

*Evolución de la distribución de tamaño de grano del circón durante la sinterización isoterma de composites circón-vidrio*



UNIVERSITAT  
JAUME • I

BENÍTEZ ROCA, SIGRID

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

MÁSTER EN CIENCIA, TECNOLOGÍA Y APLICACIÓN DE LOS MATERIALES  
CERÁMICOS - 2018/2019

UNIVERSIDAD JAUME I DE CASTELLÓN



**Anexo 1**  
**Declaración del visto bueno del director/a**

D/D<sup>a</sup>.....Profesor.....del            área  
de..... del Departamento de ..... de la Universitat Jaume I  
de Castellón.

DECLARA QUE:  
El presente Trabajo Final de Máster titulado “.....  
.....” ha sido realizado por  
D/D<sup>a</sup> ..... con DNI....., bajo mi dirección  
en el Departamento de ..... de la Universitat Jaume I de Castellón, y  
constituye su Trabajo Final de Máster en el Máster Oficial Universitario English  
Language for International Trade.

Y para que así conste, en cumplimiento de la normativa vigente, doy el visto  
bueno a la versión que aquí se deposita en el Departamento de  
..... de la Universitat Jaume I de Castellón,  
a.....de..... de 20.....

El Director/La Directora



## **AGRADECIMIENTOS**

El trabajo realizado en estas páginas contiene mucho valor para mí. Las palabras son pocas para agradecer la oportunidad de finalizar el último paso de este máster, por el cual, me trasladé de mis orígenes, Barcelona, a Castellón de la Plana.

El esfuerzo, la dedicación, el entusiasmo y la ilusión que han movido mis pasos durante este tiempo se los dedico a las personas que han sabido entenderme y comprenderme y han elaborado la paciencia que comporta la sabiduría. En especial a mi tutor Dr. José Luís Amorós Álvaro, por su amplio conocimiento en el ámbito de las cerámicas y sus canciones que han aclimatado un buen ambiente de trabajo. A Encarna Blasco Roca y Silvia Arrufat Arandes, las cuales han formado este equipo tan bonito, por su amabilidad, profesionalidad y resolución de mis dudas durante todo el proceso.

A todos los profesores de este máster en Ciencia, Tecnología y Aplicaciones de los Materiales Cerámicos por sus conocimientos, por sus clases tan productivas y enriquecedoras que me han aportado un gran amplio abanico de posibilidades.

Finalmente, doy las gracias a mi hermana Társila, a mi madre y a todas mis amistades que me han apoyado en este viaje y traslado a otra comunidad autónoma para conseguir otro de mis sueños.



## ÍNDICE

	<u>Pág.</u>
<b>1. Resumen</b>	<b>3</b>
<b>2. Introducción</b>	<b>5</b>
2.1. Microestructura	6
2.2. Distribución del tamaño de grano	7
2.3. Etapas de la sinterización	9
2.3.1. Etapa I: Redistribución de la fase líquida y reordenamiento partículas sólidas	10
2.3.2. Etapa II: Densificación y acomodación de la forma de grano por solución-precipitación	11
2.3.2.1. Coalescencia	12
2.3.2.2. Ángulo diédrico	13
2.3.3. Etapa III: Porosidad residual y eliminación final de los poros	14
2.4. Crecimiento de grano	15
<b>3. Objetivo del trabajo</b>	<b>17</b>
<b>4. Material y metodología experimental</b>	<b>19</b>
4.1. Material	19
4.1.1. Frita	19
4.1.2. Circón micronizado	20
4.1.2.1. Silicato de circonio ( $ZrO_2 \cdot SiO_2$ )	21
4.1.3. Determinación granulométrica del material resultante	22
4.2. Metodología experimental	23
4.2.1. Preparación muestras	23
4.2.1.1. Conformado de las probetas	23
4.2.1.2. Tratamiento térmico	24

	<b><u>Pág.</u></b>
4.2.2. Microscopio electrónico de barrido (MEB)	24
4.2.3. Olympus Stream Basic (ST)	25
4.2.3.1. Tratamiento de las muestras	25
4.2.3.2. Procesamiento de los datos	36
<b>5. Resultados y discusión</b>	<b>39</b>
5.1. Caracterización microestructural	39
5.1.1. Evolución microestructura con el tratamiento térmico	50
5.1.2. Evolución de los parámetros microestructurales	51
5.2. Distribución Raleigh y Weibull	52
5.2.1. Distribución de Weibull	52
5.2.1.1. Evolución de los parámetros de Weibull	52
5.2.1.2. Evolución de las DTG's normalizados	53
5.2.1.3. Evolución de las DTG's en forma diferencial	54
5.2.2. Distribución de Rayleigh	55
5.2.2.1. Evolución de los parámetros de Rayleigh	56
5.2.3. Comparación de las distribuciones Weibull y Rayleigh	57
5.3. Mecanismo del crecimiento de grano	58
<b>6. Conclusiones</b>	<b>61</b>
<b>7. Bibliografía</b>	<b>63</b>



## 1. RESUMEN

A partir de una tesis realizada en el ITC sobre el mecanismo y la cinética de la sinterización de compactos de vidrio y composites vidrio-circón, se comprobó que la sinterización de composites de alto contenido en circón se producía por un mecanismo de solución-reprecipitación, que implica un crecimiento del tamaño de grano.

Este trabajo se centra en estudiar la evolución que sigue la distribución del tamaño de grano del circón, DTG, en estos composites de circón micronizado ( $1\mu\text{m}$ ) y frita de borosilicato con una relación  $\phi=0,525$  vol. circón/vol. circón-vidrio. Se realizaron la cocción de 7 probetas con tiempos de permanencia de 5, 20, 80, 320, 600, 900 y 1500min a  $1200^{\circ}\text{C}$ , en aquellos casos en los que la sinterización se produce por un mecanismo de solución-reprecipitación.

En primer lugar, se estableció un procedimiento para la determinación de la distribución del tamaño de grano del composite a partir de la caracterización de las probetas. Se realizaron 10 fotografías con el microscopio electrónico de barrido (MEB) con la señal de electrones retrodispersados, y según el tamaño medio de las partículas de circón se seleccionaron tres tipos de aumentos:  $\times 20000$  para  $t=5$  y  $20$  min;  $\times 15000$  para  $t=80, 320, 600$  y  $900$  min y  $\times 12000$  para  $t=1500$ min. Se realizó un tratamiento de las micrografías con un software de análisis de imagen (Olympus Stream Basic (ST)) para el conteo y la medición del tamaño de grano e individualización de granos en el que se obtiene el círculo equivalente (2D) que requiere de la transformación 3D (esfera equivalente) y permite obtener la DTG's ( $n^{\circ}$  de partículas por pantalla, fracción de área ocupada por granos (Ag), fracción acumulada  $F(G)$ ,  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ ,  $n^{\circ}$  granos/superficie (N), etc.).

Segundo, se ajustan las curvas de DTG's a con los modelos de frecuencia Weibull ( $M=\text{variable}$ ) y Rayleigh ( $M=2$ ) y se obtienen el tamaño medio de grano ( $G_M$ ) y la uniformidad ( $M$ ). Se representan la evolución de la DTG's y los parámetros en ambos modelos determinando que, con el aumento del tiempo de permanencia, crece el grano, se eliminan los granos más pequeños, aumentan poco los granos más grandes, aumenta el tamaño medio de grano ( $G_M$ ) y disminuye el número de partículas por superficie ( $C$ ). Se compara la efectividad de estas distribuciones, estableciendo que Weibull presenta un ajuste mejor para determinar la DTG's a partir de la varianza ( $S^2$ ).

Tercero, se establece el mecanismo teórico de crecimiento de grano a partir de la comprobación de que se produce por el mecanismo de Ostwald ripening controlado por la difusión según Streitenberger. Analizando el tamaño medio de grano ( $G_M$ ) en función del tiempo, se determina que a partir de los 20min de tiempo de permanencia se cumple el modelo y analizando la concentración de

las partículas (C), se determina que, a partir de los 80min, el modelo se ajusta adecuadamente.

## **2. INTRODUCCIÓN**

La elaboración de los productos cerámicos se inicia a partir de la molienda, mezcla de polvos finos de origen natural o sintético y el conformado obteniendo unos cuerpos verdes (en crudo), los cuales se tratan térmicamente.

En la cocción, paralelamente a las reacciones quimicofísicas que en ellas se desarrollan dando lugar a la formación de nuevas fases cristalinas y vítreas, se obtiene una serie de cambios microestructurales debido a que las partículas compactadas se calientan en un rango de temperaturas y se unen por sinterización. A medida que se aproximan a la temperatura de fusión más se acelera este proceso.

La sinterización es el proceso de tratamiento térmico, con o sin aplicación de presión externa mediante el cual un sistema de partículas individuales o un cuerpo poroso modifican algunas de sus propiedades en el sentido de evolucionar hacia un estado de máxima compactación (porosidad nula) (Navarro & Amóros, 1985). Los cambios microestructurales dotan a las piezas propiedades físicas y mecánicas necesarias mediante la unión química de las partículas para formar un único cuerpo (Rodríguez, 2010). Las variables que caracterizan la microestructura son el tamaño de la partícula, la porosidad, el tamaño del poro y la distribución de estos que varían durante el tiempo de sinterización y la temperatura.

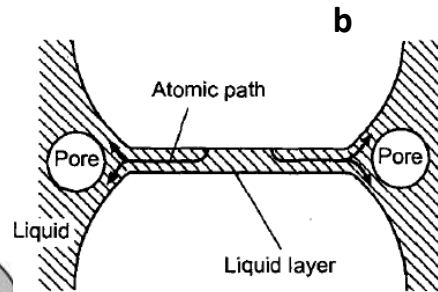
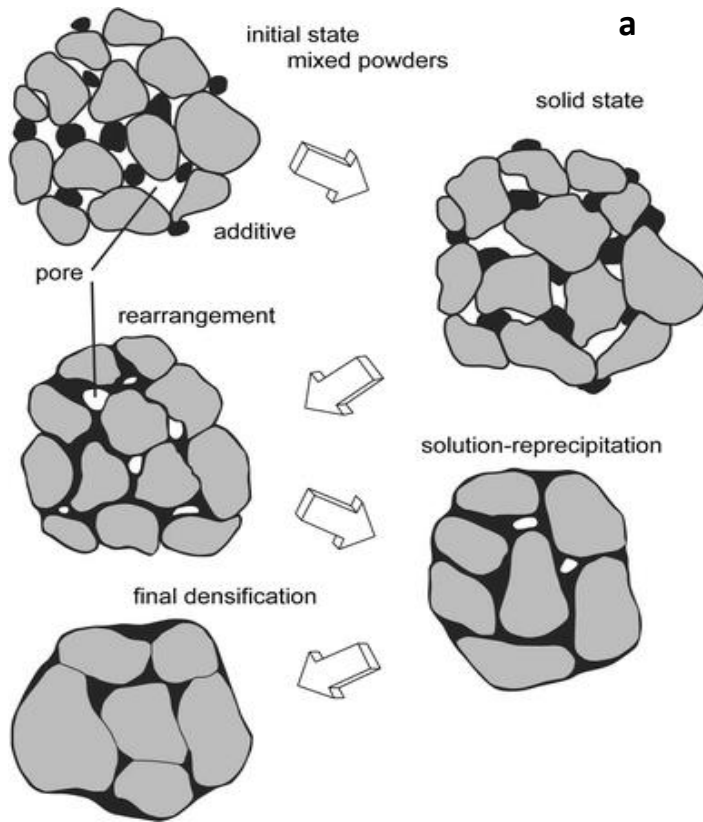
Durante el calentamiento (Figura 1a), los granos sólidos se sinterizan en estado sólido y en función de la solubilidad del sólido-líquido, la microestructura evoluciona de diferentes maneras.

Partiendo de que el material en polvo y la porosidad entre partículas coexisten con un componente minoritario líquido/aditivo que moja (1-20% (Sánchez, 2014)), proporciona una fuerza de capilaridad que mantiene unidas a las partículas, conduce a una rápida sinterización y evolución microestructural con el aumento de la velocidad de densificación, aceleramiento del engrosamiento del grano y eliminación progresiva de la porosidad.

La fuerza de capilaridad debida a la fase líquida proporciona una compacta y rápida densificación sin la necesidad de una fuerza externa y sin tener que alcanzar una fusión completa del material (Rodríguez, 2010). Las altas valores de la difusión están asociados a los líquidos, proporcionando una sinterización rápida o temperaturas de sinterización bajas (German, et al., 2009).

Esta densificación favorece el reordenamiento de las partículas sólidas debido a que el líquido moja, penetra, recubre la superficie y las separa mejorando los ratios de transporte de masa (Figura 1b). Al mismo tiempo, estos sólidos deben de presentar una determinada solubilidad para ser mojados por el líquido ya

que mejoran las velocidades de transporte responsables del engrosamiento y la densificación del grano (German, et al., 2009).



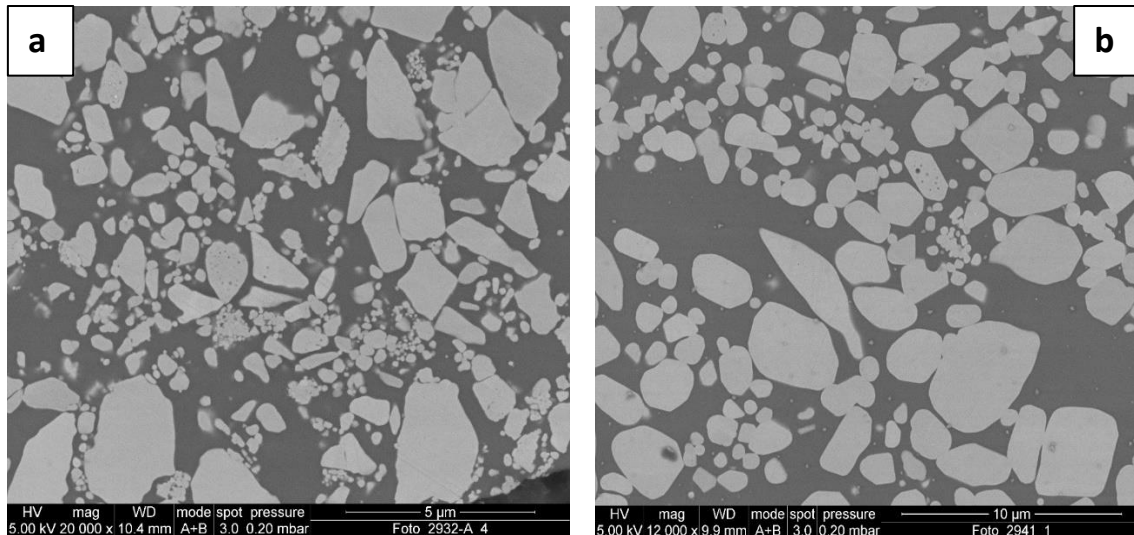
**Figura 1a:** Evolución de la microestructura durante la sinterización.

**Figura 1b:** Sinterización en fase líquida. El líquido humecta, penetra y recubre las partículas sólidas.

## 2.1. Microestructura

Es importante conocer y controlar la evolución de la microestructura porque durante la sinterización se desarrolla una variación de la cantidad, el tamaño, la forma y la distribución de las fases, que conducen a propiedades diferentes en el producto final: la dureza, la resistencia, el módulo elástico, etc.

La microestructura de la pieza sinterizada en fase líquida se caracteriza por una de la variación de la distribución de la forma y tamaño de las partículas sólidas (Figura 2). Este estudio se centra en la evolución del engrosamiento de los granos en función del tiempo de sinterización (apartado 3).



**Figura 2:** Evolución de la microestructura con el tratamiento térmico a 1200°C de un composite cirkón-vidrio. **a)** Tiempo de sinterización 5 min. **b)** Tiempo de sinterización 1500 min.

## 2.2. Distribución del tamaño de grano

La distribución del tamaño de grano es importante para la caracterización de la microestructura de los materiales y su desarrollo temporal durante el crecimiento del grano (Streitenberger, 2015). Los elementos de una microestructura se extienden en tres dimensiones y se distribuyen sobre el volumen de la muestra (Kurzydłowsky, 1995). Por lo tanto, el estudio de la microestructura se ha basado en modelos predictivos del tamaño de grano en 3D. Sin embargo, los datos obtenidos experimentalmente son intercepciones aleatorias en 2D (German, et al., 2009) por lo que requiere transformar los datos medidos al tamaño real a partir de determinar primeramente las intersecciones en círculos equivalentes y posteriormente de círculos a esferas equivalentes. Para esta transformación se utiliza la relación según German (2014):

$$G = 1,27 G_c$$

Durante la medida experimental del tamaño de grano, se cometen errores tales como planos de sección aleatorios que incluyen pocos granos con el diámetro más grande, el tamaño de grano medido en 2D es más pequeño que el real y la mayoría de los modelos asumen esferas aisladas, cuando en realidad no corresponden a granos esféricos y se encuentran además conectados con otros granos de diferentes tamaños, etc. Por lo tanto, la coalescencia es un parámetro a incluir en el análisis de la distribución del tamaño de grano.

Existen diferentes modelos para determinar la distribución de los tamaños de grano como la distribución logarítmica normal, la distribución Normal, la distribución Gumbel, la distribución de Weibull, la distribución Rayleigh, etc. En este trabajo se han ensayado las distribuciones Rayleigh y Weibull poruq suelen ser los mejores.

El crecimiento de los granos presenta diferentes trayectorias que dependen de su entorno local y no del campo medio, pero a medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico, el tamaño de los granos converge hacia una distribución similar independiente al tamaño de partícula inicial. La distribución se determina por la distribución de Rayleigh:

$$F(G) = 1 - \exp \left[ \ln \left( \frac{1}{2} \right) \left( \frac{G}{G_M} \right)^2 \right] \quad (1)$$

Siendo:

G: Tamaño de grano

G<sub>M</sub>: Tamaño medio de grano

M: Parámetro de forma equivalente a 2

Esta distribución es solo apropiada para tiempos largos de sinterización efectiva (5-10 min) (Shen, et al., 2005).

La distribución de Weibull es la más utilizada por tratar problemas con tiempos de vida en fiabilidad industrial (Martínez, 2011) referentes a analizar las medidas de resistencia, predecir el tiempo de vida útil de los componentes cerámicos (Pascual, et al., 2005) y para elaborar técnicas de predicción que puedan asegurar la calidad de productos y procesos. Es un modelo de relativa sencillez matemática y permite adaptarse a los datos experimentales con lo que es muy apropiado su uso.

La ecuación más general involucra los parámetros de forma (M), escala (G<sub>M</sub>) y valor umbral (λ) conocida como la distribución de Weibull de 3 parámetros que opera con ceros y datos negativos. Cuando el parámetro de valor umbral (λ) es cero la distribución de Weibull es de 2 parámetros (M y G<sub>M</sub>). En este estudio se ha utilizado la función acumulativa representada por valores positivos y superiores a cero, considerando variable el parámetro de forma (M) respecto la distribución de Raleigh:

$$F(G) = 1 - \exp[-\ln(1/2)(G/G_M)^M] \quad (2)$$

Siendo:

G: Tamaño de grano

$G_M$ : Tamaño medio de grano

M: Parámetro de forma

El parámetro de forma (M) describe la manera en que se distribuyen los datos. Describe la amplitud de la distribución y cuanto mayor sea este valor, más disperso es el tamaño de grano (Shen, et al., 2005). El valor de  $G_M$  es el tamaño de grano característico (Shen, et al., 2005). Esta distribución de Weibull es apropiada para tiempos de sinterización relativamente cortos.

