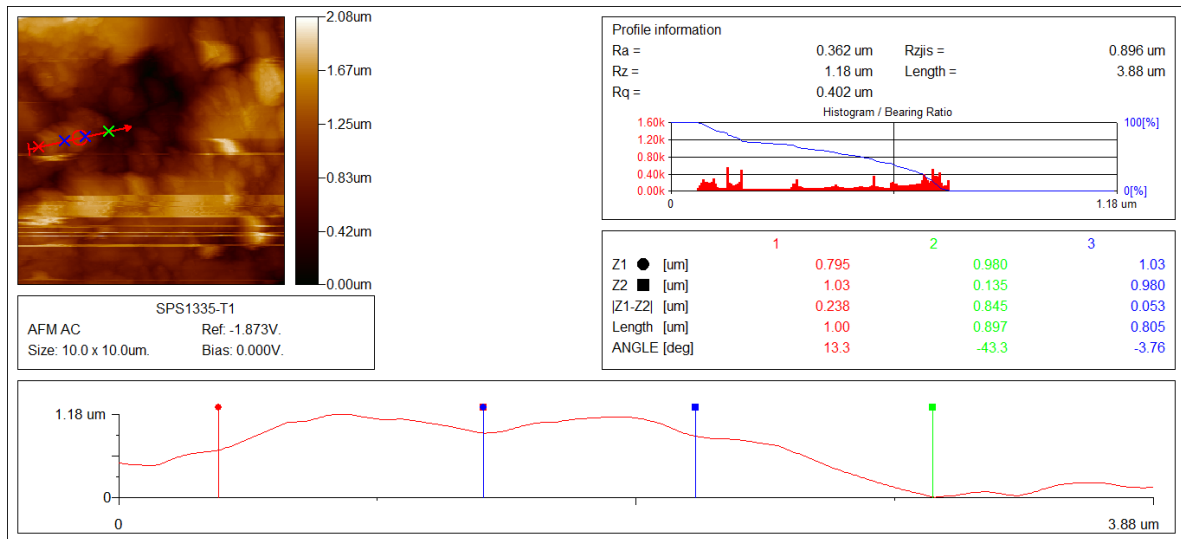




**Figura 60.** Imágenes de MFA del compuesto TY.

En la figura 61 se presenta el análisis realizado al sistema base de  $TiB_2-ZrO_2$ , el estudio superficial y tridimensional, se observan algunos aglomerados de partículas, aunque no fue posible medir el tamaño de partículas, posiblemente debido a la porosidad que presenta la muestra en su superficie.





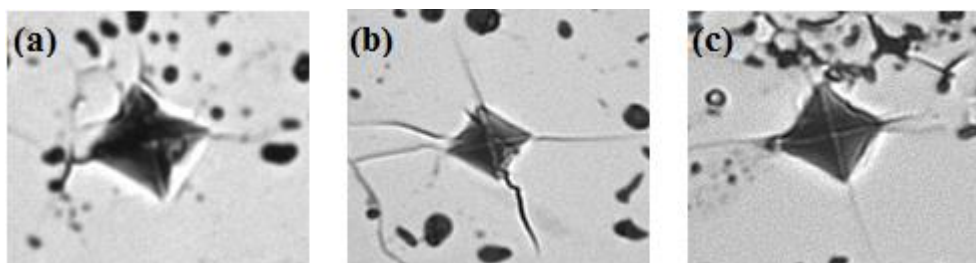
**Figura 61.** Imágenes de MFA del compuesto TZ.

#### IV.2.2.5 Caracterización mecánica

La preparación de las muestras para su caracterización mecánica es de vital importancia debido a que su correcta realización influirá de manera determinante en la precisión de los ensayos que se realizarán, como lo son la dureza Vickers y Tenacidad a la Fractura ( $K_{IC}$ ). Se sigue una metodología similar en todo el desarrollo experimental; los materiales obtenidos, se tratan para eliminar restos de grafito adheridos a la superficie por medio de proceso de devastación, posteriormente se cortan, montan en resina y pulen con suspensión de diamante de 6 a 1  $\mu\text{m}$ .

##### IV.2.2.5.1 Medición de Dureza Vickers ( $H_v$ )

La Dureza Vickers ( $H_v$ ) se determina aplicando una carga de 500 g. durante 15 segundos, en la figura 62 se puede apreciar la superficie del material una vez realizada la indentación.

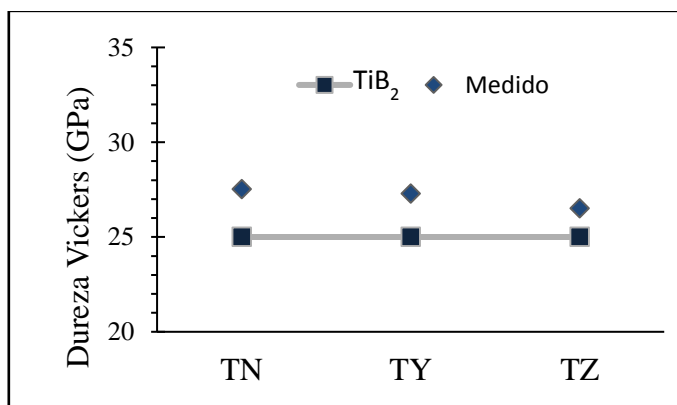


**Figura 62.** Indentación Vickers característica; (a) TN; (b) TY; (c) TZ.

La Dureza Vickers (Hv) de los composites de  $TiB_2$  se comparó con la dureza de  $TiB_2$  monolítico, la cual de acuerdo a la literatura es de 25 GPa. Como se puede apreciar en la tabla 16 y figura 63, la dureza se ve incrementada en un 10 % , 9.1 % y 6.4 % respectivamente en los sistemas  $TiB_2-Nb_2O_5$ ,  $TiB_2-Y_2O_3$  y  $TiB_2-ZrO_2$ .

**Tabla 16.** Dureza Vickers (Hv) de sistemas:  $TiB_2-Nb_2O_5$ ,  $TiB_2-Y_2O_3$  y  $TiB_2-ZrO_2$ .

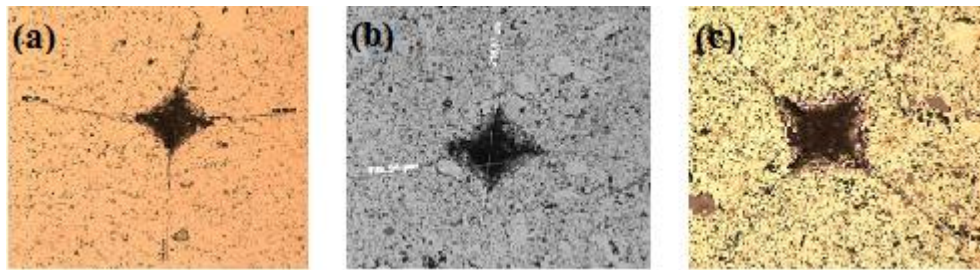
| Compositos      | Hv (GPa)         |
|-----------------|------------------|
| $TiB_2-Nb_2O_5$ | $27.52 \pm 1.75$ |
| $TiB_2-Y_2O_3$  | $27.28 \pm 3.54$ |
| $TiB_2-ZrO_2$   | $26.50 \pm 2.45$ |



**Figura 63.** Grafica comparativa de dureza Vickers de sistemas:  $TiB_2-Nb_2O_5$ ,  $TiB_2-Y_2O_3$  y  $TiB_2-ZrO_2$  y monolito de  $TiB_2$

#### IV.2.2.5.2 Medición de Tenacidad a la Fractura ( $K_{IC}$ )

Para determinar la tenacidad a la fractura de las muestras sinterizadas se realizaron indentaciones sobre la cara pulida de las mismas aplicando una carga de 20 Kg durante 15 segundos. En la figura 64 se muestra una indentación característica para cada muestra, se puede apreciar la huella y fractura respectiva que se origina por la carga aplicada.



**Figura 64.** Huella característica obtenida por indentación: (a) TN; (b) TY; (c) TZ.

La tenacidad a la fractura se calculó con la ecuación de Evans, mostrada en el apartado de experimental. Los resultados se indican en la tabla 17.

**Tabla 17.** Tenacidad a la Fractura ( $K_{IC}$ ) de los materiales compuestos sinterizadas

| Compositos                                       | $K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> ) |
|--|----------------------------------|
| TiB <sub>2</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 5.45 ± 0.15                      |
| TiB <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 5.33 ± 0.22                      |
| TiB <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>               | 5.54 ± 0.31                      |

Los valores de  $K_{IC}$  obtenidos, se compararon con el valor del TiB<sub>2</sub> monolítico, el cual de acuerdo a la literatura tiene un valor de 5.2 MPam<sup>1/2</sup> (figura 65).

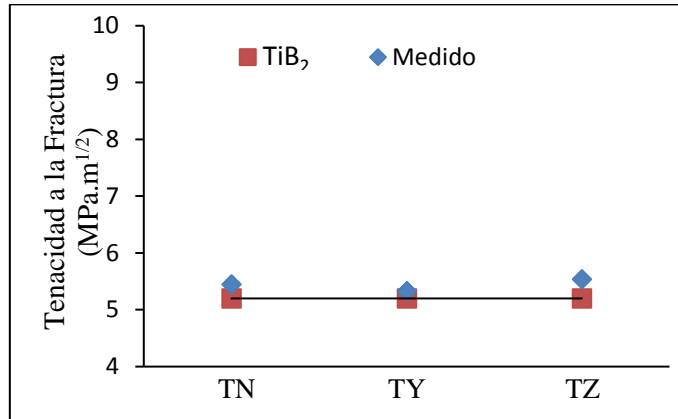


Figura 65. Grafica comparativa de  $K_{IC}$  de  $TiB_2$  monolítico contra los compositos.