Para determinar que el ajuste a los modelos anteriores descritos con los datos experimentales se ha utilizado la varianza ( $S^2$ ):

$$S^2 = \frac{\sum_{n=1}^n (F_{\text{exp}} - F_{\text{calc}})^2}{n - 2} \quad (3)$$

Siendo:

n: Número de datos.

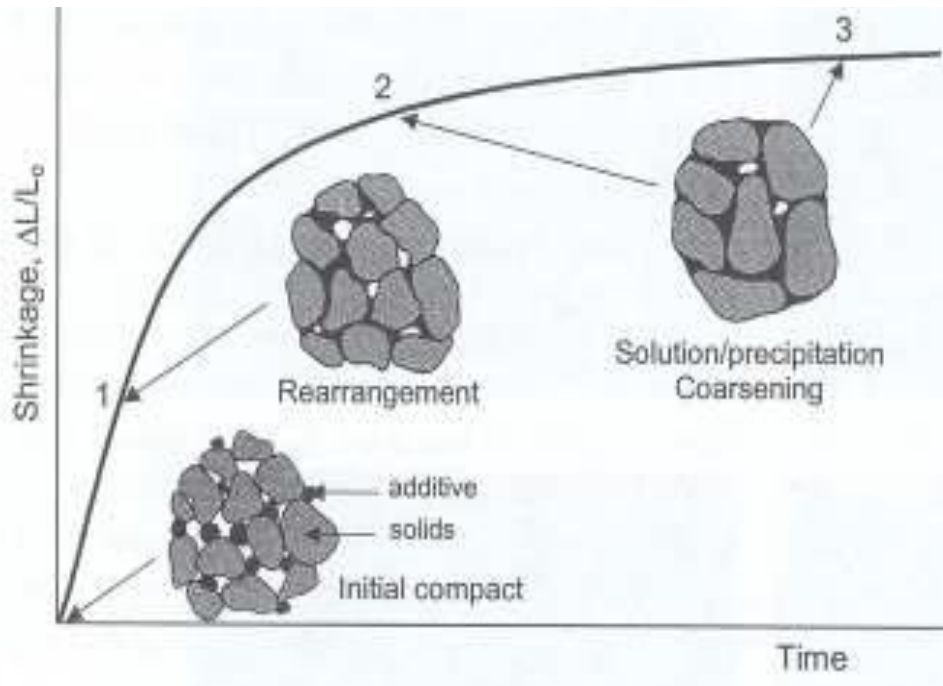
p: Variables de las que depende el ajuste, que en este caso son 2 y corresponden a  $G_M$  y M.

### 2.3. Etapas de la sinterización

La sinterización en fase líquida comprende en tres etapas según el mecanismo que controla la velocidad del proceso. En general, la velocidad de densificación disminuye a medida que avanza la sinterización y al ir incrementando la densidad, el mecanismo de densificación cambia de forma progresiva según la secuencia (Sánchez, 2014) (Figura 3).

1. Etapa I: Redistribución del líquido y reordenamiento de las partículas sólidas bajo la influencia de los gradientes de tensión debidos a la capilaridad.

2. Etapa II: Densificación y acomodación de la forma de grano por solución-precipitación.
3. Etapa III: Etapa final de la sinterización conducida por la porosidad residual en la fase líquida. Eliminación final de los poros (o fase vapor).



**Figura 3:** Evolución de la sinterización en fase líquida de un sistema sólido-líquido.

### 2.3.1. Etapa I: Redistribución de la fase líquida y reordenamiento partículas sólidas

En la primera etapa, la sinterización es rápida y pueden ocurrir procesos consecutivos y simultáneos entre los que se incluyen: fusión, mojado, extensión y redistribución de la fase líquida (Sánchez, 2014) y actuar como un lubricante. Se producen movimientos cortantes y rotaciones de las partículas debido al desequilibrio de las fuerzas de capilaridad alrededor de estas y a la geometría de los meniscos de la fase líquida, reordenando el sistema hacia la reducción de la porosidad y aumentando la densidad hasta alcanzar un empaquetamiento compacto y densificado.

La cantidad de densificación depende de la cantidad de líquido formado, del tamaño de partícula y de la solubilidad del sólido en el líquido (Rodríguez, 2010). Cuanto menor es el tamaño de partícula, más favorece la densificación.



El desequilibrio de las fuerzas de capilaridad se asocia a la distribución del tamaño de partículas, a la forma irregular de las partículas, a la fluctuación de la densidad local del compacto de polvo y a las propiedades anisotrópicas del material.

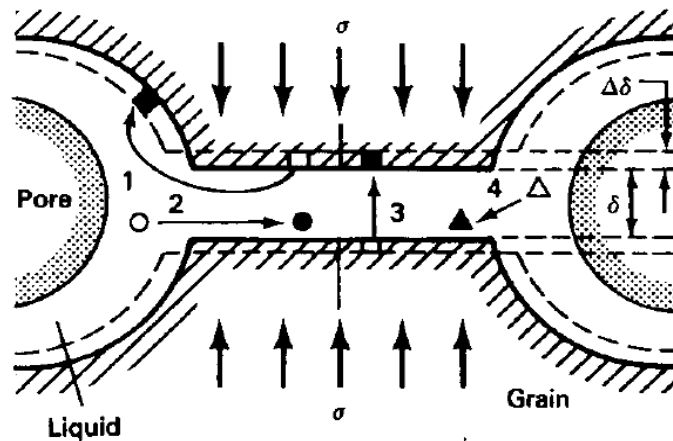
### 2.3.2. Etapa II: Densificación y acomodación de la forma de grano por solución-precipitación

En esta etapa, disminuye el reordenamiento de las partículas y predomina la solución-precipitación y la coalescencia. La solución-precipitación, comprende la densificación y aumento del tamaño de grano, los cuales ocurren simultáneamente y pueden estar acompañados por un acomodamiento de la forma de grano si el volumen de fase líquida es pequeño (Sánchez, 2014). La coalescencia, implica que granos pequeños en contacto con granos grandes, conduciendo al aumento del tamaño de los granos más grandes y al acomodamiento de su forma (Sánchez, 2014).

La densificación del sistema se obtiene por la disolución de la fase sólida en los puntos de contacto de los granos y aproximación de los centros de estos. La solubilidad es proporcional a la tracción normal en los contactos entre los granos que surgen de las fuerzas de capilaridad (Sánchez, 2014), implicando que las partículas se acerquen. También, la solubilidad de un grano en el líquido que lo rodea varía inversamente a su tamaño (Rodríguez, 2010). Esto significa que los granos más pequeños presentan mayor solubilidad y se generará una diferencia de gradiente favoreciendo el crecimiento de los granos más grandes y disminuyendo el número de granos.

Debido al acercamiento de centros de granos y disolución de estos en las zonas de contacto aplanados, se genera una transferencia de materia por difusión a través de la fase líquida hacia la zona no comprimida hasta precipitar el soluto (Figura 4).

A medida que disminuye la velocidad de disolución del soluto debido al aumento del área de contacto entre granos por la reducción de la tensión efectiva, aumenta la densidad del conjunto de partículas y disminuye la velocidad de la densificación (contracción). Esta etapa II permite que los poros interconectados pasen a estar aislados.

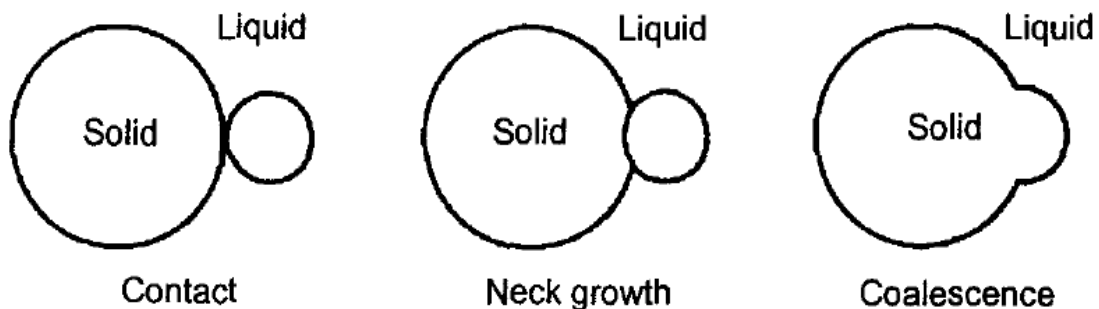


**Figura 4:** Transferencia de materia por difusión hacia la zona no comprimida y precipitación del soluto.

### 2.3.2.1. Coalescencia

La coalescencia es el aumento del tamaño del grano mediante un proceso consistente, en el contacto entre dos granos, en la migración del límite del grano en estado sólido, crecimiento del cuello por la migración de la fase líquida y la migración del límite de grano por la precipitación-solución a través de la fase líquida (Figura 5). Dependiendo del ángulo diédrico:

- Ángulo bajo: La coalescencia es impedida debido a que la fase líquida penetra parcialmente en el límite de grano y este necesita una alta energía para moverse.
- Ángulo alto: La coalescencia es más energética debido a que la fase líquida es muy reducida. Cuanto mayor es la diferencia de tamaños de granos, más efectivo es el proceso y favorece la precipitación-solución.



**Figura 5:** Mecanismo de la coalescencia.

### 2.3.2.2. Ángulo diédrico

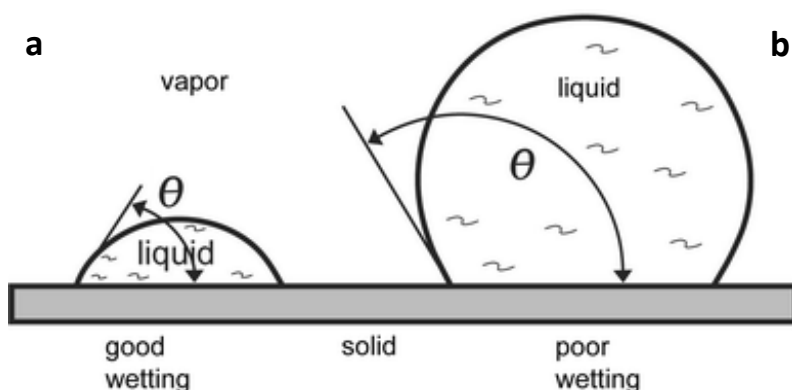
El ángulo diédrico es un parámetro a tener en cuenta debido a que contrasta la humectación buena y mala (Figura 6). Si no existe solubilidad entre el líquido y el sólido, entonces la densificación se produce a la velocidad asociada con la sinterización del esqueleto sólido y el líquido es simplemente un agente de relleno de poros (Johnson & German, 1996).

En un sistema sólido, líquido y vapor la dispersión del líquido en equilibrio se representa por las interfaces sólido-líquido ( $\gamma_{SL}$ ), sólido-vapor ( $\gamma_{SV}$ ) y líquido-vapor ( $\gamma_{LV}$ ) asociados al ángulo de contacto:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta ; \quad \theta = \arccos \left( \frac{\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}} - \frac{\gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \right) \quad (4)$$

Para alcanzar la densificación, es necesario un ángulo bajo que permita la propagación del líquido sobre los granos y la unión de estos por las fuerzas de capilaridad. Un líquido humectante se mueve para ocupar la configuración de energía más baja, por lo que fluye preferentemente a los granos y poros más pequeños (German, et al., 2009) permitiendo el reordenamiento.

En cambio, si el ángulo es alto, no permite la humectación, el cuerpo se hincha y elimina el líquido. Existen excepciones en el que el ángulo es alto debido a que los contactos sólido-sólido que forman límites de grano de baja energía permiten que los granos giren y crezcan por coalescencia.



**Figura 6:** Humectación diferente en función del ángulo diédrico. **a)** Buena humectación con un ángulo  $\theta$  bajo. **b)** Mala humectación con un ángulo  $\theta$  alto.

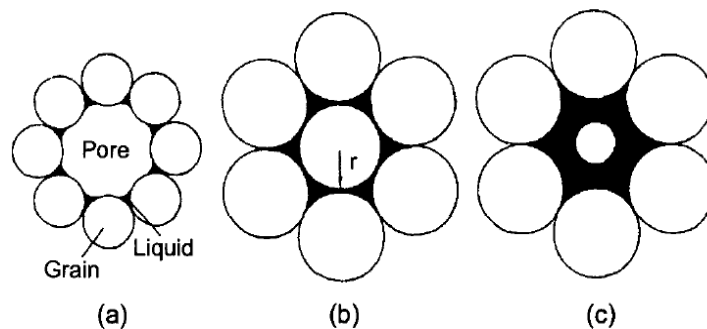
### 2.3.3. Etapa III: Porosidad residual y eliminación final de los poros

Corresponde a la etapa más lenta de la densificación y se produce con crecimiento de los granos, los cuales se encuentran separados por una capa de fase líquida que va disminuyendo. A medida que el ángulo diédrico se hace más grande, el sistema se riga por contactos sólido-sólido que impiden la eliminación de los poros cerrados en la fase líquida. En este estado, se inicia la sinterización en estado sólido con crecimiento del grano.

A lo largo de estas etapas de solución-precipitación y la final de eliminar la porosidad residual se produce aumento progresivo del tamaño medio de grano y una variación de la amplitud de la distribución.

Se produce una densificación por el llenado de los poros que variará en función de la cantidad de fase líquida (Figura 7):

- Poca fase líquida: Eliminación continua y lenta de la porosidad cerrada, que en algunos casos puede expulsar parcialmente la fase líquida.
- Alta fase líquida: Eliminación discontinua de los poros y determinada por el crecimiento y acomodación de los granos.

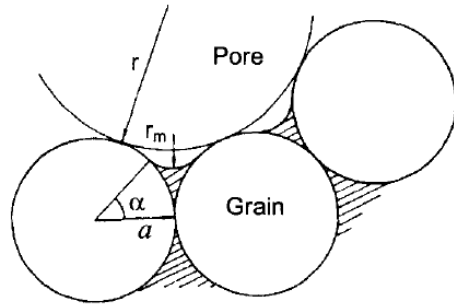


**Figura 7:** Densificación por el llenado de los poros.

Cuando el grano empieza a crecer, la fase líquida llena el poro en función de la curvatura del menisco vapor-fase líquida y viene determinada por la ecuación 5 (Figura 8):

$$r_m = a \frac{1 - \cos \alpha}{\cos \alpha} \quad (5)$$

a: Radio del grano (asumiendo que es esférico)



**Figura 8:** Ecuación 4 y relación de  $r_m$  respecto a  $r$ .

## 2.4. Crecimiento de grano

La variación del tamaño medio de grano ( $G_M$ ) con la duración del tratamiento térmico sigue la siguiente ley de forma potencial. Según Streitenberger (2015):

$$G_M = \left( kt + G_{M,0}^{1/\beta} \right)^\beta \quad (5)$$

Siendo:

$G_M$ : Tamaño medio de grano ( $\mu\text{m}$ )

$G_{M,0}$ : Tamaño grano inicial ( $\mu\text{m}$ )

$\beta$ : Exponente de crecimiento

$k$ : Constante de velocidad del proceso ( $\text{s}^{-1}$ )

$t$ : Tiempo de tratamiento térmico (s)

El exponente de crecimiento  $\beta$  depende del mecanismo que controla la cinética de engrosamiento, siendo  $\beta=1/3$  para "Ostwald ripening" controlado por la difusión y  $\beta=1/2$  para "Ostwald ripening" controlado por la interfase. Así pues, si el proceso está controlado por la difusión:  $G_M$  a  $t^{1/3}$ .

Para determinar la concentración de partículas ( $C$ ) cuando el proceso de crecimiento de grano está controlado por el mecanismo de Ostwald ripening, sigue la siguiente ley según Streitenberger (2015):

$$C = \frac{C_0}{(1 + kt)} \quad (6)$$

Siendo:

C: Concentración de partículas a un tiempo t ( $n^0$  partículas/m<sup>3</sup>).

Co: Concentración inicial.

k: Constante de velocidad del proceso ( $s^{-1}$ )

t: Tiempo de tratamiento térmico (s)

### **3. OBJETIVO DEL TRABAJO**

En una tesis realizada en el ITC se estudió el mecanismo y la cinética de la sinterización de compactos de vidrio y composites vidrio-circón, comprobándose que la sinterización de composites de alto contenido en circón se producía por un mecanismo de solución-reprecipitación, que implica un crecimiento del tamaño de grano.

En este trabajo se pretende estudiar la evolución que sigue la distribución del tamaño de grano del circón, DTG, en estos composites circón-vidrio con el tiempo de permanencia a una determinada temperatura, en aquellos casos en los que la sinterización se produce por un mecanismo de solución-reprecipitación. Es decir, para composites con un elevado contenido en circón ( $\phi = 0,525$  vol. circón / vol. circón-vidrio). Para ello es imprescindible:

1. Establecer un procedimiento para la determinación de la distribución del tamaño de grano de circón en composites.
2. Ajustar las curvas de DTG's a los modelos más frecuentemente utilizados: Weibull y Rayleigh.
3. Establecer el mecanismo teórico de crecimiento de grano.





## 4. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 4.1. Materiales

Los materiales utilizados en este estudio proceden de la tesis doctoral: *Sinterización de compactos de vidrio y composites vidrio-circón. Mecanismo y cinética del proceso* de Blasco (2017).

#### 4.1.1. Frita

Se prepararon partículas de frita de borosilicato de composición próxima a los vidrios SRM 717 (Blasco, 2017). Esta composición se ha seleccionado debido a que, durante el calentamiento, las partículas de vidrio no producen separación de fases ni desvitrificación de cristales, facilitando la interpretación de los resultados (Blasco, 2017). La composición química exacta de este vidrio no es conocida y su composición nominal en óxidos (Blasco, 2017) se muestra en la tabla 1.

**Tabla 1:** Composición de óxidos del vidrio SRM nominal y obtenido, G (Blasco, 2017).

Óxidos	SRM	G (% en peso)
SiO <sub>2</sub>	68	68,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5	4,4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,5	16,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,05
CaO		0,13
MgO		0,07
Na <sub>2</sub> O	1	0,91
K <sub>2</sub> O	8	7,80
TiO <sub>2</sub>		0,05
ZrO <sub>2</sub>		0,01
Li <sub>2</sub> O	1	0,66
PbO		<0,01
ZnO		<0,01

Los materiales empleados para elaborar 250gr de frita y obtener una composición similar al vidrio se muestran en la tabla 2. En la proporción indicada, se mezclaron en seco, se introdujeron en un crisol de alúmina para su calcinación y fusión en un horno eléctrico de laboratorio (Blasco, 2017). La mezcla se calentó en el horno de 500°C hasta 1500°C a una velocidad de 10K/m y permaneciendo

30min a esta temperatura. Finalizando este proceso, se procedió a la extracción del crisol y del vertido de la masa fundida sobre agua a temperatura ambiente. La frita resultante era transparente y homogénea (Blasco, 2017).

La composición final (G) aunque era similar a la nominal, presentaba un mayor contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , un menor contenido en los óxidos más volátiles ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{Li}_2\text{O}$ ) y la presencia de pequeñas cantidades de los elementos, introducidos como impurezas en las materias primas (Blasco, 2017).

**Tabla 2:** Fórmula de carga de la frita (% en peso) (Blasco, 2017).

<b>Materia prima</b>	<b>% peso</b>
Ácido Bórico	25,2
Carbonato Potásico	9,8
Carbonato de Litio	0,9
Cuarzo	58,8
Alúmina	3,4
Carbonato sódico	1,6

#### 4.1.2. Circón micronizado

Se ha utilizado un silicato de circonio comercial, cuya composición química se detalla en la tabla 3. El material utilizado corresponde a polvos de circón micronizado ( $1\mu\text{m}$ ) de la firma Mario Pilato Blat. Es un fino polvo blanco, químicamente inerte, estable a temperaturas muy altas e insoluble en agua, ácidos diluidos y ácidos sulfúricos concentrado caliente.

**Tabla 3:** Composición química en óxidos de circón micronizado.

<b>Óxidos</b>	<b>Circón micronizado (%)</b>
$\text{SiO}_2$	33.0
$\text{ZrO}_2$	64.5
$\text{HfO}_2$	1.30
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.20
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.11
$\text{CaO}$	0.16
$\text{MgO}$	<0.01
$\text{Na}_2\text{O}$	0.01
$\text{K}_2\text{O}$	0.02
$\text{TiO}_2$	0.26
p.p.c.	0.34

#### 4.1.2.1. *Silicato de circonio ( $ZrO_2 \cdot SiO_2$ )*

Elemento zirconio (Zr) se encuentra en la naturaleza en forma de óxido y de silicato (Bruni, 2013). Los óxidos conocidos se presentan como ZrO,  $ZrO_2$ ,  $ZrO_3$  y el  $ZrO_2$  (circona) se encuentra de forma natural como mineral baddeleyita (también referenciado como zircita y brazilita (Bruni, 2013)). La estructura de este mineral es monoclinica impura, contiene impurezas de óxido de hafnio, sílice, óxidos de hierro y titanio y su explotación se ha centrado en Minas de Gereas y Sao Paulo de Brasil.

La fuente más común del zirconio se encuentra contenido de forma natural en el mineral zircón como silicato de circonio ( $ZrO_2 \cdot SiO_2$  o  $ZrSiO_4$ ) (Arato, 1995). El silicio puede ser sustituido por pequeñas cantidades de hafnio (Hf) y por tierras raras radiactivas como el torio (Th) y el uranio (U) causando variedad en su densidad entre 3.95-4.86, siendo la densidad cristalográfica de 4.71 (García y Olmo, 1970).

El zircón es uno de los minerales más antiguos y abundantes en la corteza terrestre. Procede de rocas magmáticas como el granito o de rocas alcalinas como las pegmatitas o sienitas con un tamaño medio de 100-300 $\mu$ m. También se puede encontrar en rocas metamórficas cuando se forma zircón o se recristaliza en las biotitas y en sedimentos transportados debido a procesos erosivos, alterando los granos. Por lo tanto, se encuentran en cantidades importantes de arenas de las playas ubicadas en Brasil, Florida, India, Sri Lanka, Australia y África Occidental (Bruni, 2013), aunque el principal yacimiento se sitúa en Camboya, cerca de la frontera con Vietnam.

A temperatura ambiente el zircón presenta una estructura tetragonal y entre 1500-1650°C se descompone en óxido de silicio y óxido de zirconio ( $ZrSiO_4 = SiO_2 + ZrO_2$  (1:1)) acompañada por un aumento de volumen del material que se origina. La circona aparece como una fase monoclinica y la sílice como una fase vidriosa amorfa (Arato, 1995) con una composición química teórica de 67.23% de  $ZrO_2$  y 32.77% de  $SiO_2$  (García y Olmo, 1970). Su punto de fusión se sitúa entre 2340-2550°C.

La circona ( $ZrO_2$ ), su estructura a temperatura ambiente es monoclinica, cuando alcanza los 1170°C cambia espontáneamente a tetragonal (zirconia no estabilizada), para temperaturas superiores a 2370°C pasa a una estructura cúbica estable y su punto de fusión es a 2680°C.

En el proceso de solución-precipitación del zircón comienza a ser operativo a temperaturas elevadas y/o tiempos de tratamiento térmico largos, por lo que solo contribuye a la densificación de composites de alto contenido en zircón (Blasco, 2017).

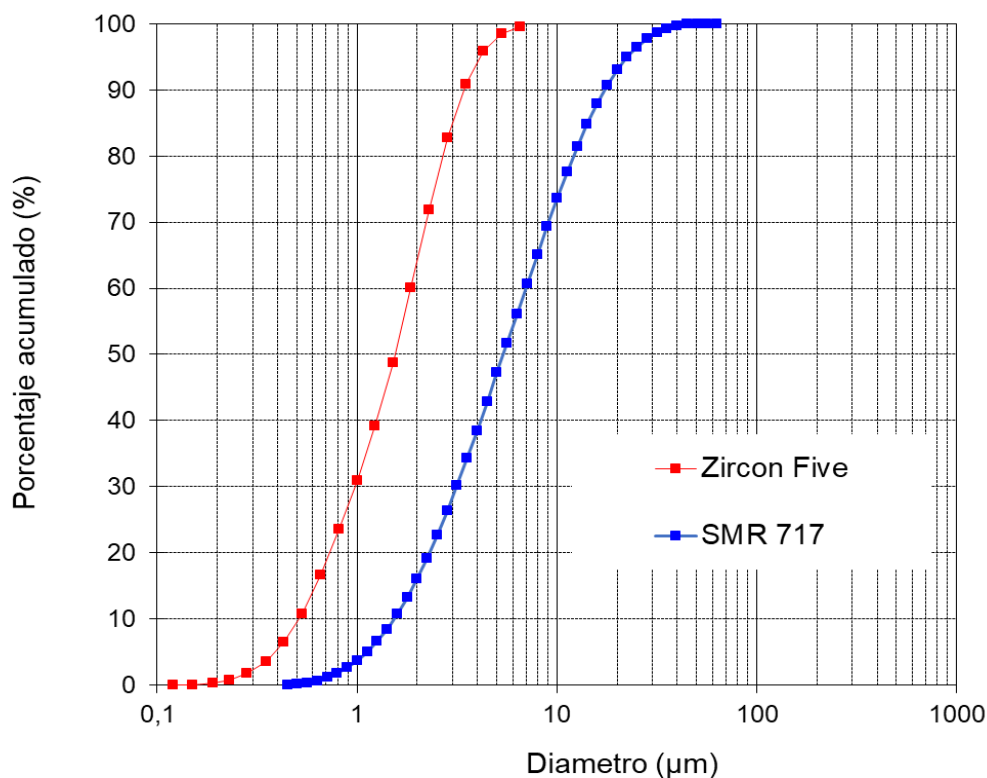
Las aplicaciones del circón se centran como materia prima en la fabricación de aceros especiales, abrasivos, reactores de aviones y en pigmentos para cerámica.

#### 4.1.3. Determinación de la granulometría del material resultante

Se procedió al molido de la frita durante 30min con un molino de bolas de alúmina de laboratorio hasta conseguir la distribución granulométrica SMR 717 (Blasco, 2017).

La distribución granulométrica del material resultante (Frita molidura + circón) se realizó con un equipo de difracción láser (MASTERSIZER de Malvern) provisto de 32 detectores para recoger la luz dispersada por las partículas (Blasco, 2017) e interpretando la señal de dispersión con el modelo de difracción Fraunhofer.

En la figura 9 se representan las distribuciones granulométricas con una fracción volumétrica de  $\phi=0.525$  vol. circón/vol. vidrio + circón. La frita (SMR 717) presenta una granulometría de uso industrial y superior al circón micronizado (Zircon Five).



**Figura 9:** Distribución granulométrica del circón y de la frita.

## 4.2. Metodología experimental

### 4.2.1. Preparación de las muestras

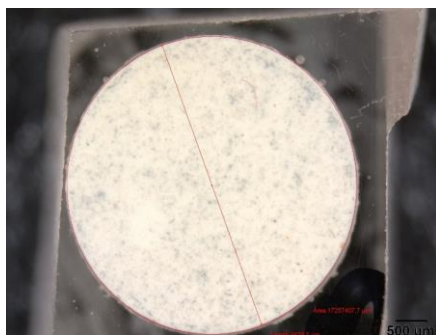
En la preparación de las muestras se mezclaron por vía húmeda micronizado de circón (fracción volumétrica 0,525 vol. % circón / vol. % circón-vidrio) con un contenido en sólidos del 70% en peso aproximadamente, 0,3% de desfloculante tipo Tripolifosfato sódico. Se realizó en un molino de bolas de alúmina de laboratorio durante 15 minutos.

#### 4.2.1.1. *Conformado de las probetas*

Se han realizado dos tipos de conformados de probetas: por colado y por prensado.

En el conformado por colado se han elaborado probetas cilíndricas a partir del vertido de las suspensiones de los composites en el interior de un anillo de bronce (2cm de diámetro interno y 2cm de altura) situado sobre un soporte cerámico poroso. Este soporte permite una rápida absorción del agua por capilaridad, con formación y crecimiento de una capa consolidada de partículas (Blasco, 2017) y un rápido aumento de la viscosidad de la suspensión impidiendo la segregación por tamaños y/o por la densidad de las partículas. Se retiran del anillo y se secan a 110°C durante 2 horas. Se obtuvieron probetas homogéneas a escala del tamaño de las partículas (Blasco, 2017).

Posteriormente, las probetas por colado se trituraron y se conformaron por prensado. Se utilizaron discos de 5mm de diámetro y 3mm de espesor en una matriz de acero inoxidable. Se compacta el polvo ligeramente húmedo (1-2%) en una máquina de ensayos universales a desplazamiento constante de 2mm/min hasta la presión requerida (Blasco, 2017). Los discos se embutieron en una resina de tipo Epoxi y se pulieron con un abrasivo de tamaño de grano progresivamente más pequeño, hasta finalizar con diamante de 1µm (Figura 10).



**Figura 10:** *Probeta de una de las muestras embutida en una resina tipo Epoxi y pulida.*

#### 4.2.1.2. Tratamiento térmico

Las probetas conformadas por prensado se han tratado térmicamente en un microscopio de calefacción. Se realizaron 7 ensayos con una velocidad de calentamiento de  $\beta=50\text{K/min}$  hasta alcanzar la isoterma de  $1200^{\circ}\text{C}$  y se establecieron diferentes tiempos de permanencia a estas temperaturas (Tabla 4):

**Tabla 4:** *Tiempos de tratamiento térmico de las diferentes muestras a analizar.*

<b>Nomenclatura</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Probeta</b>
A	5	2932
B	20	2931
C	80	2930
D	320	2929
E	600	2935
F	900	2939
G	1500	2941

#### 4.2.2. Microscopio electrónico de barrido (MEB)

Las muestras estudiadas se han analizado en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, modelo Quanta 200F (marca FEI) y conectado a un equipo de microanálisis por dispersión de rayos X (EDS) con el objetivo de determinar la distribución del tamaño de las partículas (DTP) de circón y su forma. Las condiciones de trabajo se han establecido al vacío a 5kV, 0.20mbar, spot de 3.0 y alrededor de un contraste de 100 y 68 de brillo.

El criterio de selección de las imágenes representativas de las muestras se ha establecido en función de los diferentes tamaños de granos, zonas más homogéneas y/o en las que incluyan abundantes variaciones de tamaño de grano grande y que no presenten porosidad e irregularidades. El número de fotografías por muestra era de al menos 10.

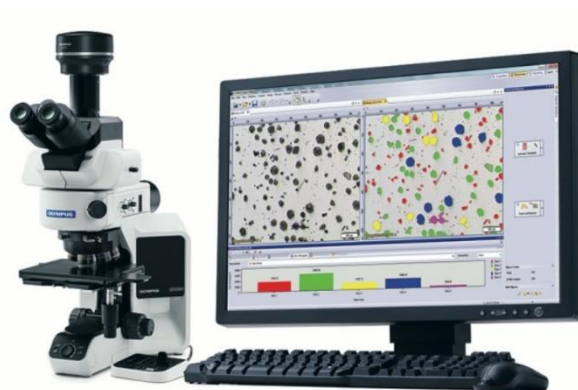
Se han realizado diferentes tipos de micrografías:

- Una imagen por probeta a 12000X y  $10\mu\text{m}$  para comparar la evolución del tiempo de sinterización.
- 10 imágenes a 20000X a  $5\mu\text{m}$  para las probetas A y B.
- 10 imágenes a 15000X a  $5\mu\text{m}$  para las probetas C, D, E y F.
- 10 imágenes a 12000X a  $5\mu\text{m}$  para la probeta G.

En ningún caso, el número de partículas observadas en cada micrografía era inferior a 150.

#### 4.2.3. Olympus Stream Basic (ST)

Las imágenes monocromáticas realizadas anteriormente con el MEB se han tratado con el programa Olympus Stream Basic (Figura 11) con el fin de obtener la distribución del tamaño de las partículas (DTP) de circón y su forma.



**Figura 11:** Programa de análisis de imagen Olympus Stream Basic (ST).

Este programa permite adquirir, procesar, evaluar y medir imágenes digitales para gestionar datos y generar informes. Se centra en las mediciones y resultados de análisis en sectores industriales y de ciencia de los materiales con tareas específicas en metalografía, electrónica, medición de recubrimientos y análisis de partículas. En este estudio, se ha empleado para el último caso. Es compatible con Windows 10 y con MS Office 2016 para crear informes con lo que se ha utilizado MS Excel para el desarrollo del análisis de los datos obtenidos.

##### 4.2.3.1. *Tratamiento de las muestras*

El tratamiento de las muestras consiste en 3 pasos: Calibración de la imagen, medición del tamaño de grano e individualización de granos en cada una de las micrografías.

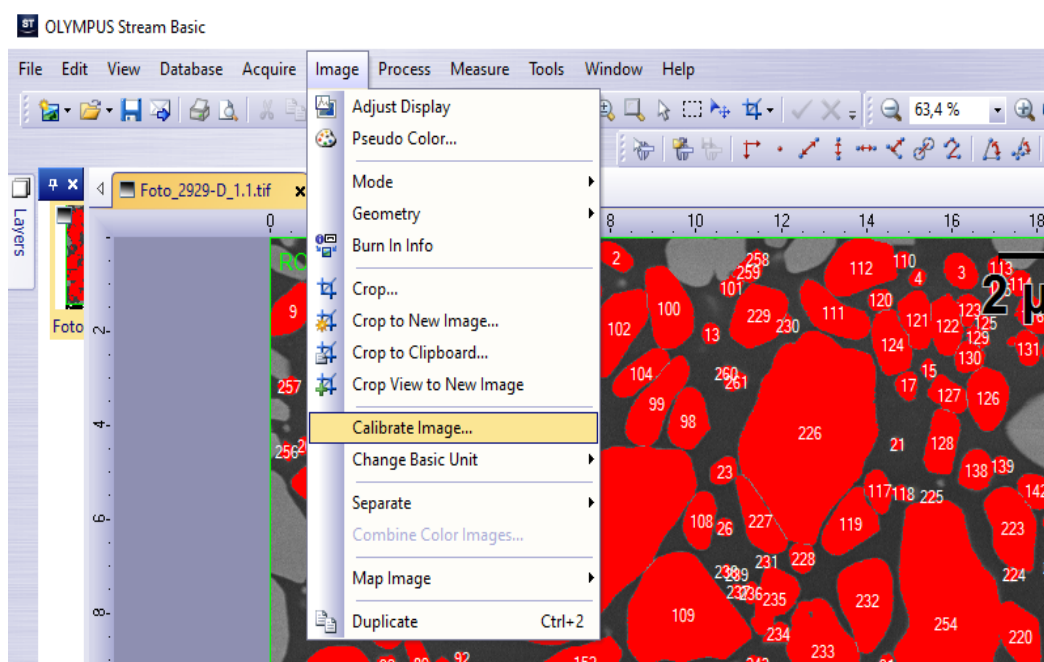
##### - Paso 1: Calibración de la imagen

El primer paso se basa en calibrar las micrografías obtenidas de manera individualizada. Una vez abierto el programa, se selecciona la imagen:

*File → Open → Micrografía a estudiar*

En la calibración de la imagen se asignan las unidades de x/y en  $\mu\text{m}$ , una ratio fijado en 1 y se establece la distancia de referencia (escala de trabajo). Se obtiene en el menú superior (Figura 12):

*Image → Calibrate Image*

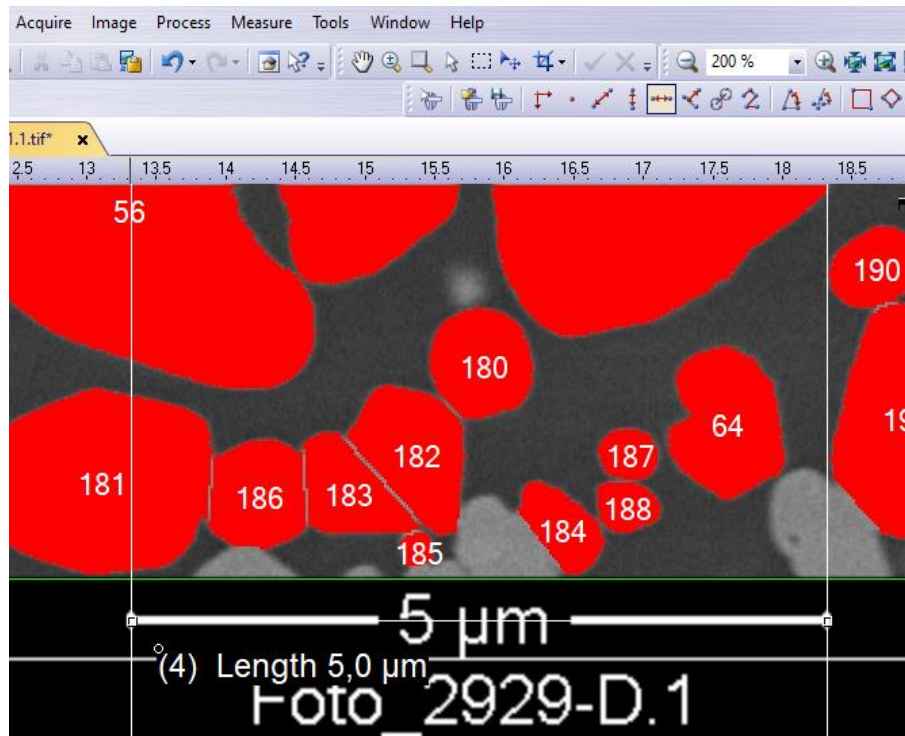


**Figura 12:** Pasos para calibrar la imagen antes de analizar los datos.

Las micrografías presentan una franja negra en la parte inferior con las características de las condiciones de trabajo realizadas en el MEB. Para establecer la distancia de referencia entre la micrografía y el Olympus, se graba la escala a trabajar según la escala de la micrografía.

Por lo tanto, en *Measure* (situado en el menú superior) se selecciona *Horizontal line*, con el cursor se mide la escala que presenta ya la micrografía en la franja negra para determinar la distancia real, se nombra y se guarda (Figura 13). En este estudio, corresponden a  $5\mu\text{m}$  o  $10\mu\text{m}$  en función de los aumentos utilizado en cada imagen.