### IV.2.3 Sistema AlN-TiB<sub>2</sub>-X (X= Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

#### IV.2.3.1 Determinación de la densidad

Se determinó primeramente la densidad volumétrica de los materiales, midiendo las dimensiones de las muestras sinterizadas (diámetro y espesor) y posteriormente la densidad por el principio de Arquímedes. Si comparamos las densidades alcanzadas en las muestras sinterizadas con la densidad teórica, obtendremos un valor experimental que representa un porcentaje teórico, al cual denominaremos densidad relativa.

##### IV.2.3.1.1 Densidad teórica

Las densidades teóricas de los materiales compuestos a sinterizar, se ofrecen en la tabla 18, fueron calculadas a partir de la composición química de los precursores utilizados con su respectiva densidad que se enlistas:

$$AlN = 3.26 \text{ g/cm}^3$$

$$BN = 2.10 \text{ g/cm}^3$$

$$TiB_2 = 4.52 \text{ g/cm}^3$$

$$Al_{0.9}B_2 = 2.96 \text{ g/cm}^3$$



$NbB_2 = 6.97 \text{ g/cm}^3$

$Y_3Al_5O_{12} = 4.56 \text{ g/cm}^3$

$NbN = 8.24 \text{ g/cm}^3$

$YAlO_3 = 5.35 \text{ g/cm}^3$

$Al_2O_3 = 3.95 \text{ g/cm}^3$

$ZrN = 7.09 \text{ g/cm}^3$

$TiN = 5.40 \text{ g/cm}^3$

Tabla 18. Densidad Teórica de los materiales compuestos diseñados a sinterizar

| Muestras  | Contenido (%P) |                  |                                |                               |                  | Densidad Teórica (g/cm <sup>3</sup> ) |
|---|----------------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|---------------------------------------|
|   | AlN            | TiB <sub>2</sub> | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZrO <sub>2</sub> |                                       |
| AlN-TiB <sub>2</sub> - Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (A4TN)  | 90.48          | 4.76             | 4.76                           | 0                             | 0                | 3.45                                  |
| AlN-TiB <sub>2</sub> - Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (A14TN) | 80.95          | 14.29            | 4.76                           | 0                             | 0                | 3.59                                  |
| AlN-TiB <sub>2</sub> - Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (A23TN) | 71.43          | 23.81            | 4.76                           | 0                             | 0                | 3.50                                  |
| AlN-TiB <sub>2</sub> - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A4TY)   | 90.48          | 4.76             | 0                              | 4.76                          | 0                | 3.50                                  |
| AlN-TiB <sub>2</sub> - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A14TY)  | 80.95          | 14.29            | 0                              | 4.76                          | 0                | 3.43                                  |
| AlN-TiB <sub>2</sub> - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A23TY)  | 71.43          | 23.81            | 0                              | 4.76                          | 0                | 3.62                                  |
| AlN-TiB <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub> (A4TZ)                | 90.48          | 4.76             | 0                              | 0                             | 4.76             | 3.39                                  |
| AlN-TiB <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub> (A14TZ)               | 80.95          | 14.29            | 0                              | 0                             | 4.76             | 3.41                                  |
| AlN-TiB <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub> (A23TZ)               | 71.43          | 23.81            | 0                              | 0                             | 4.76             | 3.58                                  |

#### IV.2.3.1.2 Densidad aparente

Como se puede observar en las tablas 19 y 20 las muestras AlN-TiB<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 14.29 %p de TiB<sub>2</sub> sinterizada a 1850 °C (A14TY-18), AlN-TiB<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 23.81 %p de TiB<sub>2</sub> sinterizada a 1950 °C (A23TY-19), AlN-TiB<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> con 14.29%p de TiB<sub>2</sub> sinterizada a 1850 °C (A14TZ-18) y AlN-TiB<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> con 23.81 %p de TiB<sub>2</sub> sinterizada a 1850 °C (A23TZ-18), presentan diferente tratamiento, fueron las primeras en sinterizarse y debido a que se obtuvo una densidad relativa no deseada, se optó por cambiar las condiciones de sinterizado, modificándose la temperatura y la presión. La densidad volumétrica nos da una aproximación



a la densidad real del material, debido a las imperfecciones que pueden presentar las muestras como vacancias, dislocaciones o inclusiones. Los resultados de densidad volumétrica se muestran en la tabla 19, se obtuvieron diámetros ( $\emptyset$ ) entre 20.18 a 20.24 mm y un espesor (e) entre 6.72 a 8.91 mm.

Durante el desarrollo experimental por aplicando SPS, y siguiendo la misma metodología que los sistemas binarios tratados en secciones anteriores. Se llevó a cabo una serie de condiciones de Temperatura/Presión/Tiempo, llegando a cada sistema a lograr las condiciones consideradas ideales para la presente propuesta de sinterización, lográndose obtener dos Tratamientos Térmicos de 1850 °C en el sistema AlN-TiB<sub>2</sub>- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 1950 °C para los sistemas; AlN-TiB<sub>2</sub>- Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y AlN-TiB<sub>2</sub>- ZrO<sub>2</sub>. La Presión y Tiempo 1950 ° se estableció en 60 MPa y 10 min., respectivamente.

En la Tabla 19 se ofrece la serie de valores de Densidad volumétrica obtenidos en la serie de materiales compuestos sinterizados con diámetros ( $\emptyset$ ) dentro de intervalo de 20.18 a 20.24 mm y espesor (e) entre 6.72 a 8.91 mm. El primer bloque presenta resultados en donde se varía; Temperatura de 1850 ° y 1950 °C y Presión de 40 y 60 MPa. La Densidad Volumétrica da una aproximación a la Densidad Real del material, debido a las imperfecciones que pueden presentar las muestras como vacancias, dislocaciones o inclusiones. En el caso particular de este bloque, se observan valores de % de Densidad entre 95.9 y 97.1, notándose un incremento a medida que el material compuesto tiene mayor cantidad de AlN, por lo cual se procede a reajustar Temperatura y Presión a fin de realizar un análisis comparativo, permitiendo obtener los valores que se aprecian en el bloque dos de la Tabla 19, en donde se observa un incremento en el % de Densidad a medida que aumenta la cantidad de AlN. El sistema AlN-TiB<sub>2</sub>- Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> va de 97.2 a 99.4 % conforme aumenta de 71.43 a 90.48 %P de AlN. Similar efecto se presenta el sistema AlN-TiB<sub>2</sub>- ZrO<sub>2</sub>, de 94.8 a



97.6 % su densificación. La variante se presenta en el sistema de AlN-TiB<sub>2</sub>- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en donde se aplica como temperatura 1850 °C, y efecto de incremento en % de Densidad de 96.1 a 97.6 %.

**Tabla 19.** Densidad Volumétrica de los materiales compuestos sinterizados

| Muestra  | Tratamiento |         |         | Dimensiones (mm) |      | W <sub>S</sub> (g) | V (cm <sup>3</sup> ) | ρ <sub>Bulk</sub> (g/cm <sup>3</sup> ) | ρ <sub>Rel</sub> (%) |
|----------|-------------|---------|---------|------------------|------|--------------------|----------------------|--|----------------------|
|          | T (°C)      | t (min) | P (MPa) | Ø                | e    |                    |                      |  |                      |
| A14TY-18 | 1850        | 10      | 40      | 20.19            | 7.11 | 7.79               | 2.28                 | 3.42                                   | 97.1                 |
| A23TY-19 | 1950        | 10      | 60      | 20.23            | 6.72 | 7.43               | 2.16                 | 3.44                                   | 94.5                 |
| A14TZ-18 | 1850        | 10      | 40      | 20.19            | 7.25 | 8.00               | 2.32                 | 3.45                                   | 96.6                 |
| A23TZ-18 | 1850        | 10      | 40      | 20.19            | 7.08 | 8.02               | 2.27                 | 3.54                                   | 95.9                 |
| A4TN     | 1950        | 10      | 60      | 20.23            | 7.32 | 7.89               | 2.35                 | 3.36                                   | 99.4                 |
| A14TN    | 1950        | 10      | 60      | 20.24            | 7.15 | 7.91               | 2.30                 | 3.44                                   | 98.2                 |
| A23TN    | 1950        | 10      | 60      | 20.22            | 6.94 | 7.85               | 2.23                 | 3.52                                   | 97.2                 |
| A4TY     | 1850        | 10      | 60      | 20.23            | 7.10 | 7.57               | 2.28                 | 3.32                                   | 97.6                 |
| A14TY    | 1850        | 10      | 60      | 20.21            | 8.90 | 9.74               | 2.86                 | 3.41                                   | 96.8                 |
| A23TY    | 1850        | 10      | 60      | 20.24            | 6.86 | 7.72               | 2.21                 | 3.50                                   | 96.1                 |
| A4TZ     | 1950        | 10      | 60      | 20.19            | 7.27 | 7.83               | 2.33                 | 3.37                                   | 97.6                 |
| A14TZ    | 1950        | 10      | 60      | 20.18            | 8.91 | 9.78               | 2.85                 | 3.43                                   | 96.0                 |
| A23TZ    | 1950        | 10      | 60      | 20.22            | 8.65 | 9.71               | 2.78                 | 3.50                                   | 94.8                 |

La densidad aparente medida por Principio de Arquímedes (Tabla 20) en los compositos estudiados, los mejores casos de densificación fueron aquellas con más contenido de AlN, para el mejor caso con 99.1% la muestra A4TN, siendo el Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> el que más promueve la densificación. En el caso de los sistemas con ZrO<sub>2</sub> se puede explicar los resultados de una densificación baja tomando en consideración que la Zirconia es un material polimórfico.