**Figura 13:** Calibración de la imagen.

- Paso 2: Medición del tamaño de grano

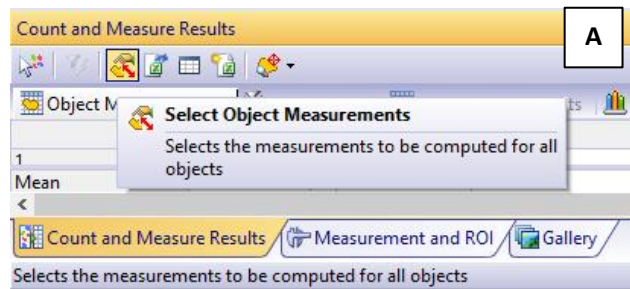
El segundo paso consiste en medir el tamaño del grano. Las condiciones de trabajo se establecen previamente para que el equipo realice las medidas pertinentes antes de procesar los datos:

1. Por cada objeto (grano) contenido en la imagen en función del área y la longitud. Se obtiene en el menú derecho (Columna) (Figura 14.a):

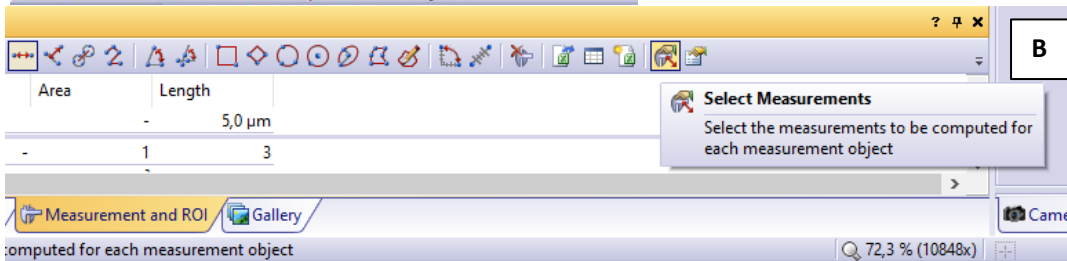
*Acquisition (Pestaña superior) → Measurement and ROI (Menú inferior izquierdo) → Select Measurement: Area y Length*

2. Por el conteo y medición de los resultados a partir de los objetos identificados (granos totales) y el área. Se obtiene en el menú derecho (Columna) (Figura 14.b):

*Acquisition (Pestaña superior) → Count and Measure Results (Menú inferior izquierdo) → Select Objects Measurements: Object ID y Area*



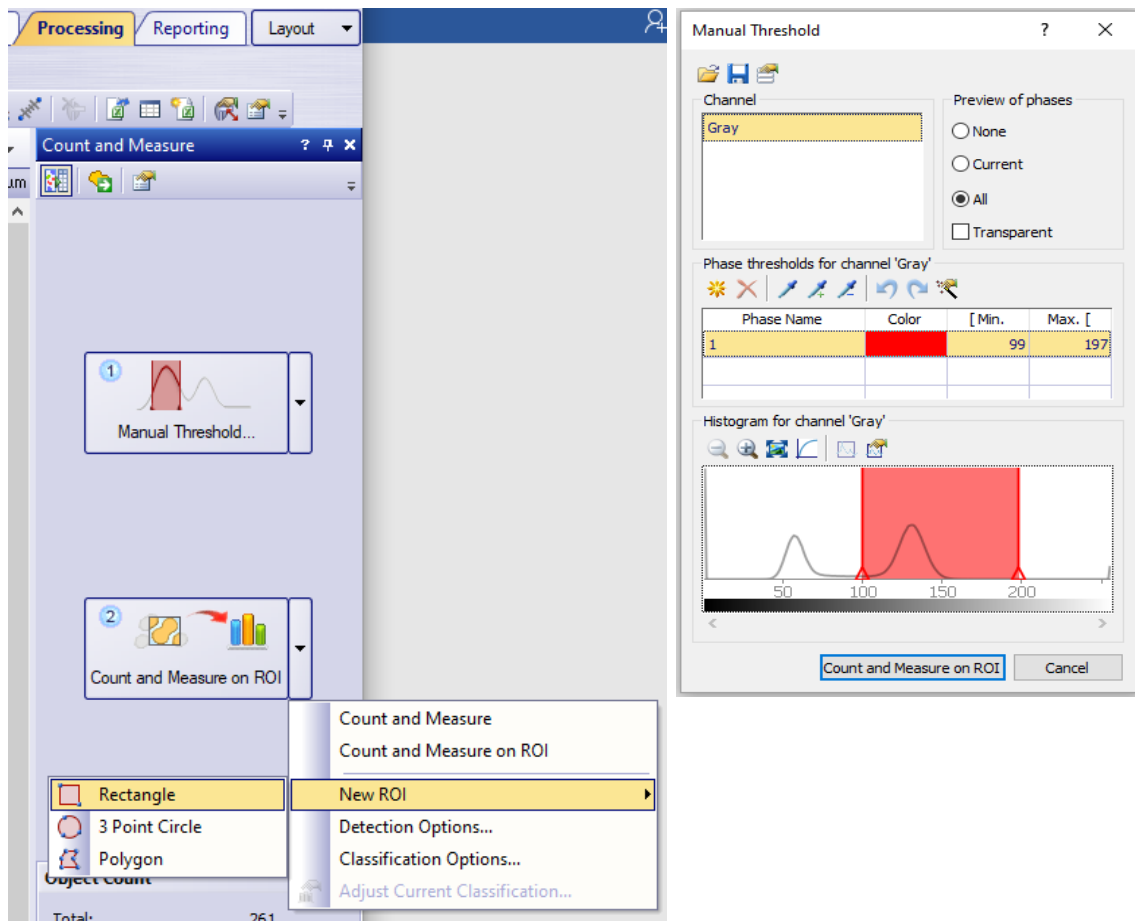
**Figura 14: a)** Grano contenido en la imagen en función del área y la longitud.



**b)** Granos totales y área.

- Para cuantificar y medir estos objetos (granos), se realiza de manera manual un ajuste del canal de histograma de grises a partir de 100 hasta alcanzar o superar los 200 correspondientes al pico de blancos. Esto permite separar y diferenciar las tonalidades entre el blanco (granos) y el negro (matriz) de las micrografías. En consecuencia, los granos seleccionados pasarán a un color rojo y una matriz negra para poder trabajar con estos granos. Se obtiene en el menú derecho (Columna) (Figura 15):

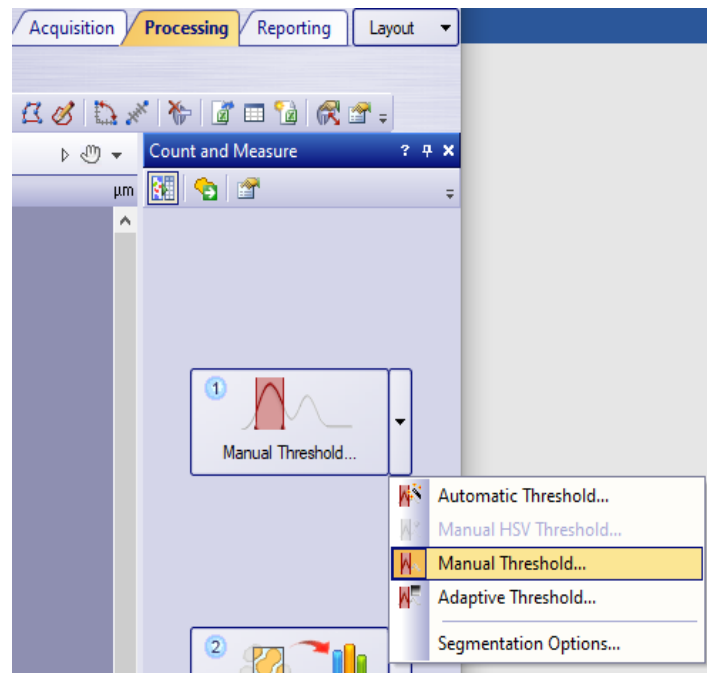
*Processing* (Pestaña superior) → *Count and Measure* (Pestaña inferior) → *Manual Threshold* (Pestaña) → *Manual Threshold* → *Count and Measure on ROI*



**Figura 15:** Selección del canal de histograma de grises.

- Se selecciona el área a estudiar debido a que las micrografías presentan una franja negra descrita anteriormente. Para evitar que el programa incluya en el estudio esta franja, se selecciona solo la imagen con el cursor desde la esquina superior izquierda y arrastrando hasta la esquina inferior derecha (A). Se obtiene en el menú derecho (Columna) (Figura 16.A):

(A) *Processing* (Pestaña superior) → *Count and Measure* (Pestaña inferior) → *Count and Measure* (Pestaña) → *New ROI* → *Rectangle*

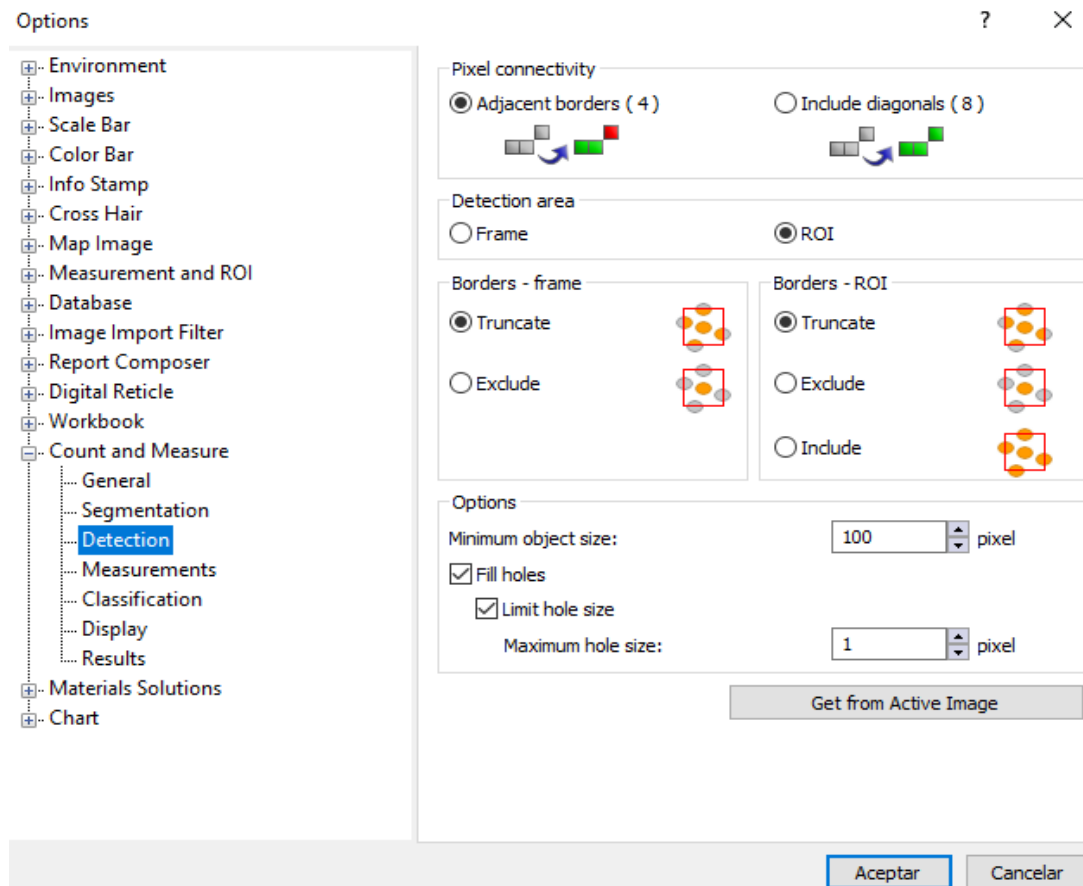


**Figura 16.A:** Selección del área a estudiar (ROI).

Esta área ha de detectar que haya conectividad entre píxeles, incluya los granos truncados situados en el límite del marco del área, incluya los granos internos contenidos en el área, que el tamaño mínimo del grano a 100 píxeles esté lleno y que el límite máximo del tamaño de los agujeros esté a 1 píxel (B) (Figura 16.B). Se obtiene en el menú derecho (columna):

(B) *Processing* (Pestaña superior) → *Count and Measure* (Pestaña inferior)  
 → *Count and Measure* (Pestaña) → *Detections Options*  
 → *Count a Measure* → *Detection*:

- *Adjacent borders* (4)
- *Detection area: ROI*
- *Borders-frame* y *Borders ROI: Truncate*
- *Options*:
  - *Minimum object size: 100*
  - Fill holes. Maximum hole size: 1 pixel*
- *Aceptar*

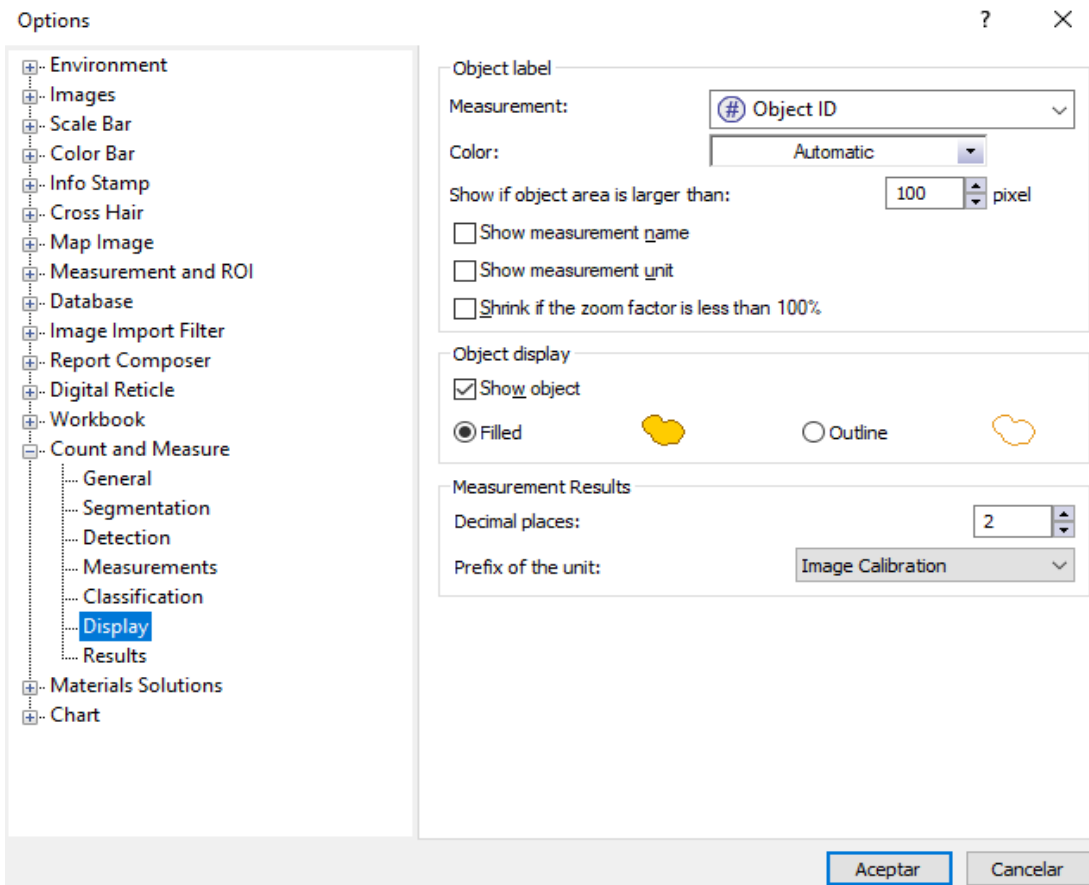


**Figura 16.B:** Condiciones de la detección.

También, el área ha de incluir la medición del objeto identificado (granos totales) coloreados en rojo (explicado en el punto 3), el ajuste de los píxeles en función del tamaño de grano que se va a medir si supera los 100 píxeles, que los objetos (granos) estén llenos (coloreados en rojo) y que la medición de los objetos esté sujeto a 2 decimales y a la imagen calibrada (del primer paso) (C) (Figura 16.C). Se obtiene en el menú derecho (columna):

(C) *Processing* (Pestaña superior) → *Count and Measure* (Pestaña inferior)  
 → *Count and Measure* (Pestaña) → *Detections Options*  
 → *Count a Measure* → *Display*:

- *Object label*
  - o *Measurement: Object ID*
  - o *Show if object area is larger than: 100 pixels*
- *Object display: Filled*
- *Measurement Results*
  - o *Decimals places: 2*
  - o *Prefix of the unit: Image calibration*



**Figura 16.C:** Condiciones del display.

5. Se confirma la medida y se afirma la realización del proceso. Se obtiene en el menú derecho (columna):

*Processing* (Pestaña superior) → *Count and Measure* (Pestaña inferior)  
→ *Count and Measure*

6. Finalmente, se guarda la imagen en formato .tiff en una carpeta llamada análisis de imagen.

- Paso 3: Individualización de granos

El tercer paso permite individualizar los granos después de las medidas realizadas por el programa para que los datos resultantes sean mayoritariamente próximos a la realidad y se ajuste a la micrografía estudiada.

Estas individualizaciones se respaldan con la micrografía obtenida en el MEB. Se mantiene abierta la micrografía a un lado de la pantalla y al otro lado el programa abierto con la imagen tratada para comparar que los granos observados

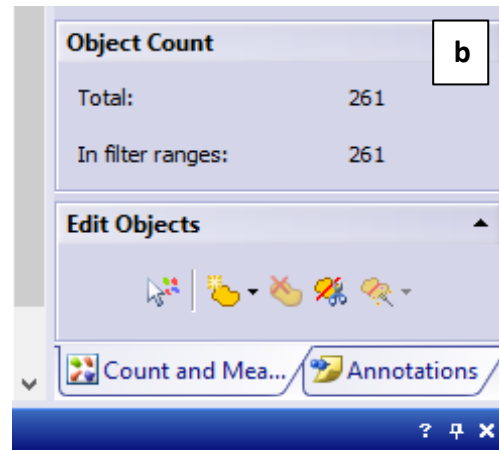
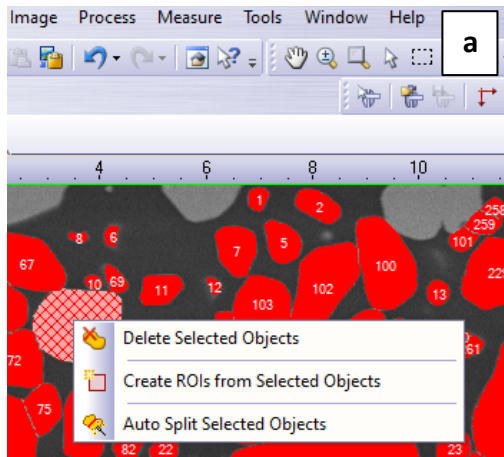
en la micrografía correspondan con los granos en rojo de la imagen. Las partículas en rojo no se encuentran todas individualizadas y también forman agregados. Por ello, la necesidad de individualizar estas partículas. En el caso de que coincidan los granos de la micrografía y la imagen, se mantienen y si no coinciden se separan las partículas rojas hasta semejarse a las partículas de la micrografía.

Los criterios que se han asignado para la selección e individualización de las partículas (granos) son los siguientes:

1. Partículas claramente individuales.
2. Partículas que están sinterizadas. Se consideran una única partícula debido a que los granos están tan unidas que resulta difícil delimitar los bordes de grano.
3. La porosidad y las partículas incluidas dentro de esta porosidad son menospreciadas. Esto es debido a que la sección no es totalmente perpendicular y los granos no presentan área ni bordes de grano bien definidos.
4. Eliminación de manchas rojas que no corresponden a partículas.

Para llevar a cabo estas individualizaciones, se pueden realizar operaciones directamente con el botón derecho del ratón que corresponden a eliminar objeto seleccionado (*Deleted Selected Objects*) y la división automática seleccionada de ciertos números de granos unidos formando agregados para que queden individualizados (*Auto Split Selected Objects*) (Figura 17.a). También, se utilizan las herramientas de edición de objetos: Selección objeto, cortar, hacer un polígono o un círculo, deshacer la acción, etc (Figura 17.b). Se obtiene en el menú derecho (columna):

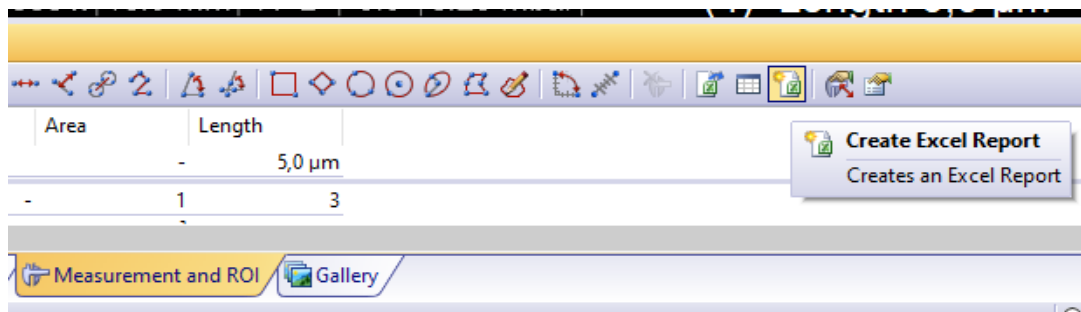
*Processing* (Pestaña superior) → *Count and Measure* (Pestaña inferior)  
→ *Edit Objects*



**Figura 17:** a) Operaciones con el botón derecho del ratón. b) Herramienta de edición de objetos.

A medida que se van separando los granos, se van grabando los cambios de forma manual. Cuando los granos se encuentran totalmente separados, se guarda la imagen y se exportan los datos de las medidas a un archivo Excel (Figura 18). Se obtiene en el menú derecho (Columna):

*Acquisition (Pestaña superior) → Measurement and ROI (Menú inferior izquierdo) → Export to Excel*



**Figura 18:** Exportación de los datos a un archivo Excel.

Este archivo presenta 2 columnas: El número de objetos identificados y su área. Para obtener el área total ocupada por granos se realiza un sumatorio de todas las áreas de los objetos identificados. El archivo Excel se guarda con el nombre Muestra xxx-Área en la carpeta:

*Muestra xxx → Análisis de imagen → Área total ocupada por granos*



Para obtener la distribución del tamaño de las partículas (DTP), se eliminan los granos cortados situados en el marco del rectángulo debido a que nos interesan partículas íntegras. Los criterios de eliminación de partículas son los siguientes:

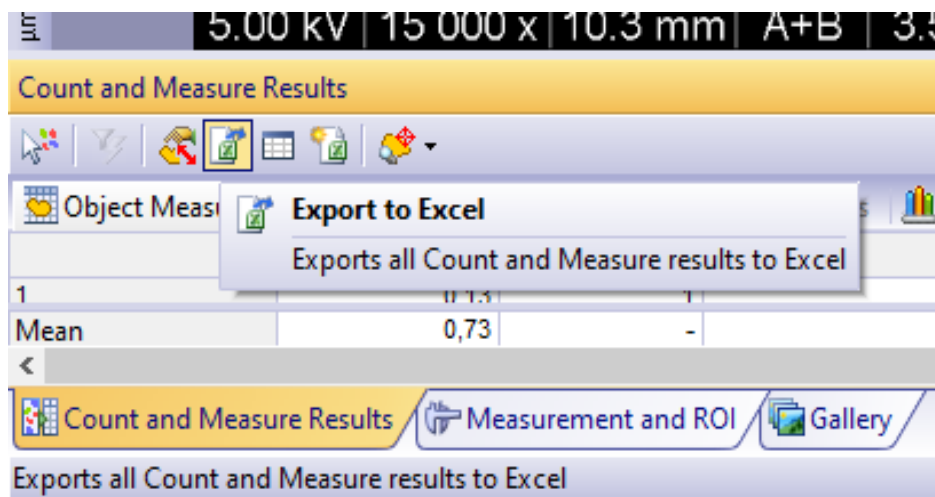
1. Granos cortados por la mitad.
2. Granos casi enteros contenidos en el área y que no se puede intuir la longitud real fuera del área.

Por lo tanto, se eliminan con el botón derecho del ratón (*Deleted Selected Objects*) o en el menú derecho (columna) (Figura 19):

(Pestaña superior) → *Count and Measure* (Pestaña inferior)  
→ *Edit Objects* → *Deleted Selected Objects*

Cuando se han eliminado todos los granos cortados, se guarda la imagen, se exportan los datos en formato Excel y se guarda con el nombre *Muestra xxx-DTP* en la carpeta:

*Muestra xxx* → *Análisis de imagen* → *Tamaño de granos*



**Figura 19:** Exportación de los datos de la DTP.

#### 4.2.3.2. *Procesamiento de los datos*

Los datos obtenidos en el apartado anterior se utilizan para relacionar el área acumulada en función del diámetro medio ( $\mu\text{m}$ ) de los granos de circón a medida que aumenta el tiempo de sinterización de las piezas.

Para determinar el porcentaje del área ocupada por el silicato respecto el área total, se realiza en un Excel que contiene las siguientes características:

- Cantidad, diámetro medio y área de la distribución del tamaño de las partículas
- Número y área de las pantallas (imágenes) de cada muestra
- Suma de todos los granos
- Medidas de la imagen (ancho y alto de la foto)
- Aumentos imagen
- Diámetro máximo y mínimo del conjunto de granos
- Porcentaje del área total ocupada por los granos
- Diámetro, clase, frecuencia, diámetro medio, frecuencia modulada, frecuencia en  $\mu\text{m}^2$  y en %, área acumulada en %, el % de área
- Partículas totales y área total
- Diámetro efectivo  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  y  $d_{90}$

Se utiliza en todas las imágenes de una misma muestra. El procedimiento para el uso de la plantilla consiste en los siguientes pasos:

1. Añadir el área de la distribución del tamaño de las partículas a partir del archivo Excel con el nombre Muestra xxx-DTP en la celda C2 (Figura 20).
2. Anotar el nº pantallas (imágenes) en la celda E1 (Figura 20).
3. Añadir los aumentos en la celda E11 (Figura 20) y las dimensiones de la imagen: Ancho y alto en las celdas E8 y E9 (Figura 20). Son datos que se mantienen constantes con todas las imágenes de una misma muestra.
4. Añadir el sumatorio del área total ocupada por los granos a partir del archivo Excel Muestra xxx-Área en la celda E6 (Figura 20).

	A	B	C	D	E	F
1	Object	Feret Diameter	area DTP		n°pantallas=	1
2	#1	0,384724692	0,12		área pantallas=	342,28
3	#2	0,403861543	0,13			Es para deter
4	#3	0,386134232	0,12		%A ocupada=	50,857
5	#4	0,211351672	0,04			
6	#5	1,189511463	1,11		Suma todos granos	174,07
7	#6	0,390641485	0,12			
8	#7	1,114799866	0,98		Medida ancho foto	19,9
9	#8	0,271819455	0,06		Medida alto foto	17,2
10	#9	0,301710551	0,07			
11	#10	0,341678823	0,09		x15000 aumentos	
12	#11	0,238965605	0,04			
13	#12	0,211088888	0,03			

**Figura 20:** Procedimiento 1 en C1, Procedimiento 2 en E1, Procedimiento 3 en E8, E9 y E11, Procedimiento 4 en E6.

5. En el diámetro máximo y mínimo en las celdas G1 y G2 (Figura 21), se le asigna la cantidad total de granos de la columna B.
6. Representar en un gráfico tipo histograma (Figura 21):
  - Entradas: Diámetro medio de la comuna B.
  - Rango de salidas: Clase en la celda H4.
  - Salidas: Diámetros en la celda G4.

	A	B	C		G	H	I
1	Object	Feret Diameter	area DTP		Diámetro máximo=		3,37
2	#1	0,384724692	0,12		Diámetro mínimo=		0,01
3	#2	0,403861543	0,13		Determinar el % del área ocupada por el silica		
4	#3	0,386134232	0,12		Diámetro	Clase	Frecuencia
5	#4	0,211351672	0,04		0,05	0,05	24
6	#5	1,189511463	1,11		0,06	0,06	0
7	#6	0,390641485	0,12		0,07	0,07	0
8	#7	1,114799866	0,98		0,09	0,09	1
9	#8	0,271819455	0,06		0,11	0,11	1

**Figura 21:** Procedimiento 5 en G1, G2 y columna B, procedimiento 6 en H4, G4 y columna B.

7. Ajustar los valores del diámetro efectivo  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  y  $d_{90}$  (Celdas H37, H38 y H39) en función del área acumulada en % (Columna N) y diámetro medio (Columna J) (Figura 22).

G	H	I	J	K	L	M	N	O
Diámetro máximo=		3,37	7,00			n° clases=		25
Diámetro mínimo=		0,01	0,05			tamaño clase=		0,08585
eliminar el % del área ocupada por el silicato respecto al área total								
Diámetro	Clase	Frecuencia	D medio	frec.mod.	Fre ( $\mu\text{m}^2$ )	Frecuencia (%)	A acumulada (%)	% de area
0,05	0,05	24				0	0,00	0
0,06	0,06	0	0,06	0,00	0	0	0,00	0
0,07	0,07	0	0,07	0,00	0	0	0,00	0
0,09	0,09	1	0,08	1,01	0,0053226	0,00277481	0,00	0,0014112
0,11	0,11	1	0,10	1,01	0,0079188	0,004128297	0,01	0,0035107
0,13	0,13	15	0,12	15,20	0,1767974	0,092169265	0,10	0,0503857
0,16	0,16	17	0,15	17,28	0,2983906	0,155559065	0,25	0,129499
0,20	0,20	16	0,18	16,32	0,4184908	0,218170526	0,47	0,2404549
0,24	0,24	28	0,22	28,68	1,092179	0,569382337	1,04	0,530028
0,30	0,30	34	0,27	35,01	1,9797069	1,03207458	2,07	1,0549146
0,36	0,36	45	0,33	46,64	3,9158926	2,041460356	4,12	2,0931486
0,44	0,44	44	0,40	45,96	5,7305044	2,987466364	7,10	3,6124969
0,54	0,54	51	0,49	53,79	9,9586571	5,19171633	12,29	6,2528699
0,65	0,65	32	0,59	34,16	9,388944	4,894709514	17,19	8,7421929
0,80	0,80	29	0,72	31,41	12,819389	6,683092968	23,87	12,141042
0,97	0,97	23	0,88	25,36	15,368879	8,012211044	31,88	16,215845
1,18	1,18	20	1,07	22,54	20,285203	10,57522317	42,46	21,594131
1,44	1,44	12	1,30	13,90	18,569325	9,680689745	52,14	26,51748
1,75	1,75	6	1,59	7,18	14,256921	7,432517095	59,57	30,297467
2,14	2,14	5	1,94	6,24	18,39193	9,588208937	69,16	35,173782
2,61	2,61	2	2,36	2,63	11,506673	5,998738958	75,16	38,224586
3,17	3,17	2	2,88	2,81	18,237644	9,507775421	84,67	43,059996
3,87	3,87	2	3,50	3,05	29,409435	15,33193121	100,00	50,85742
4,71	4,71	0	4,27	0,00	0	0	100,00	50,85742
5,74	5,74	0	5,20	0,00	0	0	100,00	50,85742
7,00	7,00	0	6,34	0,00	0	0	100,00	50,85742
y mayor...		0						
total partículas		409						
total área=		191,81821						
d10		0,4959941						
d50		1,2526736						
d90		3,094637						

Figura 22: Diámetros efectivos  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  y  $d_{90}$ , área acumulada (%) y D medio.

Para cada muestra, los datos se van acumulando en la misma plantilla y permite determinar el diámetro efectivo  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  y  $d_{90}$  global de todas las imágenes. Posteriormente, se observa la evolución de todas las muestras respecto el área total ocupada por los granos y se representan gráficamente las distribuciones del tamaño de grano en función de la frecuencia (%) y el diámetro medio.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Caracterización microestructural

En las figuras 23 a 29 aparecen para cada tiempo de sinterización, una de las 10 imágenes realizadas y su correspondiente curva de distribución de tamaño de grano (DTG). La curva continua es el ajuste de los resultados a la función de distinción de Weibull (Ecuación 2 del apartado 2.2.). Para cada tiempo de sinterización se ha elegido la micrografía cuya DTG más se parece a la muestra del conjunto de las 10 micrografías realizadas.

En la tabla 5.1. se detallan los valores medios y la desviación standard que resultan de promediar los valores correspondientes de los parámetros microestructurales de cada micrografía utilizada. Para caracterizar los materiales correspondientes a cada tiempo de sinterización son los siguientes:

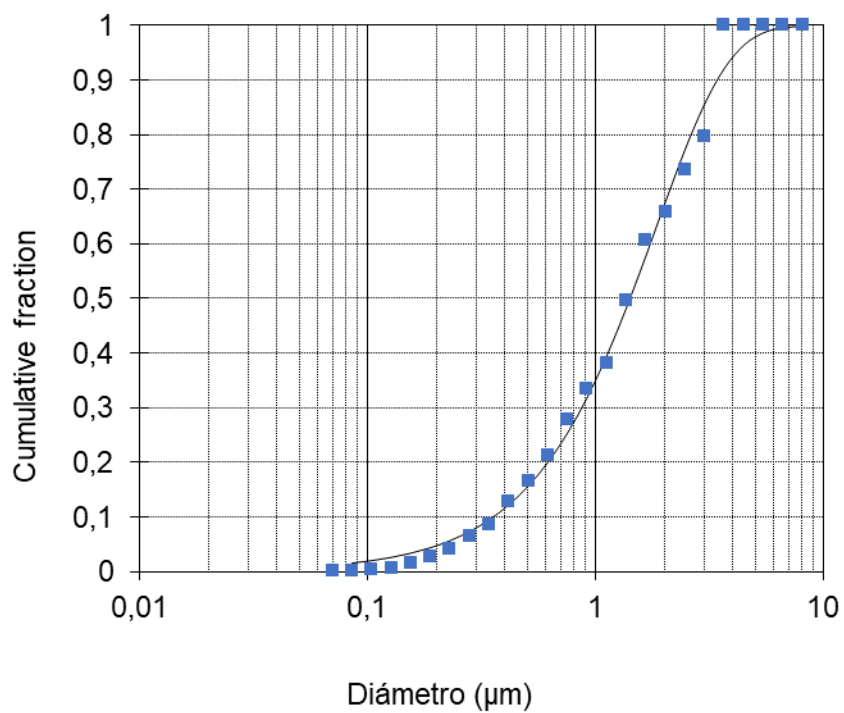
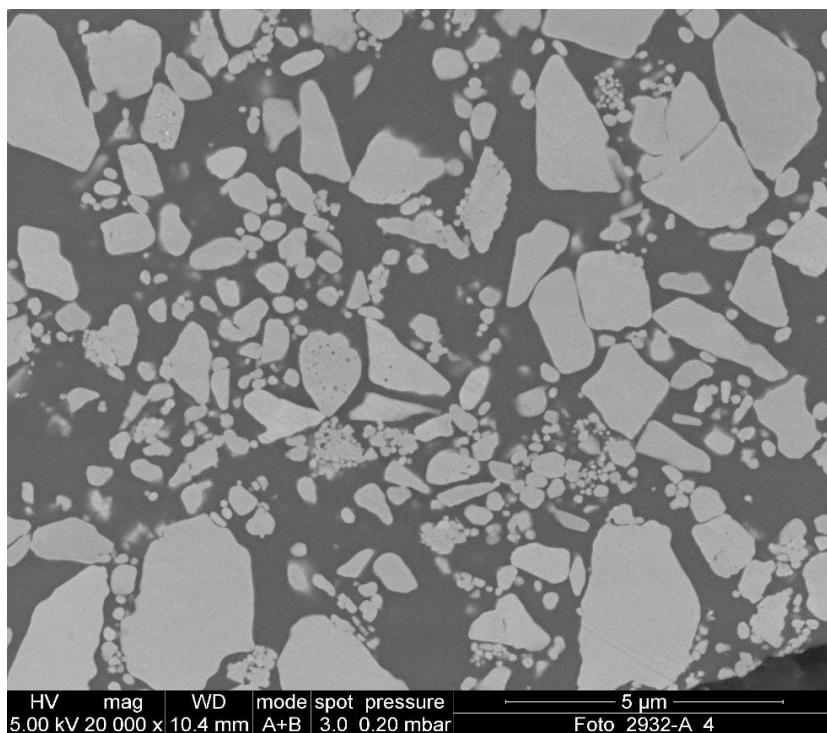
- Número de partículas/micrografía
- Superficie ocupada por granos/superficie total ( $A_g$ )
- Número de partículas/Superficie total (N)
- Tamaño de partícula por debajo del cual se sitúan el 10%, 50% y 90% del volumen de las partículas ( $d_{10}$ ,  $d_{50}$  y  $d_{90}$ )
- Tamaño medio de grano ( $G_M$ )
- Índice de uniformidad (M) de la función de Weibull

En general, en esta tabla se observa que a medida que aumenta el tiempo de sinterización, disminuye el número de partículas por pantalla, la fracción de área ocupada por granos ( $A_g$ ) se mantiene aproximadamente constante, disminuye el número de granos por superficie y aumentan los percentiles ( $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ ), el tamaño medio de grano ( $G_M$ ) y la uniformidad (M). Por lo tanto, cuanto más sinteriza una muestra de circón micronizado, más se estrecha la distribución del tamaño de granos (DTG) y aumenta la homogeneidad. Esto es debido a que la sinterización sigue un mecanismo de disolución-precipitación con el tiempo de permanencia a 1200°C.