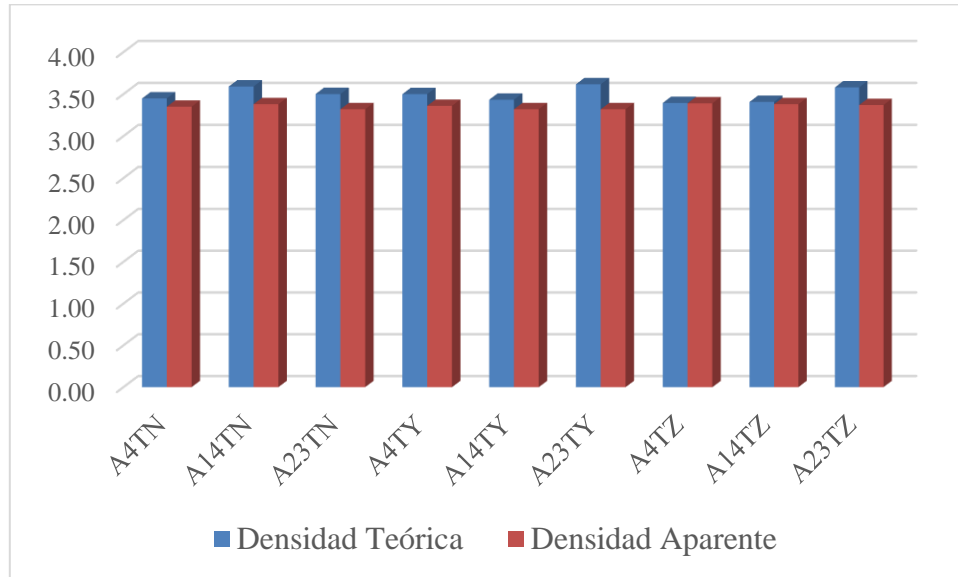


**Tabla 20.** Densidad Aparente de los materiales compuestos sinterizados

| Muestra  | Tratamiento |            |            | Peso (g)       |                | $\Delta W$<br>(g) | $\rho_{\text{Aparente}}$<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | $\rho_{\text{Rel}}$<br>(%) |
|----------|-------------|------------|------------|----------------|----------------|-------------------|--|----------------------------|
|          | T<br>(°C)   | t<br>(min) | P<br>(MPa) | W <sub>S</sub> | W <sub>H</sub> |                   |  |                            |
| A14TY-18 | 1850        | 10         | 40         | 7.79           | 5.40           | 2.39              | 3.26   | 92.6                       |
| A23TY-19 | 1950        | 10         | 60         | 7.30           | 5.21           | 2.09              | 3.49   | 95.8                       |
| A14TZ-18 | 1850        | 10         | 40         | 8.00           | 5.54           | 2.47              | 3.24   | 90.7                       |
| A23TZ-18 | 1850        | 10         | 40         | 8.02           | 5.65           | 2.36              | 3.39   | 91.8                       |
| A4TN     | 1950        | 10         | 60         | 7.81           | 5.48           | 2.33              | 3.35   | 97.1                       |
| A14TN    | 1950        | 10         | 60         | 7.84           | 5.53           | 2.32              | 3.38   | 94.1                       |
| A23TN    | 1950        | 10         | 60         | 7.81           | 5.46           | 2.35              | 3.32   | 94.9                       |
| A4TY     | 1850        | 10         | 60         | 7.49           | 5.27           | 2.22              | 3.36   | 96.1                       |
| A14TY    | 1850        | 10         | 60         | 9.68           | 6.77           | 2.91              | 3.32   | 96.7                       |
| A23TY    | 1850        | 10         | 60         | 7.67           | 5.37           | 2.30              | 3.32   | 91.9                       |
| A4TZ     | 1950        | 10         | 60         | 7.72           | 5.45           | 2.27              | 3.39   | 99.5                       |
| A14TZ    | 1950        | 10         | 60         | 9.70           | 6.83           | 2.87              | 3.38   | 99.1                       |
| A23TZ    | 1950        | 10         | 60         | 9.63           | 6.78           | 2.85              | 3.37   | 94.2                       |

Los resultados de densidad de los materiales después de haber modificado el tratamiento (A14TZ-18, A23TZ-18 y A14TY-18), mostraron una mejoría en el porcentaje de densificación en A14TZ, A23TZ y A14TY, caso contrario en A23TY donde a mayor temperatura de sinterización se obtuvo un mejor resultado de densificación (A23TY-19).

Tal como se registra en la Figura 66, los materiales compuestos con un alto contenido de AlN presentan densidades cercanas a la teórica, de igual forma se puede apreciar que conforme aumenta el contenido de TiB<sub>2</sub> la densidad aparente disminuye respecto a la real.

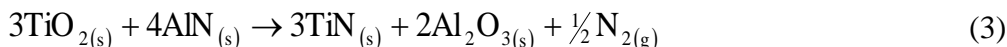
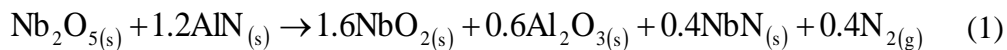


**Figura 66.** Grafica comparativa de las densidades teóricas y aparentes de los sistemas:  $\text{AlN-TiB}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN-TiB}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  y  $\text{AlN-TiB}_2\text{-ZrO}_2$

#### IV.2.3.2 Difracción de rayos X

El análisis mineralógico de la serie de Compositos sinterizados, se puede apreciar primeramente que el sistema  $\text{AlN-TiB}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  las fases predominantes o mayoritarias para todos los compositos fueron  $\text{AlN}$  y  $\text{TiB}_2$ , y conforme la composición del sistema, la presencia de fases secundarias; Diboruro de Niobio ( $\text{NbB}_2$ ), Nitruro de Niobio ( $\text{NbN}$ , sólo en A4TN), Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Nitruro de Boro hexagonal ( $\text{hBN}$ ), diboruro de Aluminio ( $\text{AlB}_2$ ) y Nitruro de Titanio ( $\text{TiN}$ ).

Las reacciones que se consideran para la producción de  $\text{NbB}_2$ ,  $\text{NbN}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiN}$  en el sistema de materiales son en base a las obtenidas por referencias de sistemas que invocan ambos compuestos de  $\text{AlN}$  y  $\text{TiB}_2$  como precursores:





K. Sairam et al.<sup>118</sup> obtuvieron NbB<sub>2</sub> por SPS a 1900 °C obteniendo un 97.7 % de densificación. Con la síntesis de NbB<sub>2</sub> (2) con estructura cristalina hexagonal en el proceso de sinterización, pueden explicarse las altas densidades en las muestras con Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

La presencia de hBN y TiN, se atribuye a la reacción de N<sub>2</sub> gas de las reacciones 1 y 3 con TiB<sub>2</sub>:



La presencia de AlB<sub>2</sub> y TiN, se atribuye a la reacción:

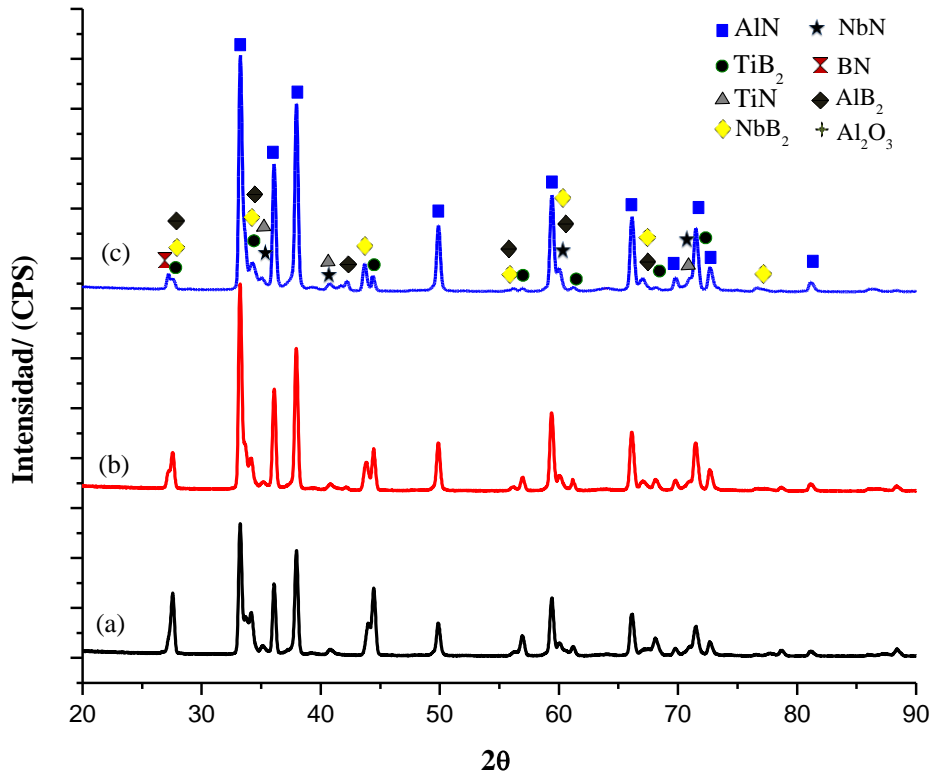


En la reacción (5) inicialmente al Diboruro de Aluminio se le asignó la fórmula como AlB<sub>2</sub>, posteriormente, se comprobó que la Densidad del monocristal es de 2.955 g/cm<sup>3</sup>, que corresponde a Al<sub>0.9</sub>B<sub>2</sub>, no a AlB<sub>2</sub>, que tiene una Densidad Teórica de 3.17 g/cm<sup>3</sup>.<sup>119</sup> En la Figura 67 se ofrece la serie de difractogramas que permiten identificar las fases antes mencionadas.

---

<sup>118</sup> K. Sairam, J.K. Sonber, T.S.R.Ch. Murthy, C. Subramanian, R.K. Fotedar and R.C. Hubli, "Reaction Spark Plasma Sintering of Niobium Diboride," *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **43** 259-262 (2014).

<sup>119</sup> M.L. Whittaker and R.A. Cutler, "Effect of Synthesis Atmosphere, Wetting, and Compaction on the Purity of AlB<sub>2</sub>," *Journal of Solid State Chemistry*, **201** 93-100 (2013).