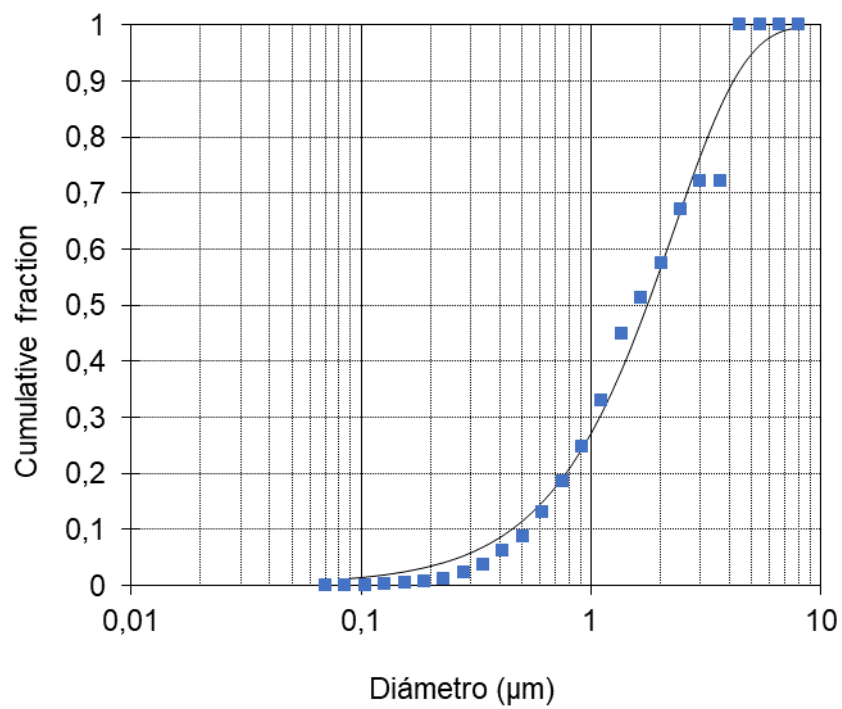
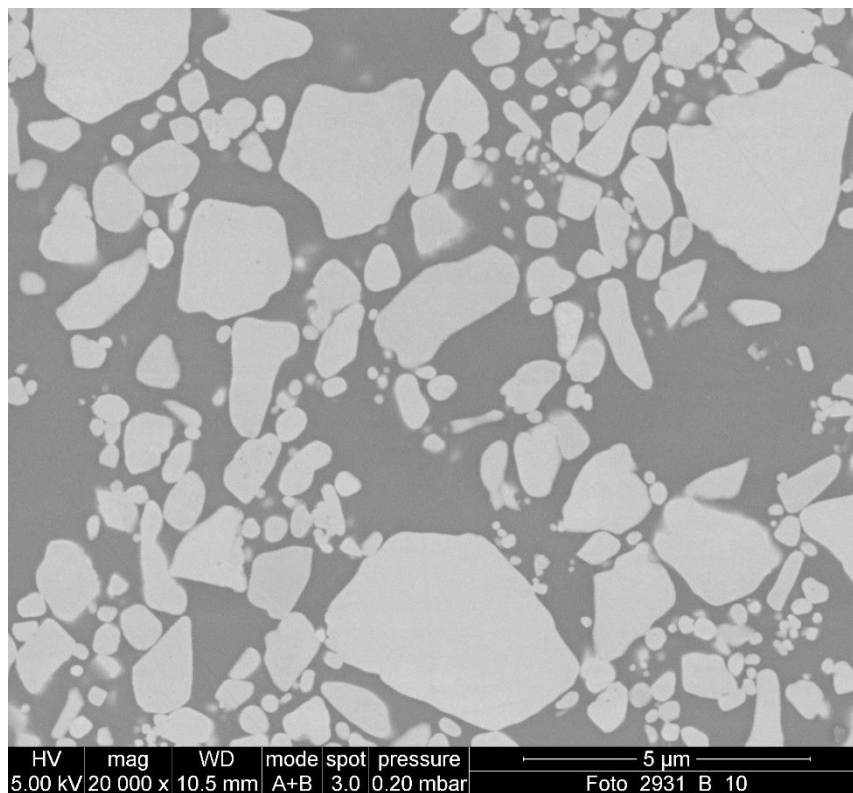
**Tabla 5.1:** Valores de los parámetros microestructurales medios, que resultan de promediar los valores correspondientes a cada micrografía.

<b>Tiempo de sin- terización (min)</b>	<b>5</b>	<b>20</b>	<b>80</b>	<b>320</b>	<b>600</b>	<b>900</b>	<b>1500</b>
<b>Nº de partículas por pantalla</b>	603.50±92.8	334.71±40.83	367.85±74.76	220.13±3.20	203.63±42.94	158.11±22.66	210.25±28.97
<b>Fración de área ocupada por granos (A<sub>g</sub>)</b>	0.525±0.021	0.547±0.029	0.530±0.033	0.57±0.045	0.56±0.028	0.55±0.039	0.56±0.022
<b>Nº granos/su- perficie (N (nº partícu- las/µm<sup>2</sup>))</b>	3.14±0.14	1.74±0.21	1.06±0.23	0.63±0.09	0.59±0.13	0.46±0.07	0.39±0.05
<b>d<sub>10</sub> (µm)</b>	0.30±0.02	0.39±0.02	0.49±0.06	0.63±0.06	0.70±0.09	0.76±0.07	0.80±0.04
<b>d<sub>50</sub> (µm)</b>	1.14±0.13	1.39±0.20	1.49±0.31	1.67±0.24	1.74±0.35	1.89±0.20	2.06±0.17
<b>d<sub>90</sub>(µm)</b>	2.63±0.32	3.13±0.46	3.42±0.33	3.64±0.38	3.75±0.18	3.75±0.65	3.92±0.83
<b>G<sub>m</sub></b>	1.43±0.10	1.79±0.20	2.00±0.34	2.22±0.30	2.29±0.32	2.46±0.29	2.60±0.24
<b>M</b>	1.40±0.14	1.46±0.12	1.57±0.11	1.76±0.15	1.81±0.14	1.93±0.28	1.97±0.18

**Figura 23:** Muestra 2932-A con tiempo de sinterización de 5 min: Micrografía (parte superior) y distribución del tamaño de grano (DTG) (parte inferior).

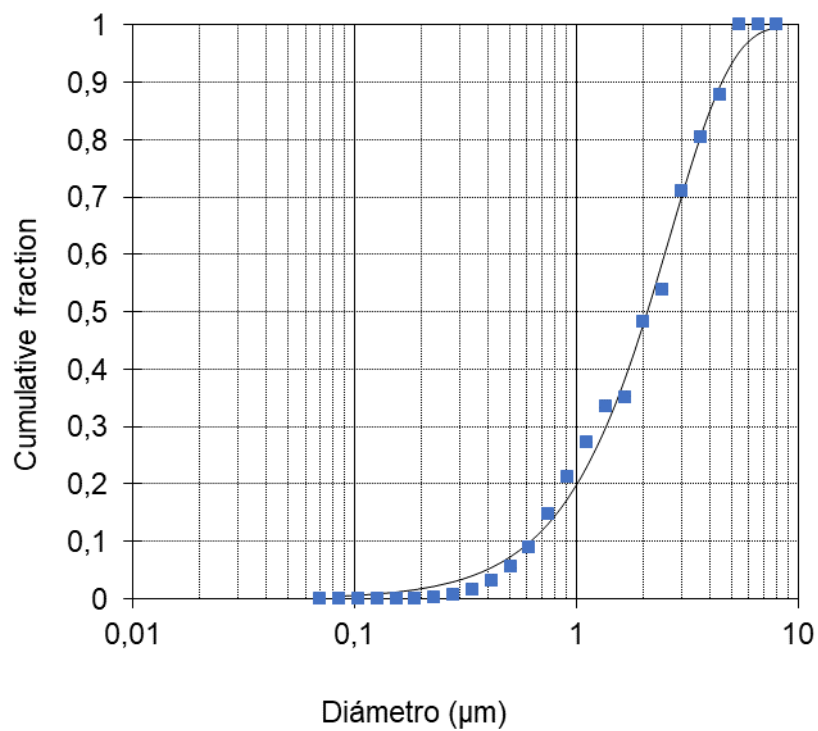
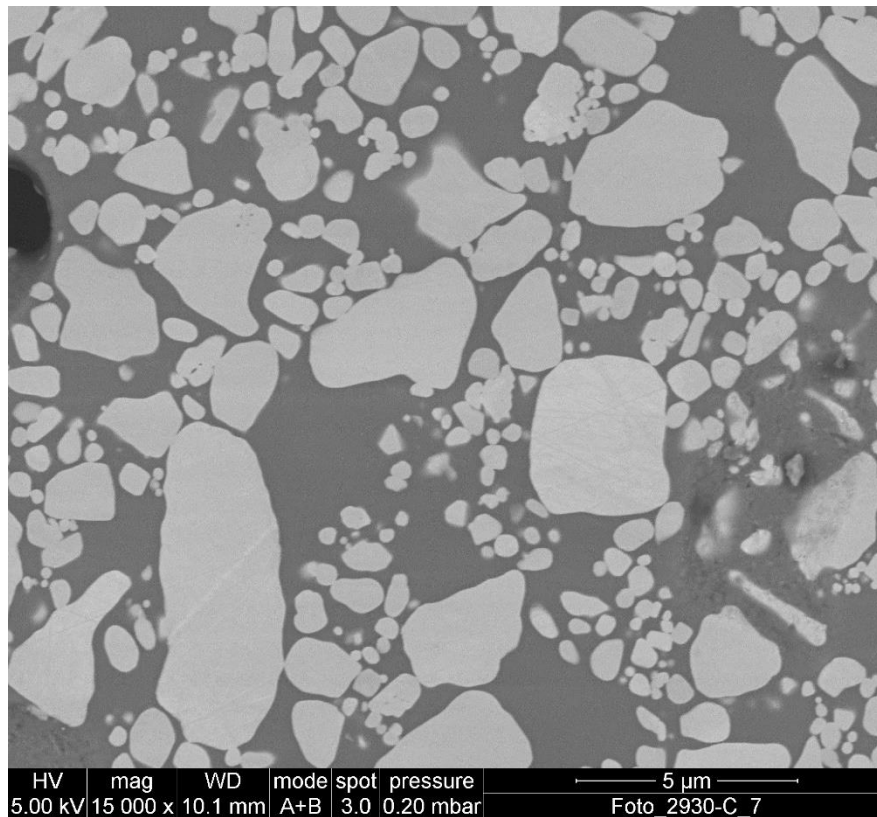


**Figura 24:** Muestra 2931-B con tiempo de sinterización de 20 min: Micrografía (parte superior) y distribución del tamaño de grano (DTG) (parte inferior).

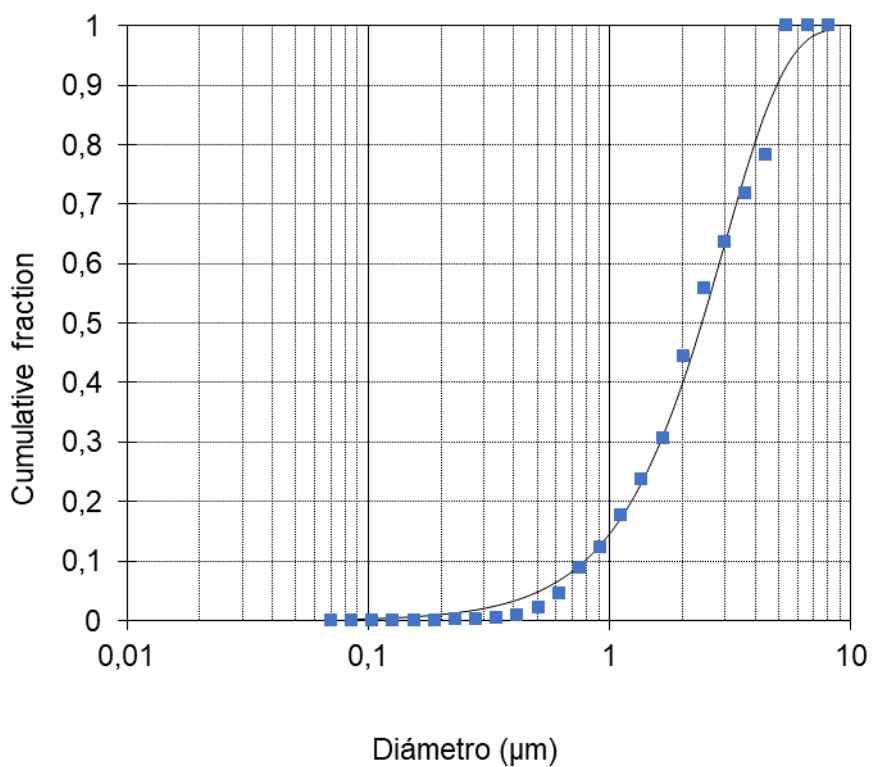
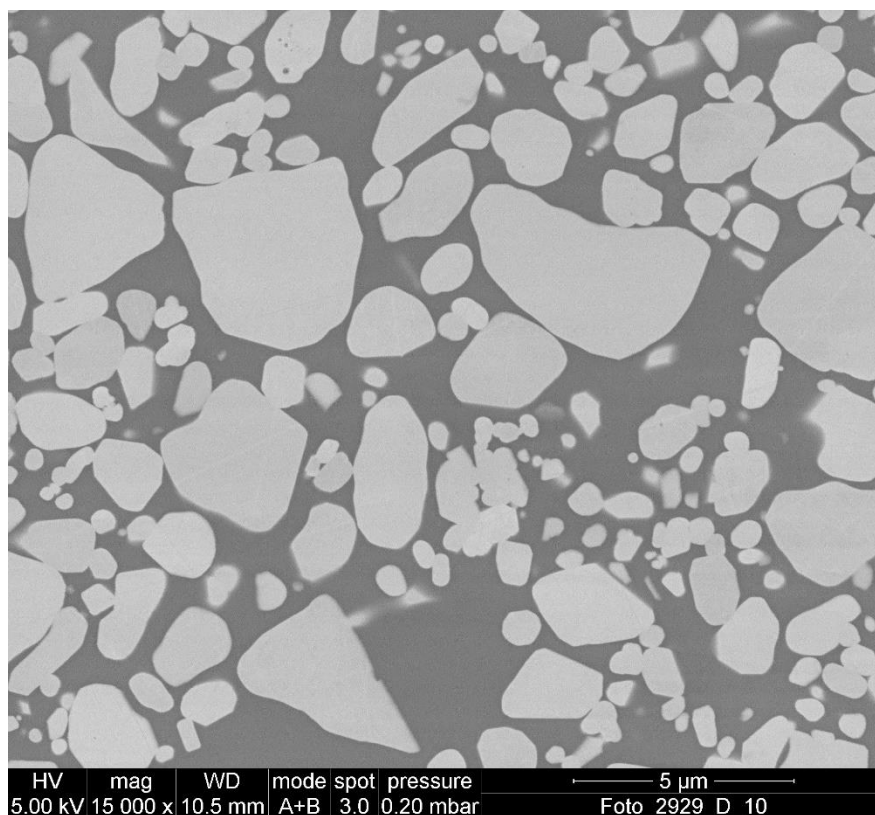




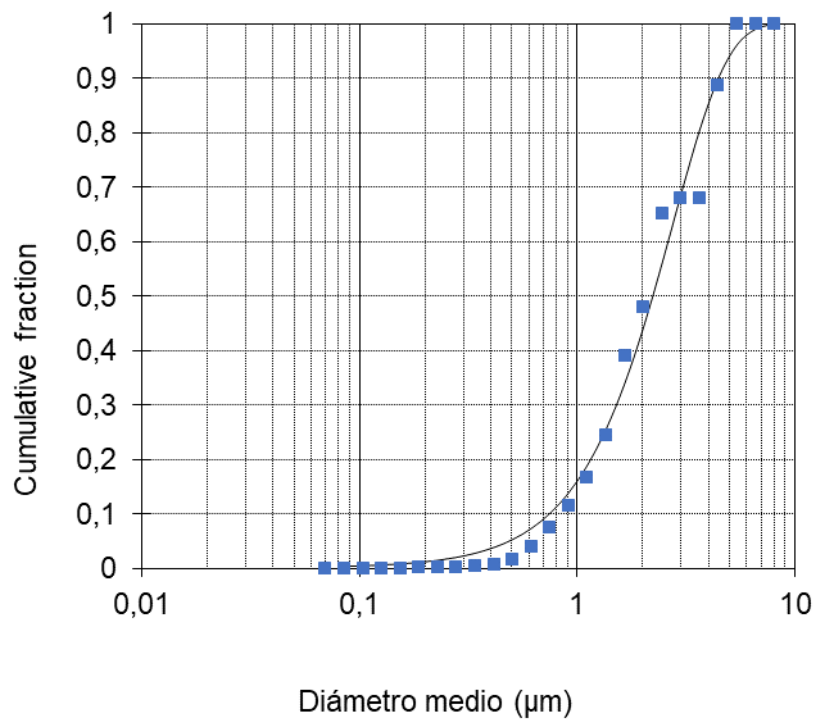
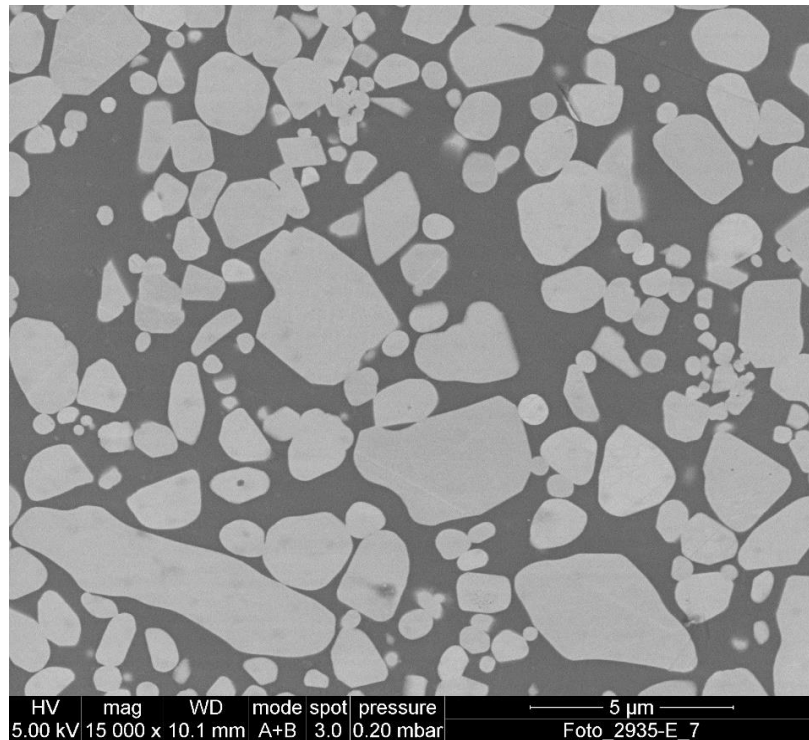
**Figura 25:** Muestra 2930-C con tiempo de sinterización de 80 min: Micrografía (parte superior) y distribución del tamaño de grano (DTG) (parte inferior).