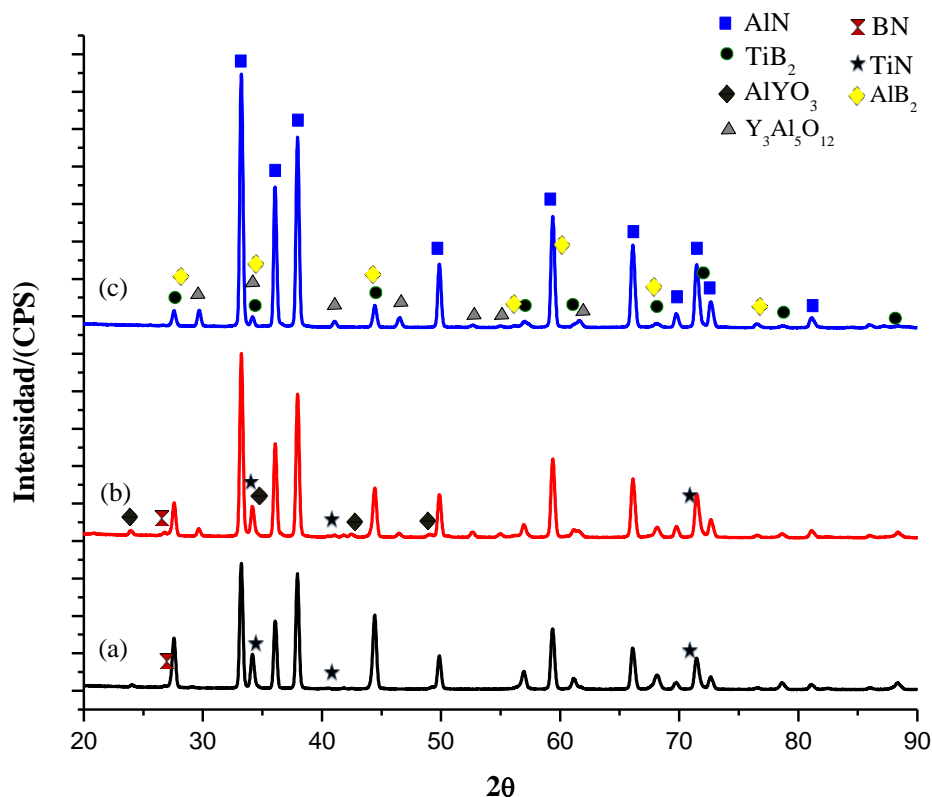


**Figura 67.** Patrón de difracción de Compositos AlN-TiB<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: (a) A23TN; (b) A14TN; (c) A4TN.

En la Figura 68 se muestra la serie de patrones XRD para los Compositos AlN-TiB<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se genera predominantemente dos fases; AlN y TiB<sub>2</sub> y como fases secundarias se identificó Al<sub>0,9</sub>B<sub>2</sub> en todos los materiales, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) en A4TY y A14TY, AlYO<sub>3</sub> (YAP) en A14TY y A23TY, y además TiN y BN fueron encontrados en las muestras A14TY y A23TY. No se encontraron picos de TiN y BN en las muestra A4TY.

La existencia de TiN y BN en las muestras A14TY y A23TY puede relacionarse con la presencia de TiO<sub>2</sub> en la capa superficial de las partículas de TiB<sub>2</sub>, el cual reaccionó con el AlN en el proceso de sinterización de acuerdo a la reacción (3), el N<sub>2</sub> gas generado reaccionó con el TiB<sub>2</sub> de acuerdo a la reacción (4). Tan solo una cantidad limitada de TiN y BN se

forma en el proceso de sinterización bajo argón gas ya que solo una cantidad limitada de  $\text{TiO}_2$  está disponible.<sup>120</sup>



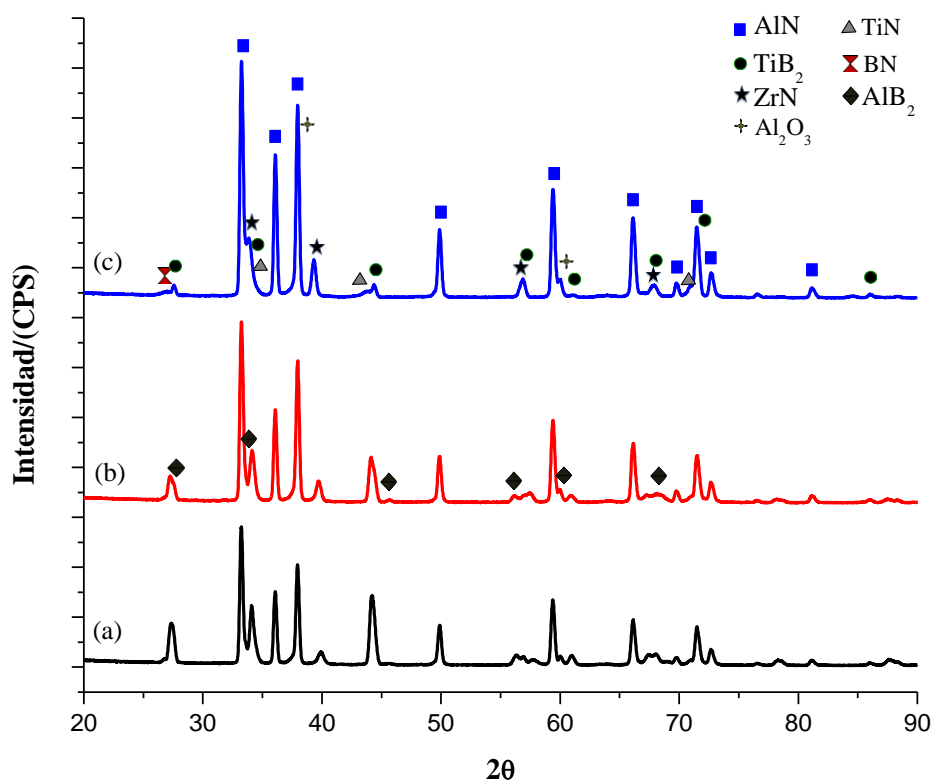
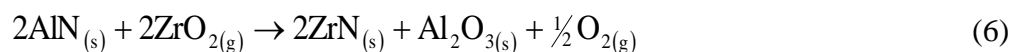
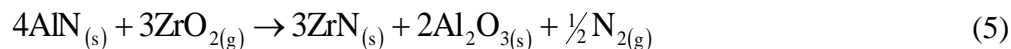
**Figura 68.** Patrón de difracción de Compositos AlN-TiB<sub>2</sub>- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (a) A23TY; (b) A14TY; (c) A4TY.

Finalmente, en lo que respecta a análisis mineralógico, la Figura 69 presenta el patrón XRD para los materiales compuestos del sistema AlN-TiB<sub>2</sub>- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El análisis XRD muestra que AlN y TiB<sub>2</sub> son las fases mayoritarias para todos los compositos. Como fases secundarias se identificó Nitruro de Zirconio (ZrN), Alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Nitruro de Boro (BN) y Nitruro

<sup>120</sup> G-f. Xu, Y. Carmel, T. Olorunyolemi, I. K. Lloyd and O. C. Wilson, Jr., "Microwave Sintering and Properties of AlN/TiB<sub>2</sub> Composites," *J. Mater. Res.*, **18** [1] 66-76 (2003).

de Titanio (TiN). Diboruro de Aluminio (AlB<sub>2</sub>) fue identificado son en las muestras A23TY y A14TY.

La presencia de ZrN, se atribuye a la siguiente reacción:<sup>121</sup>

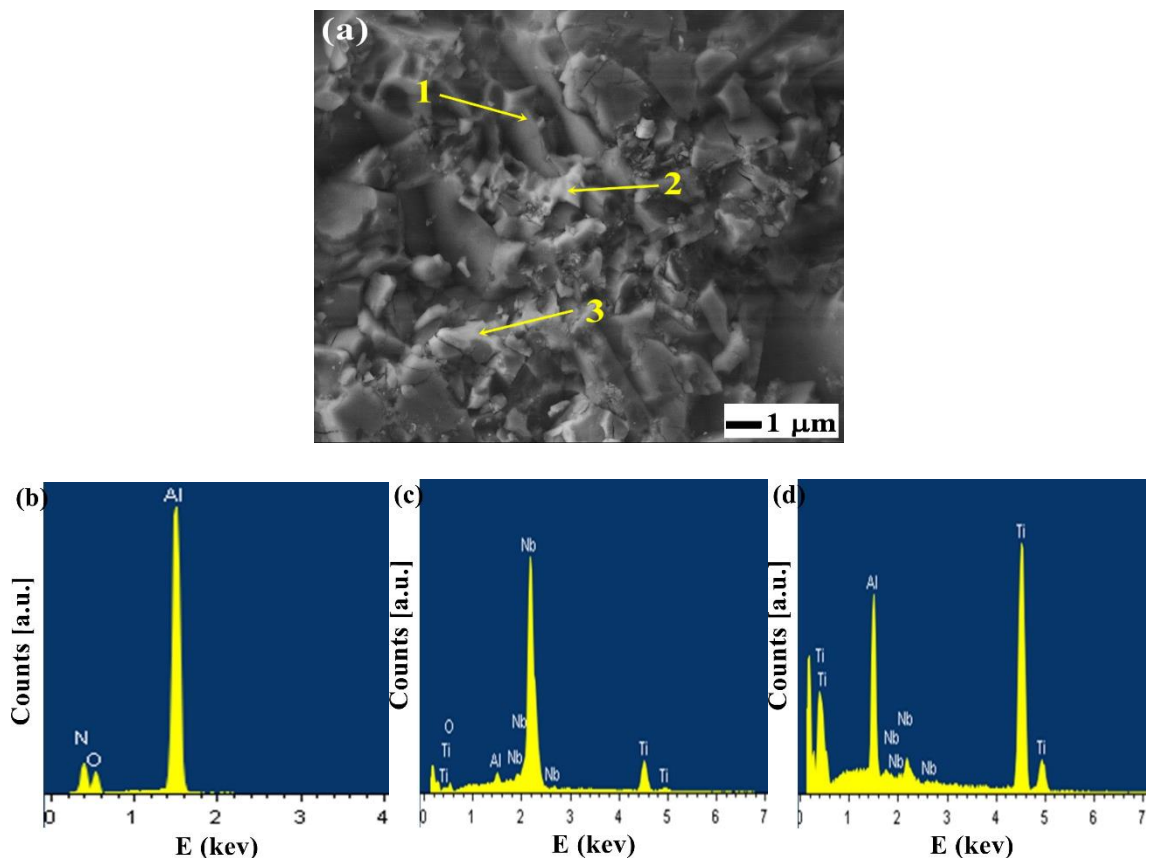


**Figura 69.** Patrón de difracción de Compositos AlN-TiB<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>: (a) A23TZ; (b) A14TZ; (c) A4TZ.

<sup>121</sup> Toy and E. Savrun, "Novel Composites in the Aluminum Nitride-Zirconia and Hafnia Systems," *Journal of the European Ceramic Society*, **18** 23-29 (1998).

#### IV.2.3.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

A continuación se muestran las imágenes MEB de superficie pulida y el patrón de Difracción de Electrones (EDS) de la fase principal (AlN) y fases secundarias de las muestras sinterizadas. En todas las muestras el análisis realizado sobre las zonas 1 indican la presencia de Aluminio, Nitrógeno y Oxígeno, es decir AlN.

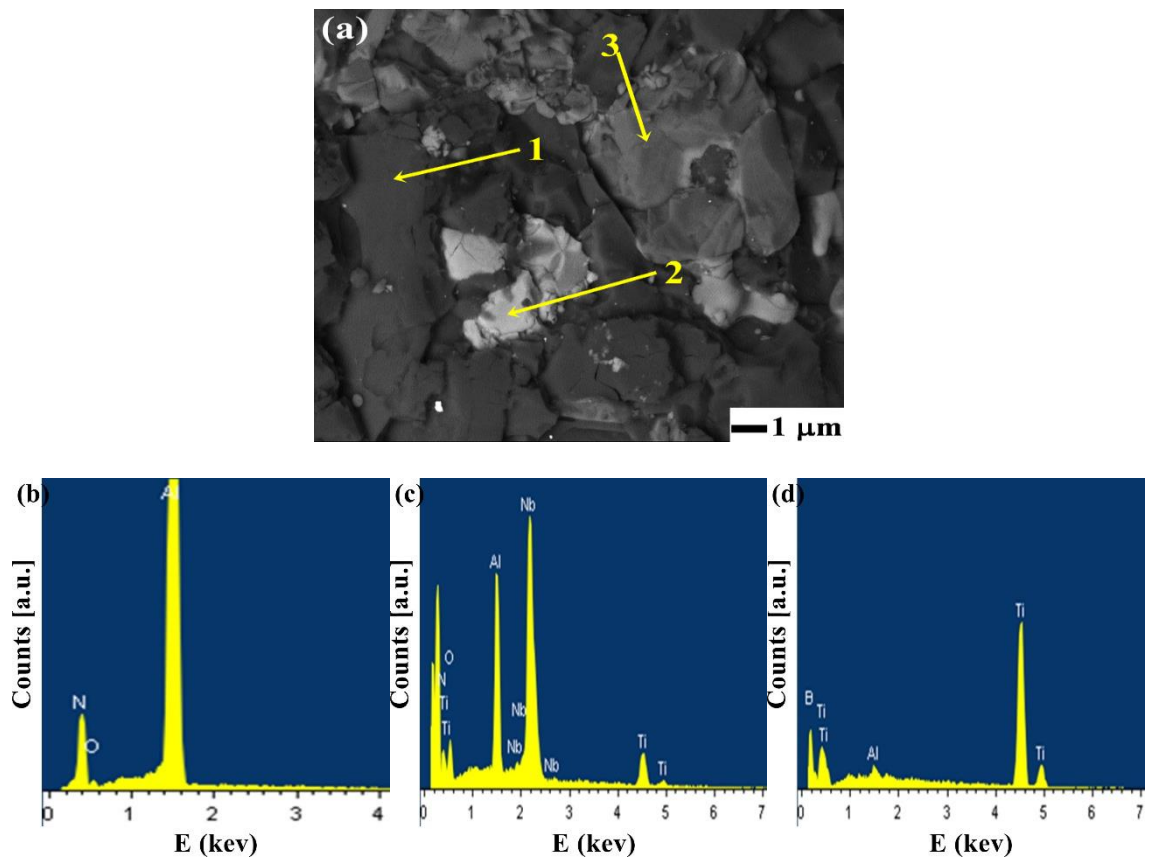


**Figura 70.** Imagen MEB de superficie de Compositos AlN-TiB<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Patrones-EDS de la fase secundaria: (b) análisis del area 1; (c) análisis del area 2; (d) análisis del area 3.

En la figura 70 se presenta la muestra A23TN sinterizada a 1950 °C. El análisis realizado sobre la matriz (zona 1) reveló la presencia de Aluminio, Nitrogeno y Oxígeno, lo que indica la presencia de AlN, como se puede apreciar en el espectro EDS (Figura 70b). El

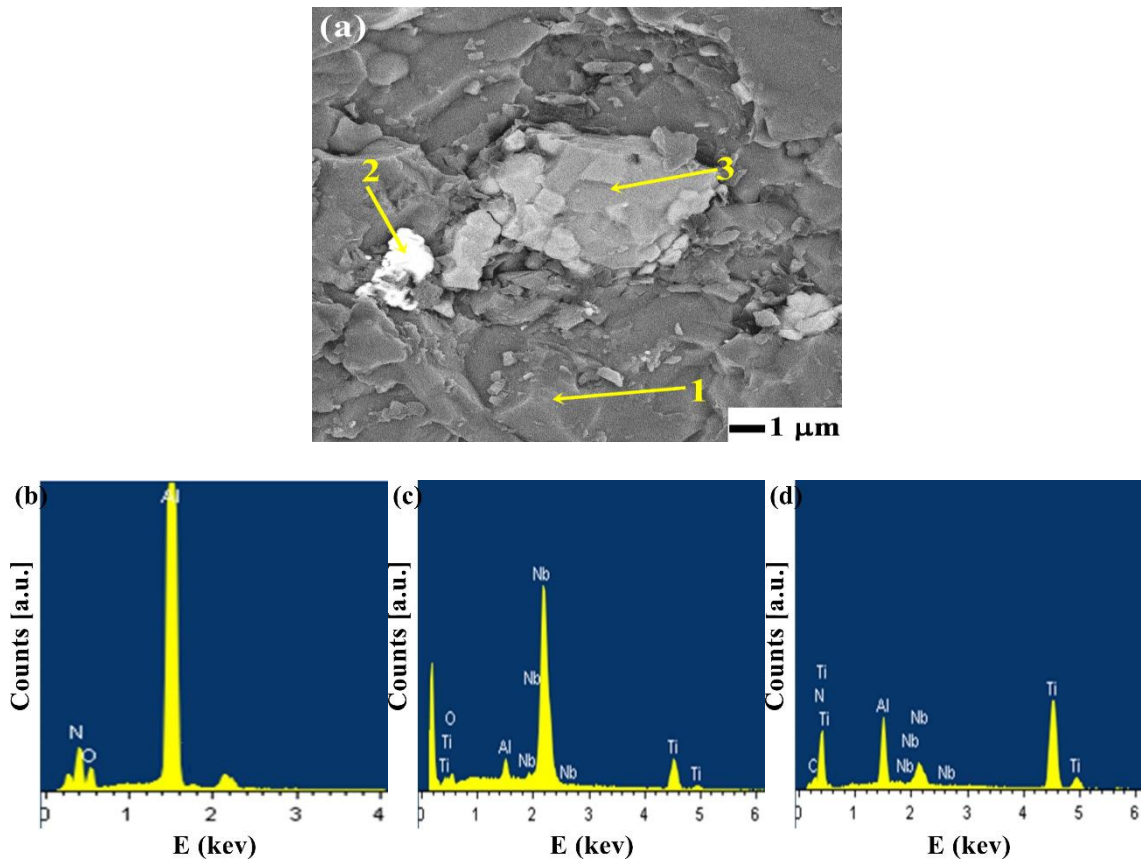
análisis puntual practicado sobre el area clara (zona 2), reveló la presencia de una zona con presecencia de Niobio (Figura 70c), ademas de Titanio, Aluminio y Oxígeno. Finalmente el análisis por EDS, en zona 3, revela la existencia de Titanio y Aluminio (Figura 70d).

La figura 71 se presenta la muestra A14TN sinterizada a 1950 °C. El analisis sobre la zona 2 (blanca) reveló presencia de Niobio, Aluminio, Nitrógeno, Oxígeno y poco Titanio (Figura 71c). La zona 3 ( Figura 71d) reveló contener Titanio y Boro se puede considerar  $TiB_2$ .



**Figura 71.** Imagen MEB de superficie DE Compositos AIN-TiB<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Patrones-EDS de la fase secundaria: (b) analisis del area 1; (c) analisis del area 2; (d) analisis del area 3.

En la Figura 72 se presenta la muestra A4TN sinterizada a 1950 °C. El análisis sobre la zona 2 (blanca) es una zona con Niobio (Figura 72c). la zona 3 (Figura 72d) indica la presencia de Titanio, Aluminio, Nitrogeno y baja intensidad de Niobio.