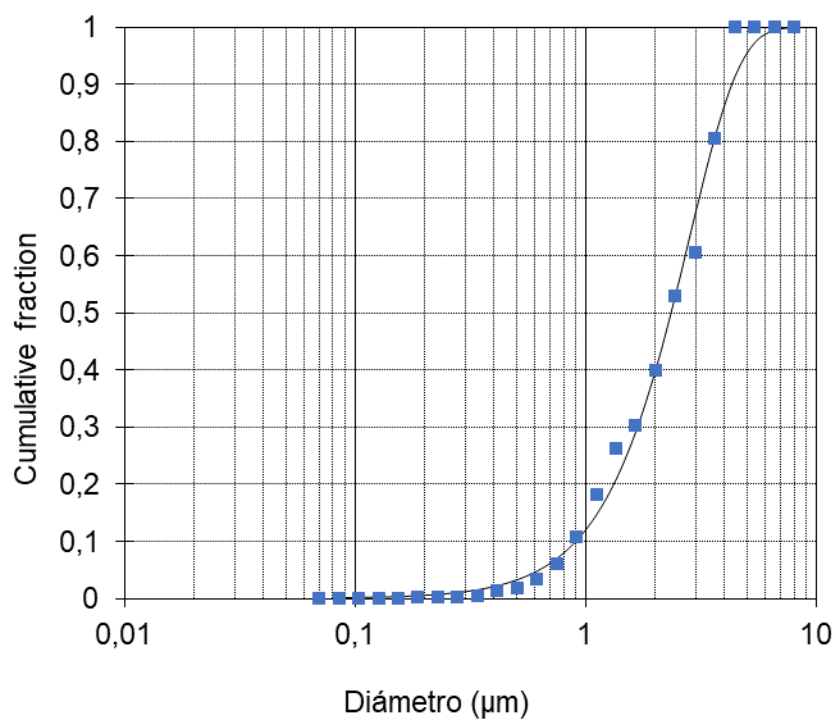
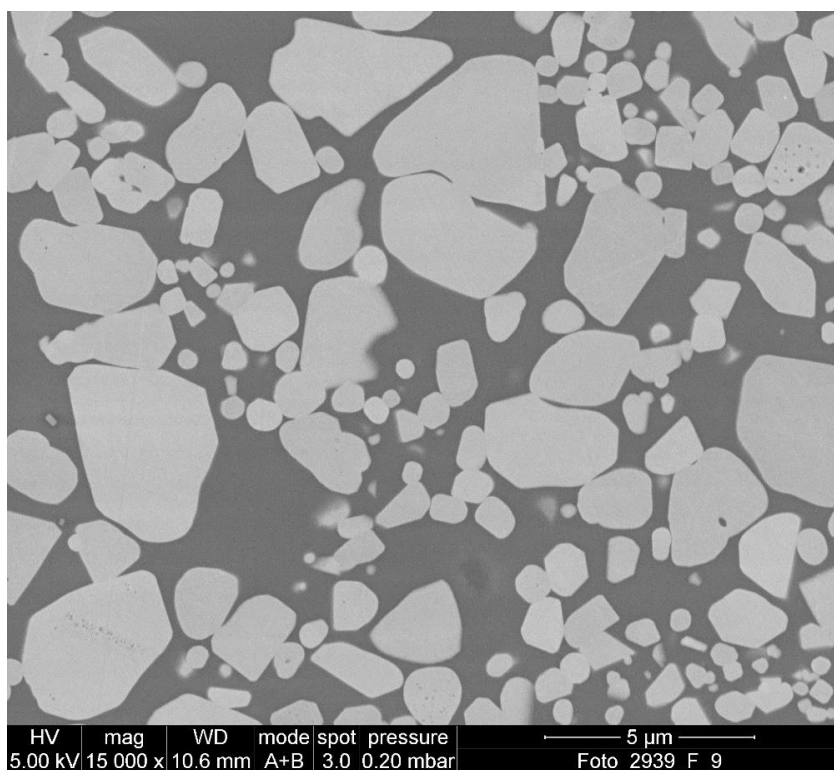
**Figura 26:** Muestra 2929-D con tiempo de sinterización de 320 min: Micrografía (parte superior) y distribución del tamaño de grano (DTG) (parte inferior).



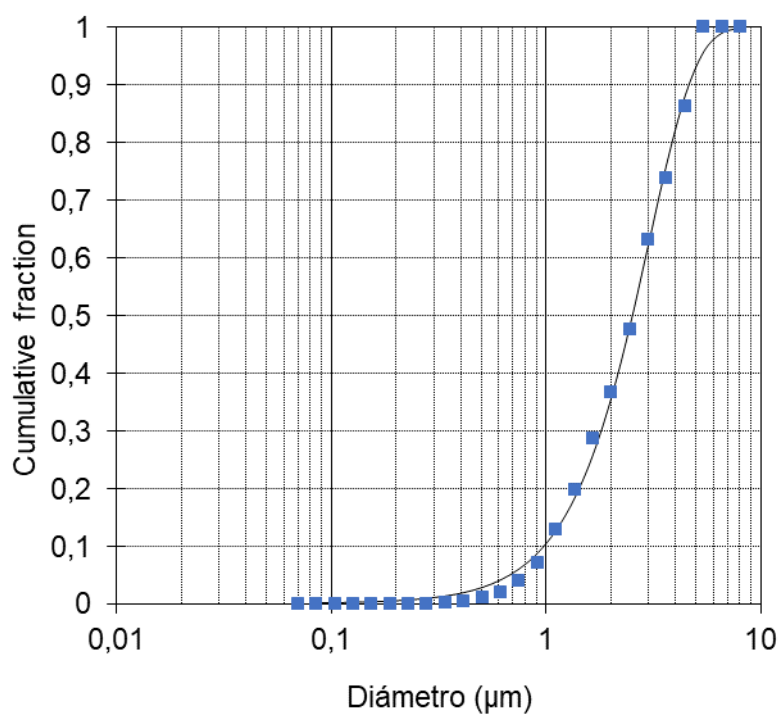
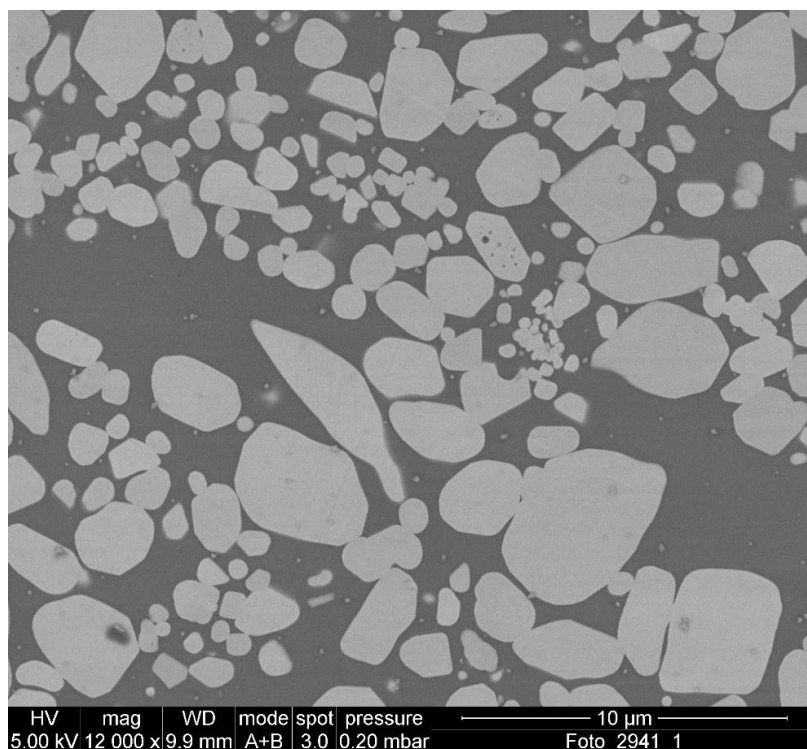
**Figura 27:** Muestra 2935-E con tiempo de sinterización de 600 min: Micrografía (parte superior) y distribución del tamaño de grano (DTG) (parte inferior).



**Figura 28:** Muestra 2939-F con tiempo de sinterización de 900 min: Micrografía (parte superior) y distribución del tamaño de grano (DTG) (parte inferior).



**Figura 29:** Muestra 2941-G con tiempo de sinterización de 1500 min: Micrografía (parte superior) y distribución del tamaño de grano (DTG) (parte inferior).



En la tabla 5.2 aparecen los mismos parámetros standard, pero considerando cada medida, comprende todas las micrografías correspondientes a cada tiempo de sinterización.

**Tabla 5.2:** Valores de los parámetros microestructurales tratados conjuntamente todas las pantallas de cada muestra.

<b>Tiempo de sinterización (min)</b>	<b>5</b>	<b>20</b>	<b>80</b>	<b>320</b>	<b>600</b>	<b>900</b>	<b>1500</b>
<b>N° de partículas por pantalla</b>	4828	2343	2575	1761	1629	1423	1682
<b>Fracción de área ocupada por granos (<math>A_g</math>)</b>	0.525	0.547	0.539	0.566	0.559	0.548	0.562
<b>N° granos/superficie (N (n° partículas/<math>\mu\text{m}^2</math>))</b>	3.14	1.74	1.07	0.64	0.59	0.46	0.39
<b><math>d_{10}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	0.30	0.40	0.49	0.62	0.69	0.75	0.80
<b><math>d_{50}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	1.15	1.40	1.54	1.66	1.70	1.88	2.04
<b><math>d_{90}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	2.61	3.24	3.43	3.73	3.81	3.84	3.75
<b><math>G_M</math></b>	1.40	1.78	2.01	2.21	2.29	2.44	2.58
<b>M</b>	1.38	1.42	1.52	1.71	1.75	1.86	1.95
<b><math>S^2</math></b>	0.00040	0.00044	0.00046	0.00043	0.00062	0.00020	0.00017

Los altos valores de la desviación standard que se obtienen al promediar los resultados de las distintas micrografías representadas al mismo tiempo de sinterización indican que a los aumentos utilizados (15000-20000), la microestructura de las piezas obtenidas es heterogéneas (Tabla 5.1).

A escala más fina, del orden del tamaño de la partícula de circon más grande ( $\approx 5\mu\text{m}$ ) la heterogeneidad todavía es mayor, como puede apreciarse de la observación de las micrografías obtenidas (Figuras 23 a 29). Como consecuencia de esta heterogeneidad deben de realizarse al menos 8 a 10 micrografías para cada muestra y promediar los resultados o bien tratar las micrografías conjuntamente (Tabla 5.2).

De forma general, con el aumento del tiempo de tratamiento térmico se van produciendo una serie de cambios tales como: una eliminación progresiva de las partículas pequeñas, un incremento del tamaño de las partículas medianas y un pequeño aumento de las más grandes, como puede apreciarse del examen de las figuras 23 a 29. Este mismo comportamiento se aparece al observar que el aumento de los parámetros  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  y  $d_{90}$  con el tiempo de tratamiento térmico es tanto menor cuanto mayor es el tamaño de grano considerado (Figura 23.8).

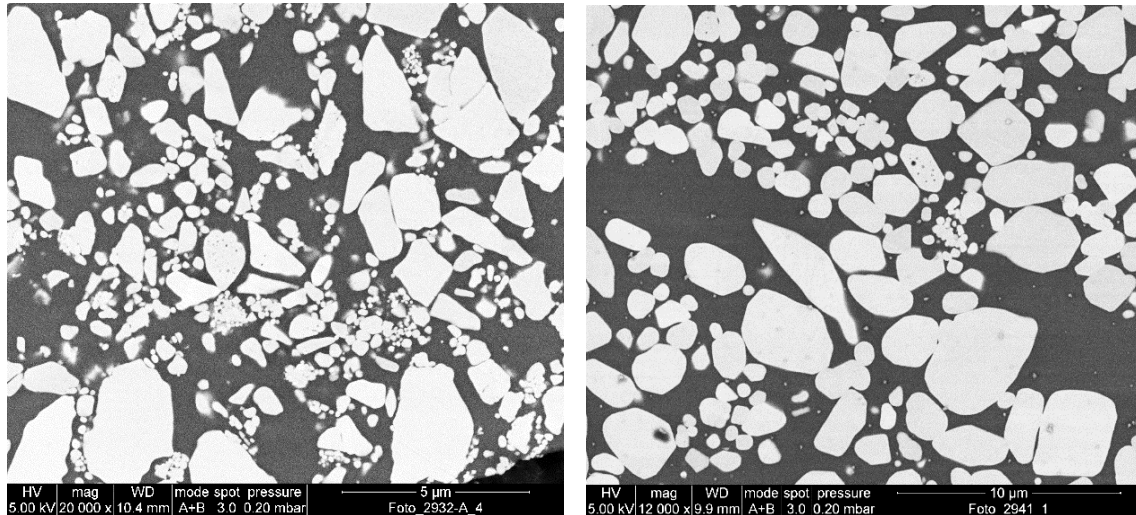
La concentración de partículas ( $n^\circ$  de partículas/ $\mu\text{m}^2$ ), directamente relacionado con el parámetro N ( $n^\circ$  de partículas /superficie total) disminuye considerablemente con el tiempo de tratamiento térmico (Figura 32) debido a la eliminación progresiva de las partículas más pequeñas.

La razón superficie ocupada por partículas/superficie total ( $A_g$ ), directamente relacionada con la fracción volumétrica de circon en el composite, aumenta de forma asintótica con el tiempo del tratamiento, tendiendo a un valor constante para tiempos más largos. Esto se debe a que la porosidad del composite sigue la misma tendencia disminuyendo. En efecto, la fracción volumétrica circon/vidrio,  $\phi$ , aunque permaneciese constante o se redujese un poco por disolución en el medio, promueve una disminución de  $A_g$ . Ahora bien, una disminución de la porosidad del compuesto, que reduce la superficie total, es capaz de contrarrestar los efectos antes mencionados y provocar que  $A_g$  aumente contrariamente a lo que en principio pudiera parecer.

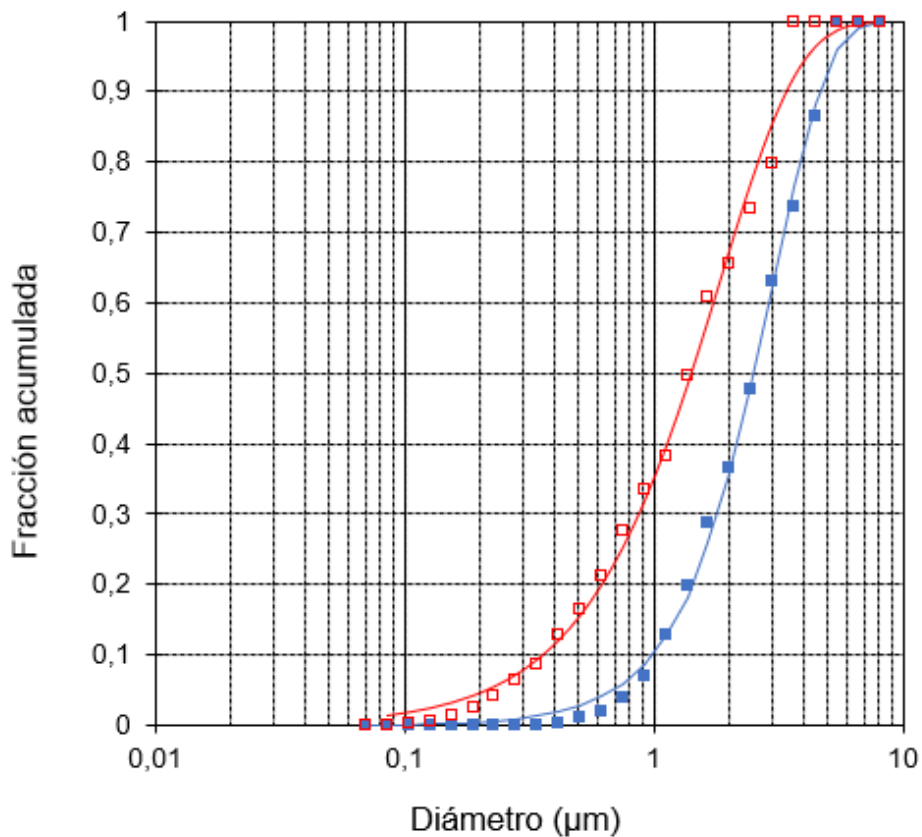
Los DTG's obtenidos, tanto medidos en cada micrografía (Figura 23 a 29 y tabla 5.1) como los que resultan de considerar conjuntamente todas las micrografías corresponden a un mismo tiempo de permanencia (Figura 33 y tabla 5.2.), se ajustan bien a la función de distribución de Weibull (ecuación 2 apartado 2.2.). Se aprecia claramente un incremento del tamaño medio de la DTG,  $G_M$  y del índice de uniformidad (M) con la duración del tratamiento térmico (Figura 34).

### 5.1.1. Evolución de la microestructura durante el tratamiento térmico

La evolución microestructural de las muestras estudiadas se representa en la figura 30 en función de las micrografías más representativas para el tiempo de permanencia de 5 min y de 1500 min. En la figura 31 se representan gráficamente la distribución del tamaño de grano de estos tiempos de permanencia.



**Figura 30:** Micrografías en tiempo de permanencia de 5 min (Izquierda) y de 1500 min (Derecha).



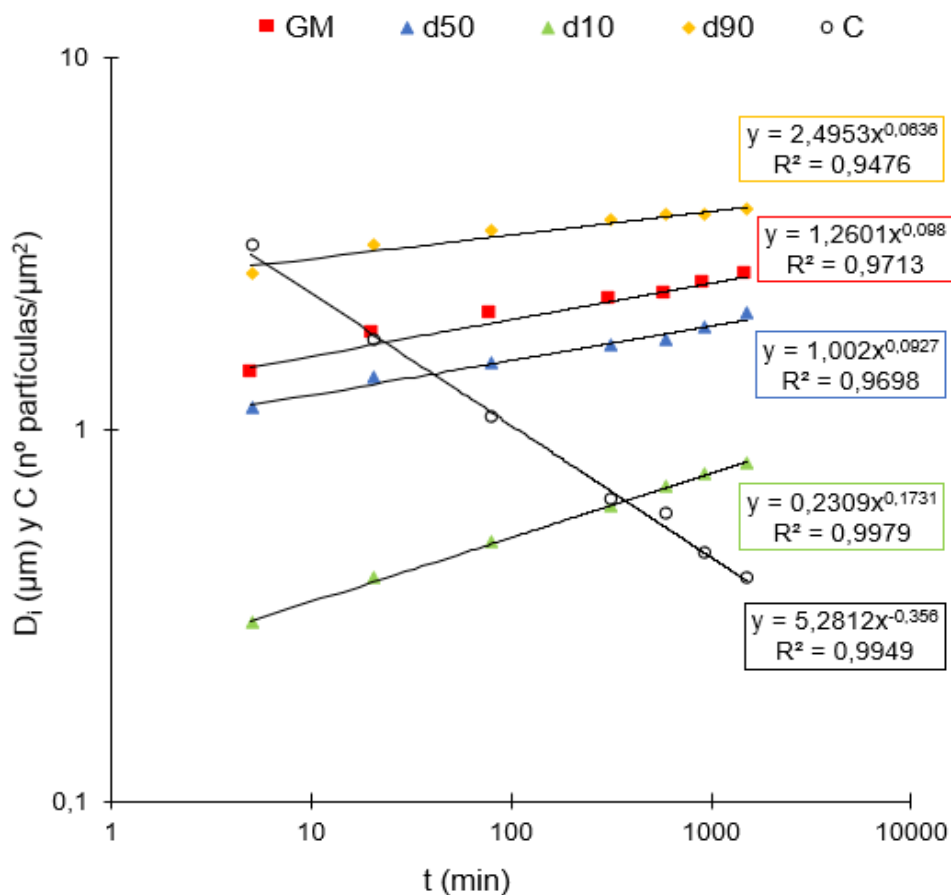
**Figura 31:** Distribución granulométrica de los tiempos de permanencia de 5 min (rojo) y 1500 min (azul).



Estas representaciones permiten observar la evolución microestructural más claramente respecto los datos comentados anteriormente. Se comprueba que, con el aumento del tiempo de permanencia, se eliminan las partículas más pequeñas, aumento del tamaño medio de grano ( $G_M$ ) y la distribución se hacía más estrecha. Además, se aprecia que los granos se hacían más redondeados y en algunos de ellos se producían por coalescencia.

### 5.1.2. Evolución de los parámetros microestructurales

La evolución de los parámetros  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ ,  $G_M$  y  $C$  se representan en la figura 32. En general, todos los percentiles aumentan con el tiempo de permanencia. En el caso de  $d_{10}$ , es el que más crece (mayor pendiente), lo que indica que las partículas más pequeñas se van eliminando progresivamente debido a que se reducen por disolución y precipitan sobre las partículas más grandes. Para el percentil  $d_{90}$ , crece menos (menor pendiente). Mientras que para el percentil  $d_{50}$  y  $G_M$  de Weibull son muy parecidos y varían de forma paralela. El parámetro  $C$ , nos indica que el número de partículas por unidad de superficie se reduce con el tiempo de permanencia, confirmando la evolución de los anteriores parámetros.