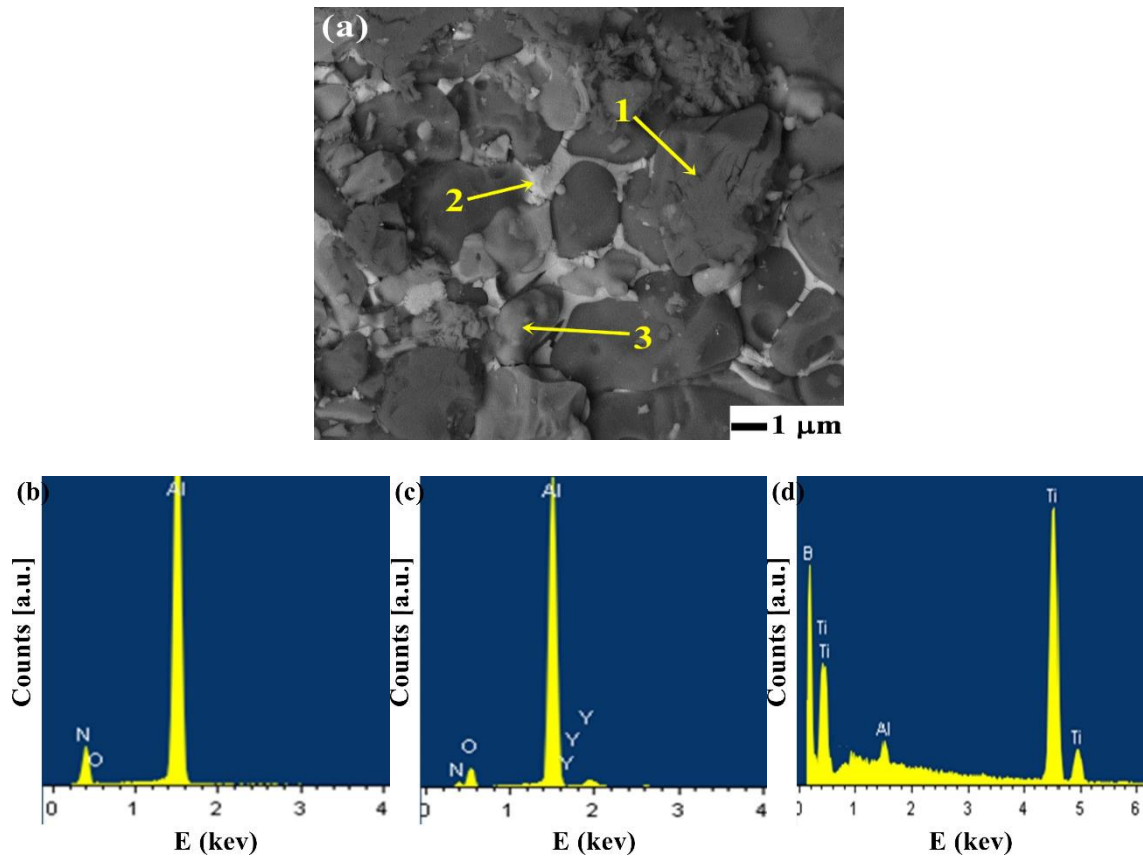


**Figura 72.** Imagen MEB de superficie de Compositos  $\text{AlN-TiB}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . Patrones-EDS de la fase secundaria: (b) análisis del area 1; (c) análisis del area 2; (d) análisis del area 3.

Un aspecto interesante se evidencia en las figuras 70 a 72 es la poca o nula difusión del aditivo de sinterización ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Además se puede apreciar en estas imágenes que a menor cantidad de  $\text{TiB}_2$  los granos tienden a crecer, como es el caso de la figura 72a,

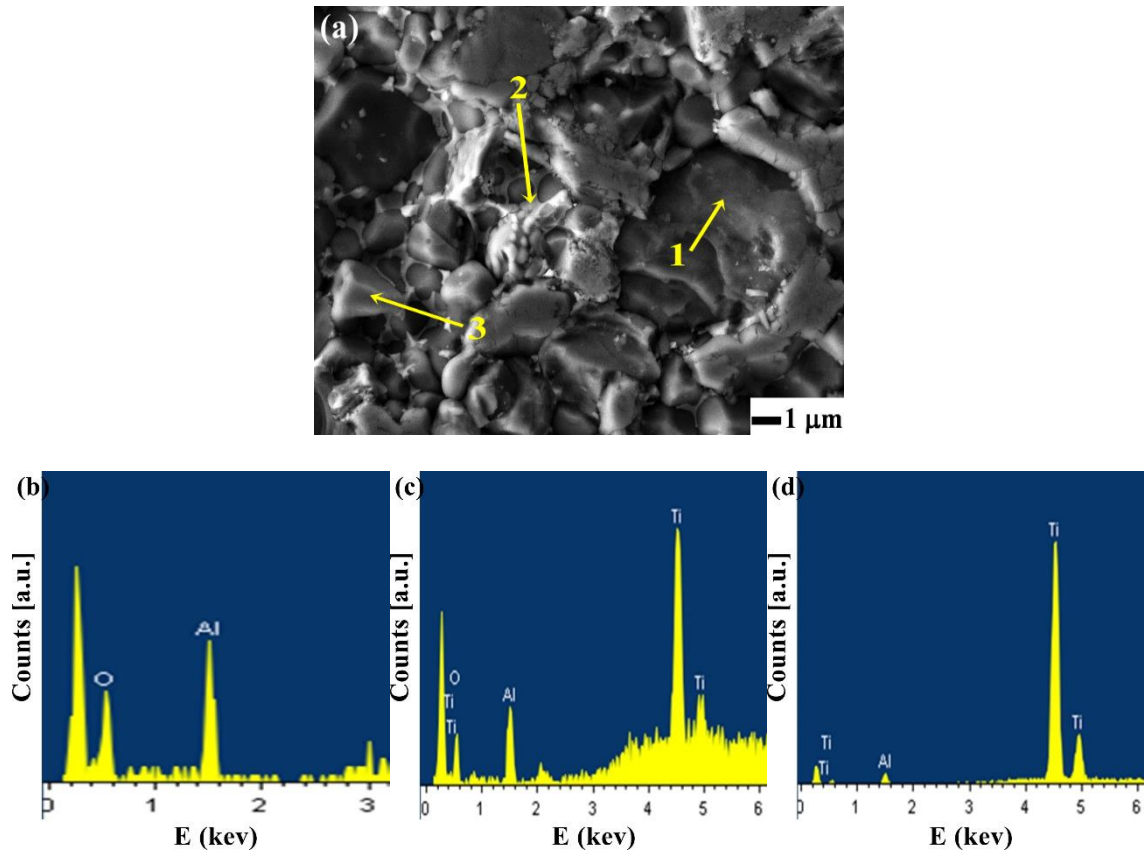
En la figura 73 se presenta la muestra A23TY sinterizada a 1850 °C. El análisis realizado en la zona 2 reveló la presencia de Ytrio, Aluminio y Oxígeno, correspondiente a

la fase líquida (eutectico) formada durante el proceso de sinterización. La zona 3 con identificación de Titanio y Boro, correspondiente a  $TiB_2$ . Y la zona 1 corresponde a  $AlN$ , de acuerdo a la presencia de Aluminio y nitrógeno.



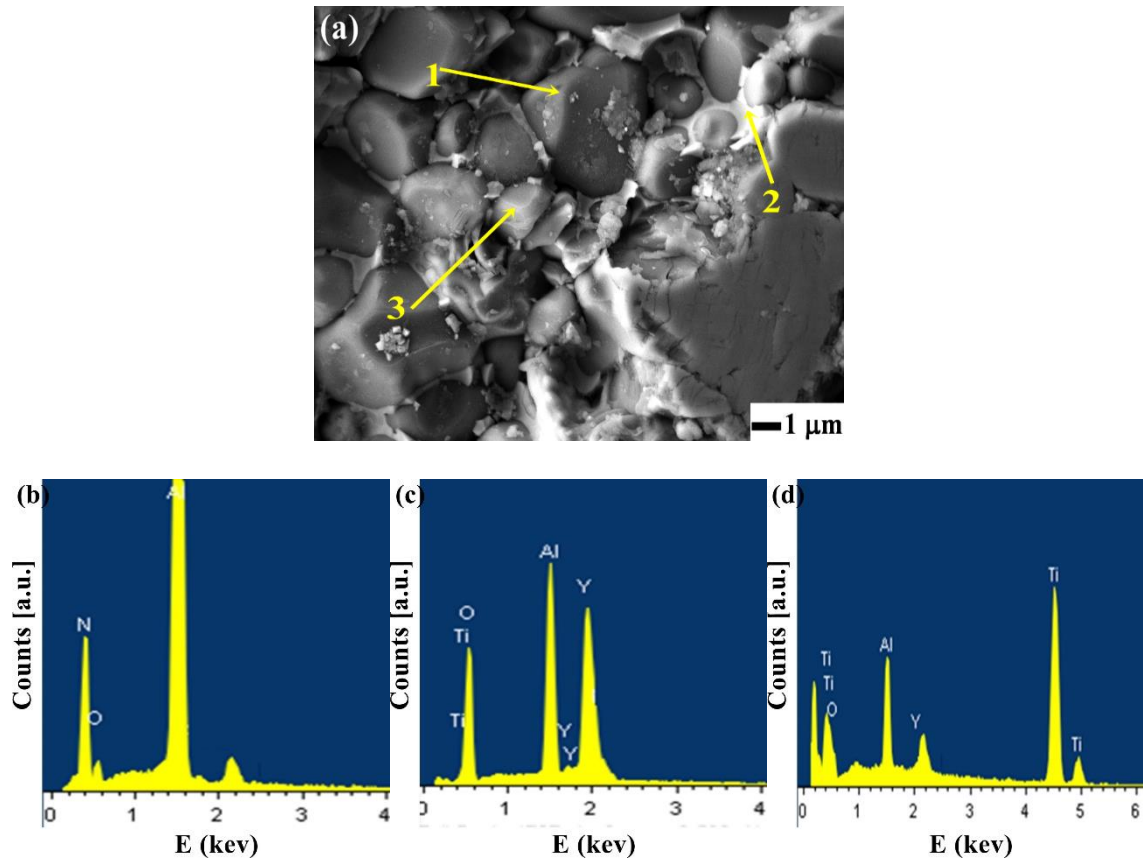
**Figura 73.** Imagen MEB de superficie de Compositos  $AlN-TiB_2-Y_2O_3$ . Patrones-EDS de la fase secundaria: (b) análisis del area 1; (c) análisis del area 2; (d) análisis del area 3.

En la figura 74 se presenta la muestra A14TY sinterizada a  $1850\text{ }^\circ\text{C}$ . El análisis sobre la zona 2 reveló Titanio, probablemente a la formación de  $TiN$  durante la sinterización, además del eutéctico formado por Itrio, Aluminio y Oxígeno. El análisis sobre la zona 3 reveló una fuerte presencia de Titanio no identificando Boro, se considera la existencia de titanio fundido y localizado aisladamente.



**Figura 74.** Imagen MEB de superficie de Compositos AlN-TiB<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Patrones-EDS de la fase secundaria: (b) analisis del area 1; (c) analisis del area 2; (d) analisis del area 3.

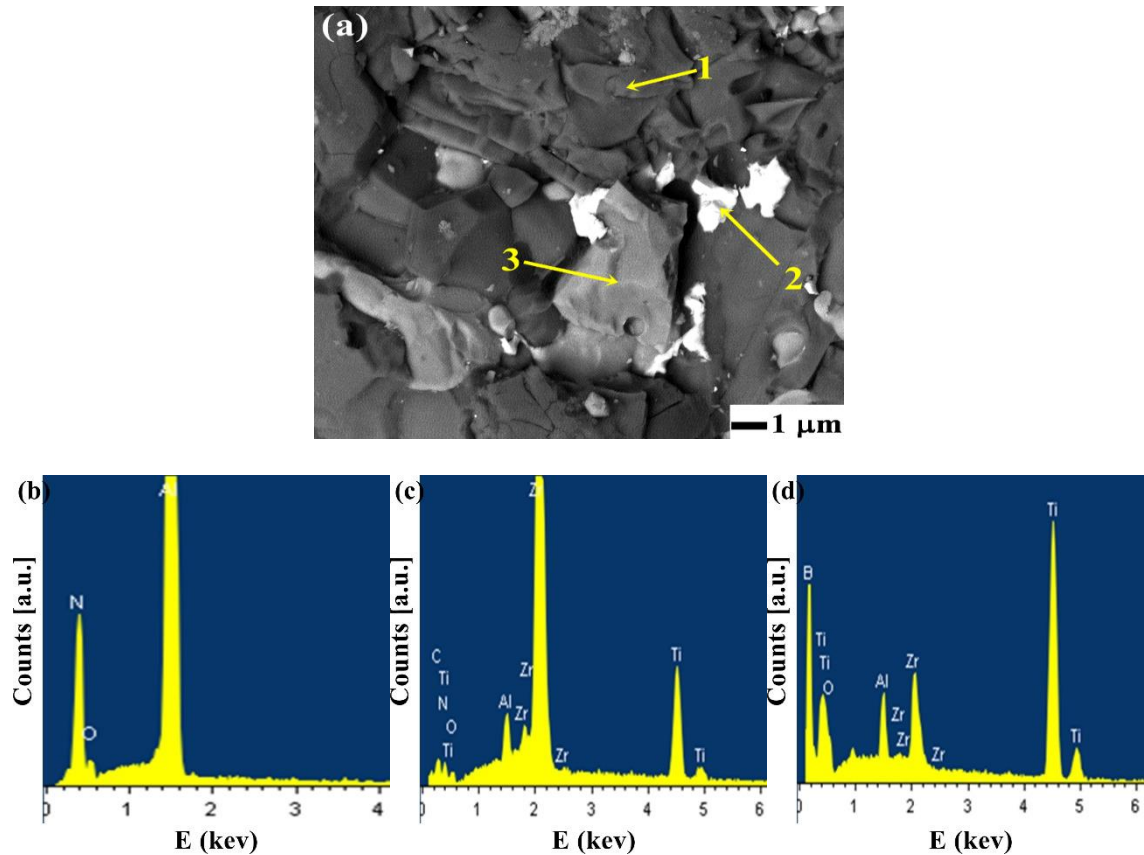
En la figura 75 se presenta la muestra A4TY sinterizada a 1850 °C. La zona blanca (2) indica la formacion del deutectico formado durante la sinterizacion, reveló la presencia de Aluminio, Itrio y Oxígeno (figura 75b). La zona 3 (figura 75d) reveló la presencia de Titanio, correspondiente al TiB<sub>2</sub>.



**Figura 75.** Imagen MEB de superficie de Compositos AlN-TiB<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Patrones-EDS de la fase secundaria: (b) analisis del area 1; (c) analisis del area 2; (d) analisis del area 3.

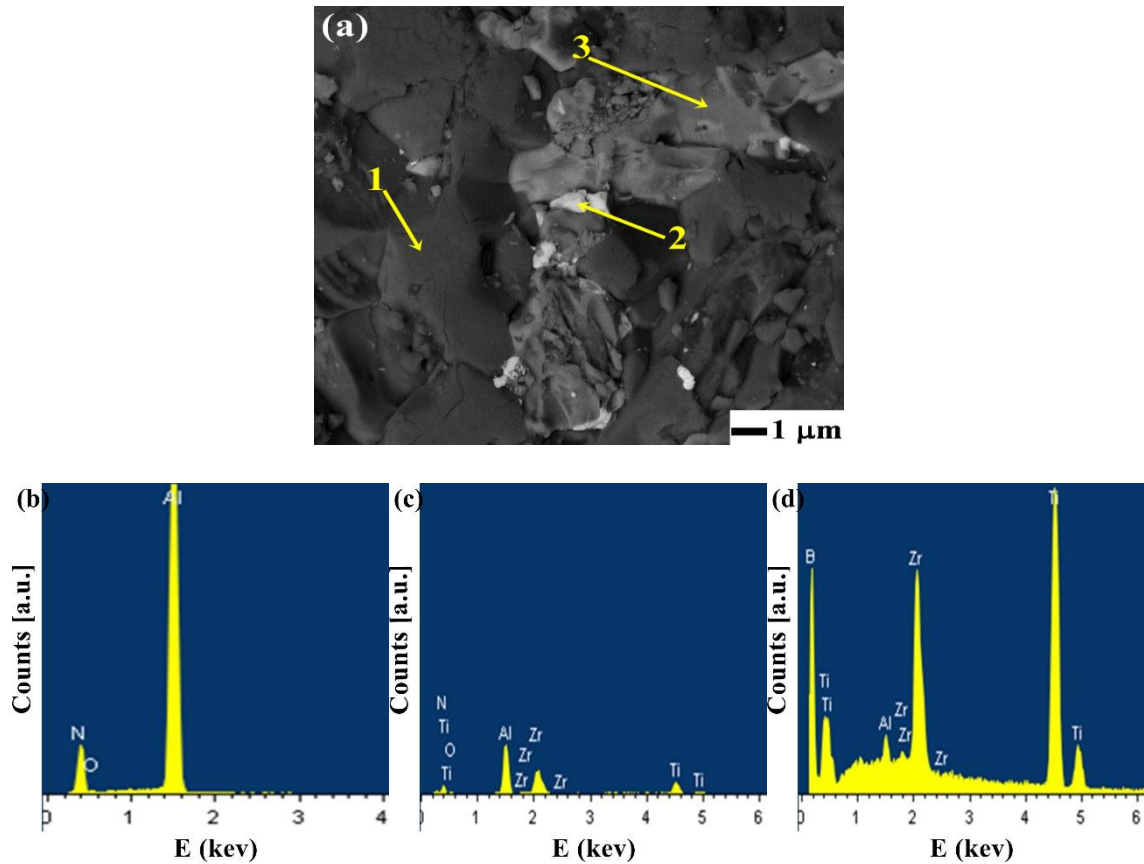
Tal y como se puede observar en las figuras 73 a 75, la presencia de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como aditivo de sinterización se difunde entre las partículas, lo cual es bueno si se desean materiales altamente densos, lo interesante es hacer notar que los resultados de densificación no son muy altos comparados con otros óxidos utilizados como aditivos, esto quizá se debe a que el crecimiento de grano está controlado por la difusión por borde de grano.

En la figura 76 se presenta la muestra A23TZ sinterizada a 1950 °C. el análisis sobre la zona blanca (2), reveló ser muy rica en Circonio, Nitrogeno y Titanio. El análisis sobre la zona 3, reveló la presencia de Titanio y Boro, correspondiente a TiB<sub>2</sub>.



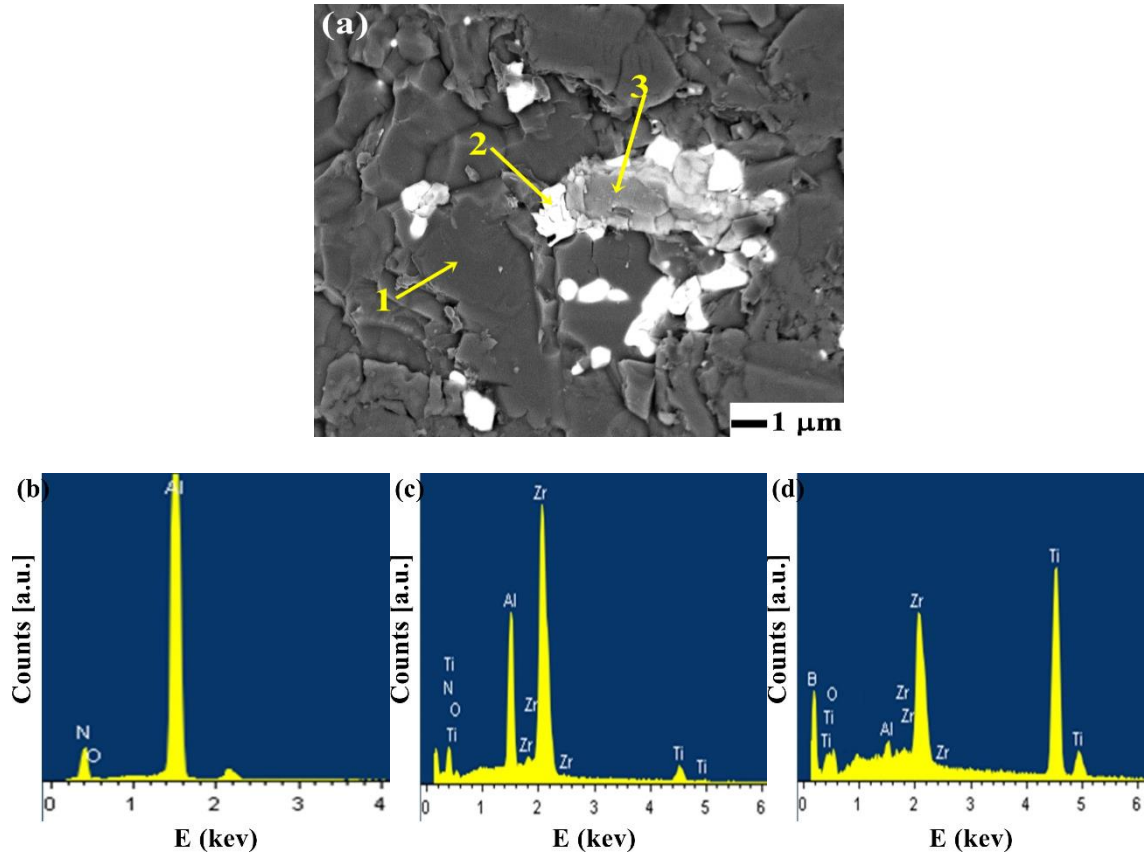
**Figura 76.** Imagen MEB de superficie de Compositos AlN-TiB<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Patrones-EDS de la fase secundaria: (b) analisis del area 1; (c) analisis del area 2; (d) analisis del area 3.

En la figura 77 se presenta la muestra A14TZ sinterizada a 1950 °C. En la imagen 77a se observan tres zonas, la fase oscura (matriz) formada por Aluminio, Nitrogeno y Oxigeno, correspondiente a AlN (figura 77b), la zona blanca (figura 77a) formada por Circonio, Nitrogeno, Aluminio principalmente, correspondiente a ZrN (figura 77c). La zona gris (figura 77a) formada en mayor proporcion por Titanio y Boro (figura 77d), que corresponde a TiB<sub>2</sub>.



**Figura 77.** Imagen MEB de superficie de Compositos AlN-TiB<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Patrones-EDS de la fase secundaria: (b) analisis del area 1; (c) analisis del area 2; (d) analisis del area 3.

En la figura 78 se presenta la muestra A4TZ sinterizada a 1950 °C. La zona 2 (blanca) es rica en Circonio y Aluminio principalmente (figura 78c), con poca cantidad de Nitrogeno, correspondiente a ZrN. La zona 3 (figura 78a) reveló contener Titanio, Boro y Circonio (figura 78d), correspondiente a TiB<sub>2</sub>, la presencia de Circonio se puede deber a su cercanía con una fuente en Circonio (zona 2).



**Figura 78.** Imagen MEB de superficie DE Compositos AlN-TiB<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Patrones-EDS de la fase secundaria: (b) analisis del area 1; (c) analisis del area 2; (d) analisis del area 3.

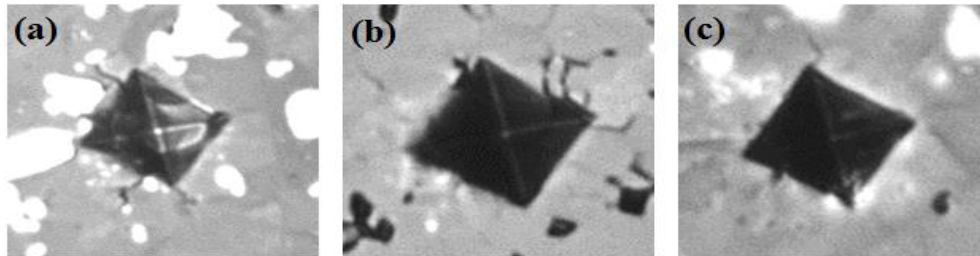
#### IV.2.3.4 Caracterización mecánica

La preparación de las muestras para su caracterización mecánica fue similar a la aplicada en sistemas binarios; los materiales obtenidos, se tratan para eliminar restos de grafito adheridos a la superficie por medio de proceso de devastación, posteriormente se cortan, montan en resina y pulen con suspensión de diamante de 6 a 1  $\mu\text{m}$ .

##### IV.2.3.4.1 Medición de dureza Vickers

Se midió la Dureza Vickers (Hv) aplicando una carga de 200 g durante 15 segundos.

En la figura 79 se muestran las indentaciones características de algunas muestras y en la Tabla 21 se muestran los resultados obtenidos.



**Figura 79.** Indentación Vickers característica para las muestras: (a) A4TN; (b) A4TY; (c) A4TZ

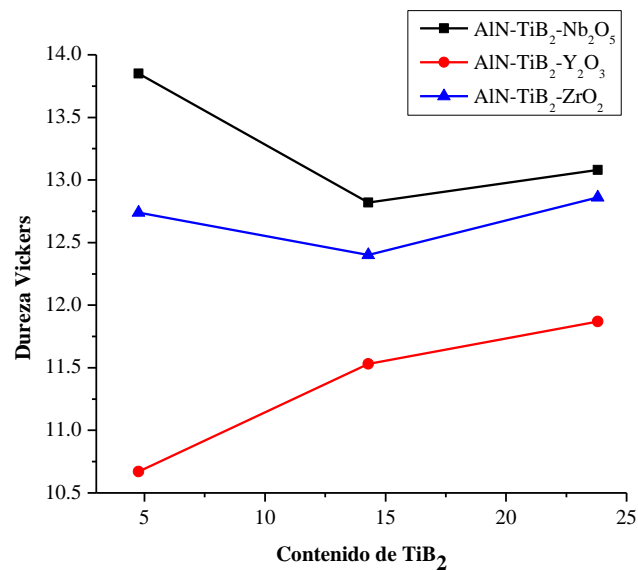
Los valores de Dureza Vicker de los composites de sistemas; AlN-TiB<sub>2</sub>- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN-TiB<sub>2</sub>- Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y AlN-TiB<sub>2</sub>- ZrO<sub>2</sub>, se aprecia un incremento respecto al valor de dureza del AlN que corresponde a 10.6 GPa. Como se muestra en la Tabla 21, notándose un aumento mayor en los sistemas que contiene Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como aditivo de sinterización.

**Tabla 21.** Hv de Compositos; AlN-TiB<sub>2</sub>- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN-TiB<sub>2</sub>- Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y AlN-TiB<sub>2</sub>- ZrO<sub>2</sub>

| Muestras  | Hv (GPa)   |
|---|------------|
| AlN-TiB <sub>2</sub> - Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (A4TN)  | 13.85±0.44 |
| AlN-TiB <sub>2</sub> - Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (A14TN) | 12.82±0.46 |
| AlN-TiB <sub>2</sub> - Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (A23TN) | 13.08±0.40 |
| AlN-TiB <sub>2</sub> - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A4TY)   | 10.67±0.22 |
| AlN-TiB <sub>2</sub> - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A14TY)  | 11.53±0.43 |
| AlN-TiB <sub>2</sub> - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A23TY)  | 11.87±0.40 |
| AlN-TiB <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub> (A4TZ)                | 12.74±0.33 |
| AlN-TiB <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub> (A14TZ)               | 12.40±0.34 |
| AlN-TiB <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub> (A23TZ)               | 12.86±0.28 |



La figura 80 muestra gráficamente el comportamiento de Dureza Vickers en los Compositos en función del contenido de  $\text{TiB}_2$ . Para los compositos con  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se puede observar que se presentan los más altos resultados de dureza. También se puede observar que conforme aumenta la cantidad de  $\text{TiB}_2$  disminuye la dureza en los compositos con  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3$  puede deberse al alto carácter covalente del  $\text{TiB}_2$  y su dificultad para sinterizarse, incrementando la porosidad y el crecimiento de los granos, lo que reduce la densidad. En el composito con  $\text{ZrO}_2$  se observa que conforme aumenta la cantidad de  $\text{TiB}_2$  también aumenta la dureza.



**Figura 80.** Hv de Compositos;  $\text{AlN-TiB}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN-TiB}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  y  $\text{AlN-TiB}_2\text{-ZrO}_2$  respecto al contenido de  $\text{TiB}_2$ .



## V. CONCLUSIONES

Se obtuvieron una serie de materiales a base de AlN, TiB<sub>2</sub> y AlN-TiB<sub>2</sub>, se les adicionó Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub>, con la finalidad de ayudar a la densificación y mejorar sus propiedades mecánicas.

Además de estimar su densidad, dureza y tenacidad a la fractura, los composites fueron analizados por difracción de rayos-X (DRX), microscopia electrónica de barrido (SEM) para determinar su microestructura y microscopia de fuerza atómica (AFM) para determinar su topografía y tamaño de partículas.

Composites densos de AlN y TiB<sub>2</sub> con Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub> fueron satisfactoriamente obtenidos por SPS. La sinterización a 1800 °C bajo una presión de 40 MPa en nitrógeno para los composites de AlN fueron satisfactoriamente obtenidos. A una temperatura de 1950 °C bajo una presión de 50 MPa en argón fue usada para sinterizar los composites de TiB<sub>2</sub>. El análisis XRD de los composites de AlN en el proceso de sinterización mostró que Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> fue formado en la muestra AN, YAP fue producido en la muestra AY y ZrO en la muestra AZ. El análisis XRD de los composites de TiB<sub>2</sub> mostró solo TiB<sub>2</sub> como fase. La dureza Vickers incrementó con la cantidad de óxido agregado, exhibiendo una dureza entre 11 y 14 GPa para los composites de AlN y entre 26 y 28 GPa para los composites de TiB<sub>2</sub>. Los valores de dureza y tenacidad a la fractura son más altos que los reportados en la literatura.

Se obtuvieron buenos resultados de densificación de los composites a base de AlN-TiB<sub>2</sub> con Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub>. El Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mostró los mejores resultados de densificación.

La calidad y acondicionamiento de los polvos de partida usados en este trabajo son factores importantes que influyen el grado de densificación final. Además son muy importantes el ciclo térmico y presión usados en la densificación de los composites.