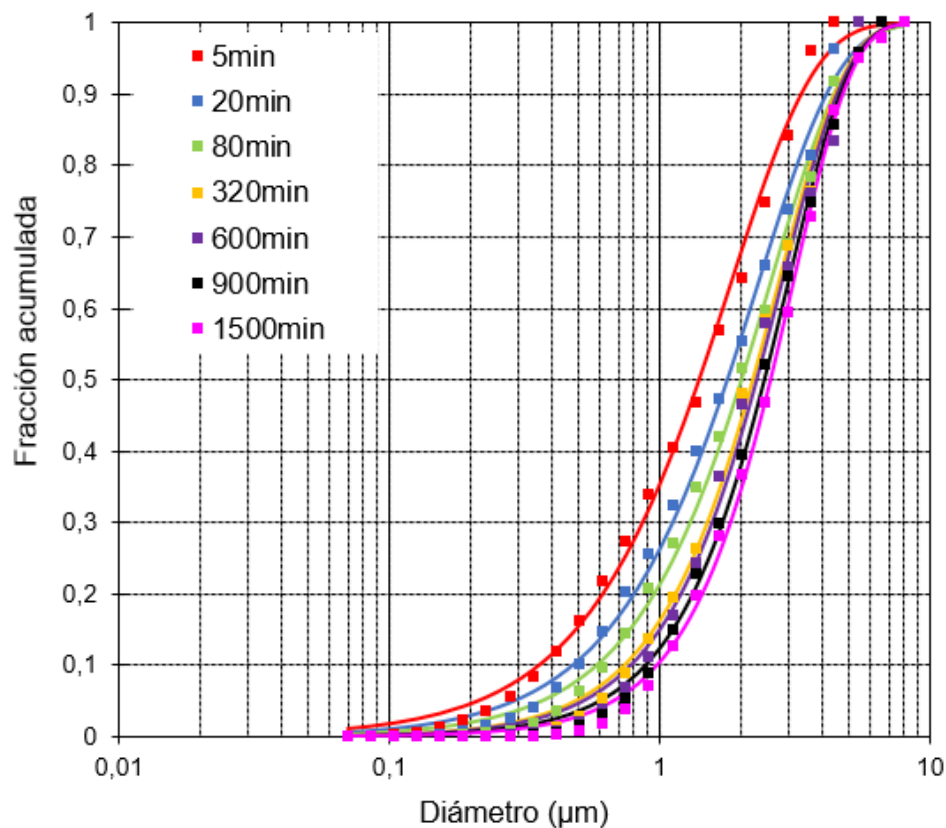


**Figura 32:** Evolución de los parámetros microestructurales.

## 5.2. Distribución de Raleigh y Weibull

### 5.2.1. Distribución de Weibull

El ajuste de los resultados experimentales al modelo de Weibull se representa de forma acumulada en la figura 33. Se puede apreciar como en todos los casos, las DTG's experimentales (puntos) se ajustan bien al modelo (líneas continuas).

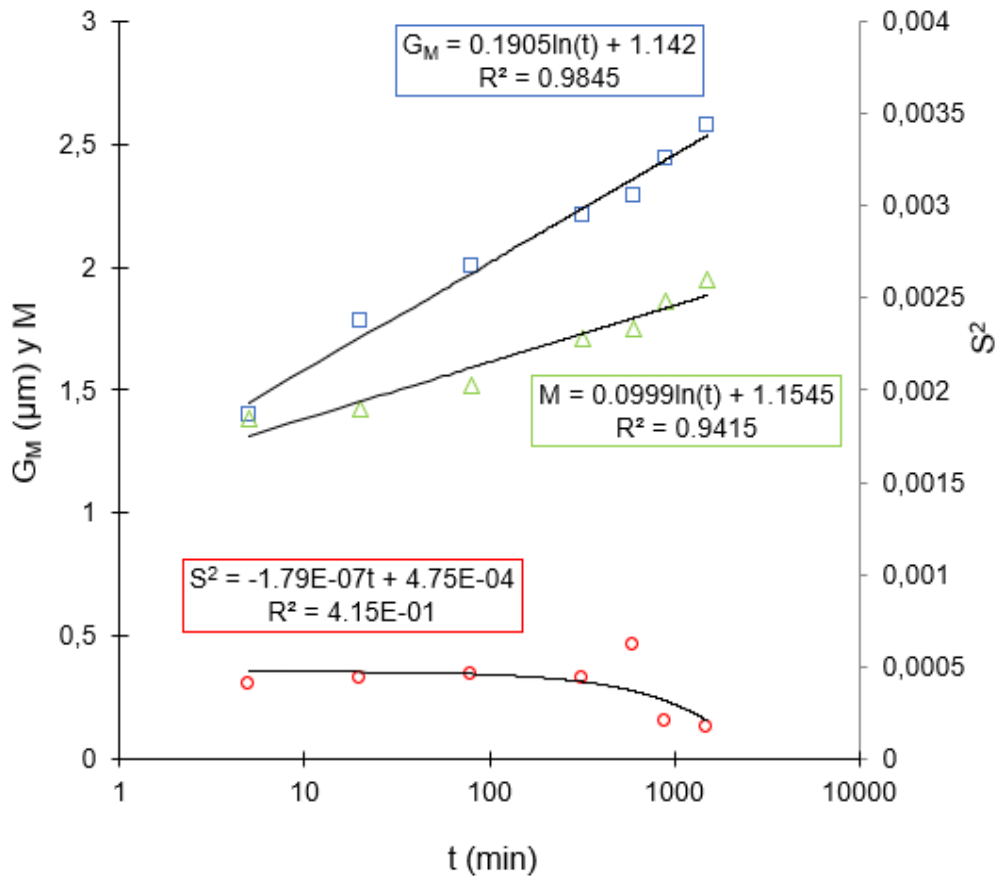


**Figura 33:** Las DTG's experimentales y ajustadas al modelo de Weibull, correspondientes a los distintos tiempos de sinterización, se representan en forma acumulada.

#### 5.2.1.1. Evolución de los parámetros de Weibull

La evolución de los parámetros de Weibull con el tratamiento térmico (Figura 34) indica a que tamaño medio de grano ( $G_M$ ) y el índice de uniformidad ( $M$ ) aumenta con el tiempo de tratamiento térmico.

Así mismo se aprecia que la varianza,  $S^2$ , presenta valores bajos con el tiempo, se hacen más pequeños con el tratamiento térmico indicando que se ajustan mejor.



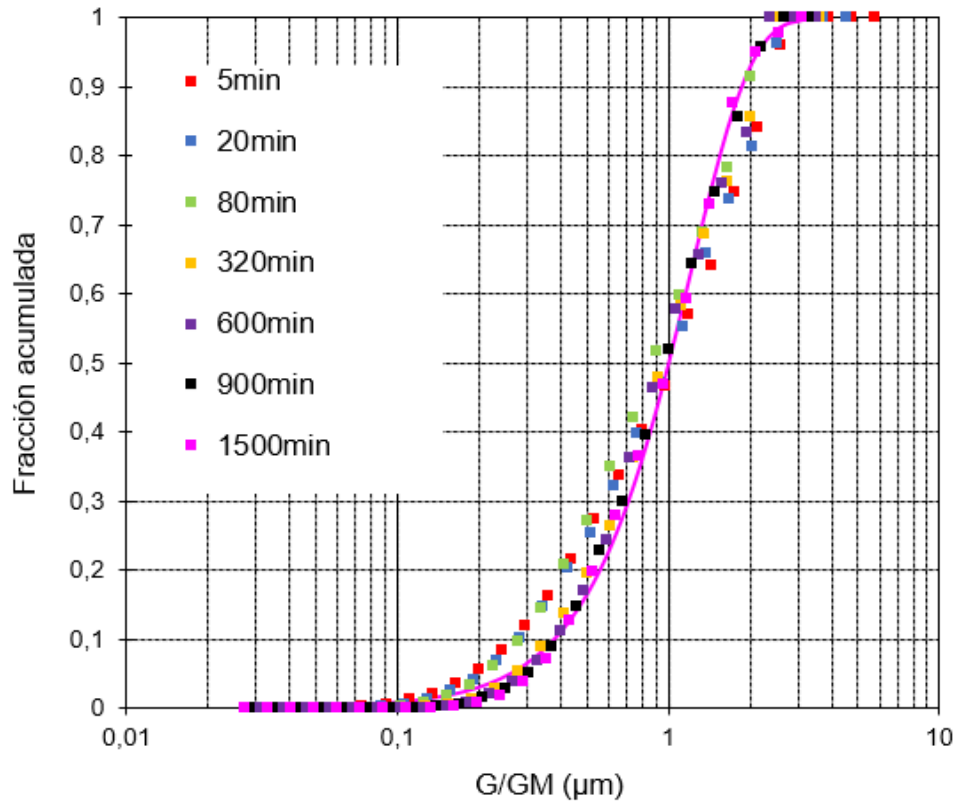
**Figura 34:** Evolución de los parámetros de Weibull con el tratamiento térmico.

### 5.2.1.2. Evolución de las DTG's normalizados

La evolución de la distribución del tamaño del grano (DTG's) normalizado se muestra en la figura 35.

Estos se han obtenido de dividir el tamaño de grano,  $G$ , de cada DTG por el correspondiente valor medio,  $G_M$ .

Se confirma que, para tiempos de sinterización elevados, las curvas de 600, 900 y 1500 min se superponen. Lo que indica que se ha alcanzado un crecimiento del tamaño de grano del círculo estacionario. En este caso, el valor de la uniformidad ( $M$ ) se mantiene constante  $M=2$ , de acuerdo con los modelos teóricos de crecimiento de grano y solo aumenta  $G_M$ .



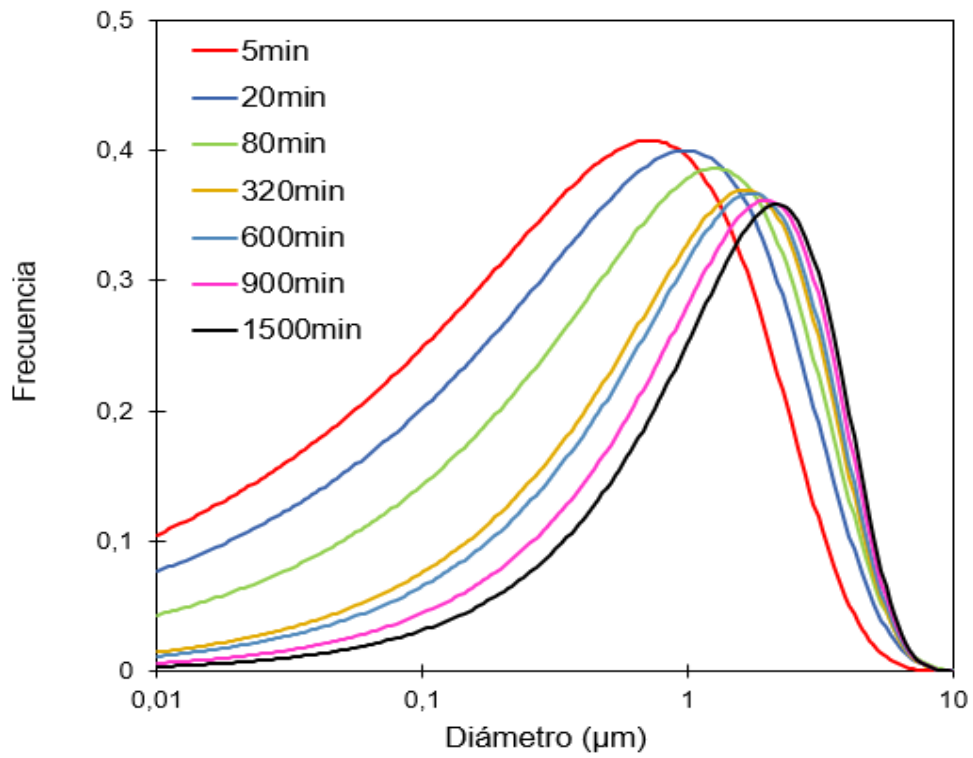
**Figura 35:** Evolución de la DTG's normalizados.

### 5.2.1.3. Evolución de las DTG's en forma diferencial

Las curvas se han calculado, teóricamente, utilizando los valores de  $G_M$  y  $M$  obtenidos de los ajustes al modelo de Weibull de la DTG en forma acumulada. Se expresan los DTG's en forma diferencial (Figura 36) a partir de la ecuación 7 que, es la expresión de la ecuación de Weibull en forma diferencial:

$$f(x) = 0.6931 \left( \frac{G}{G_M} \right)^{M-1} \cdot \exp \left[ -0.6931 \left( \frac{G}{G_M} \right)^M \right] \quad (7)$$

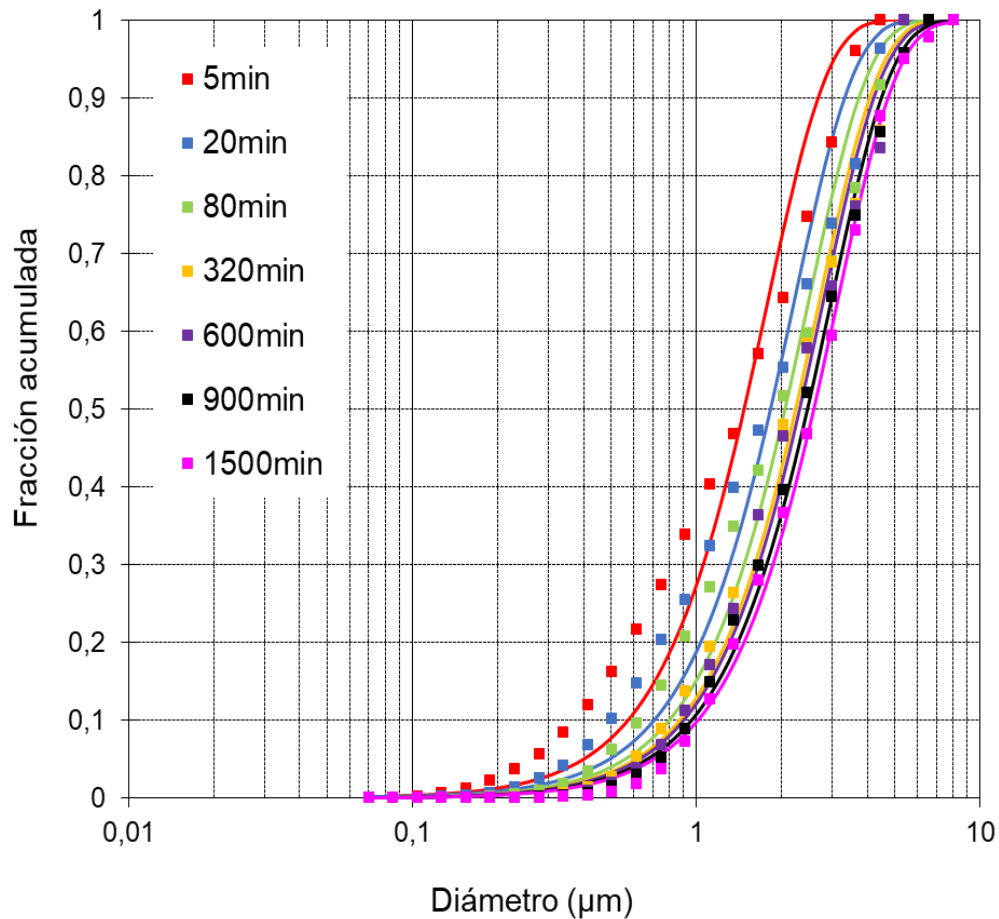
Se comprueba que, con el tiempo de sinterización, crecen los granos, desaparecen los finos, el tamaño medio aumenta, los granos gruesos apenas aumentan y la amplitud de la curva se estrecha y evoluciona hacia tamaños más gruesos.



**Figura 36:** Evolución de la DTG's en forma diferencial.

### 5.2.2. Distribución de Rayleigh

La evolución de las DTG's con el tratamiento térmico aplicando el ajuste de los resultados experimentales al modelo de Rayleigh se muestra en la figura 37. Se confirma que solo para tiempos de permanencia altos, las curvas se ajustan a este modelo con  $M=2$ .

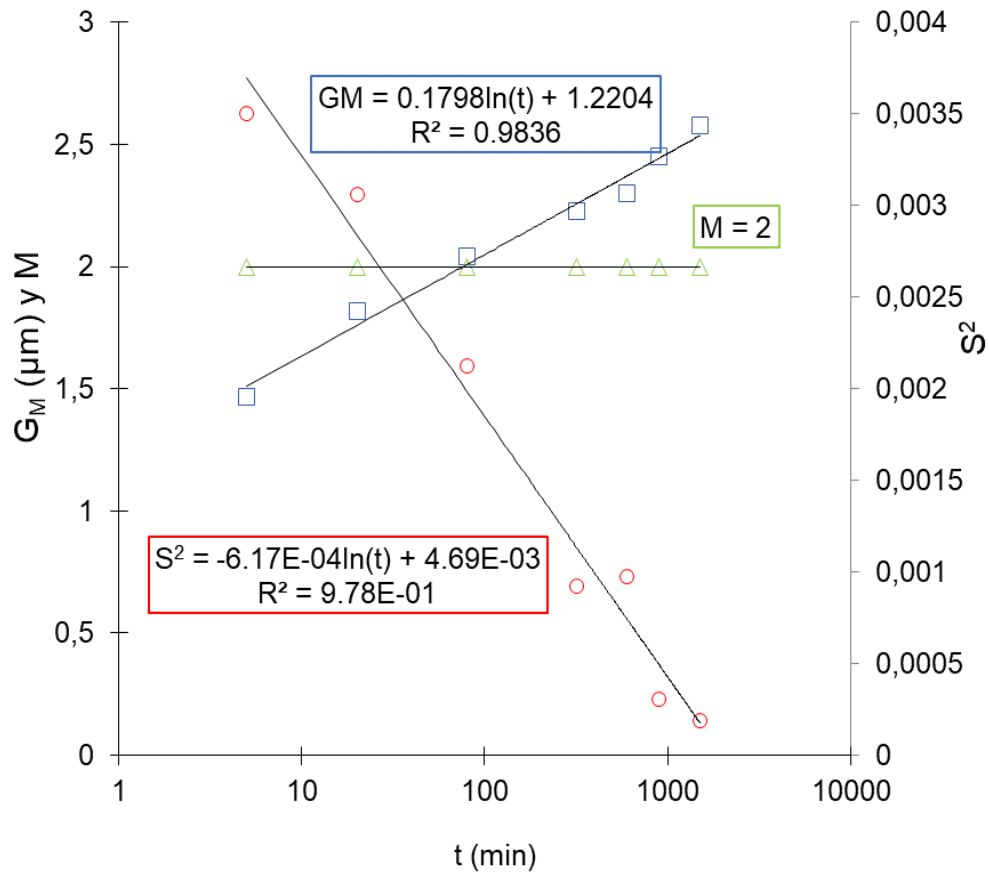


**Figura 37:** Evolución de los datos experimentales con el ajuste de Rayleigh.

### 5.2.2.1. Evolución de los parámetros de Rayleigh

La evolución de los parámetros de Rayleigh con el tratamiento térmico se muestra en la figura 38, se cumple que  $G_M$  aumenta manteniendo constante  $M=2$ .

Se aprecian valores elevados de la varianza ( $S^2$ ), lo que indica que los ajustes no son buenos. Solo los valores de  $S^2$  son bajos cuando alcanza un crecimiento de grano estacionario a tiempo de permanencia elevados.

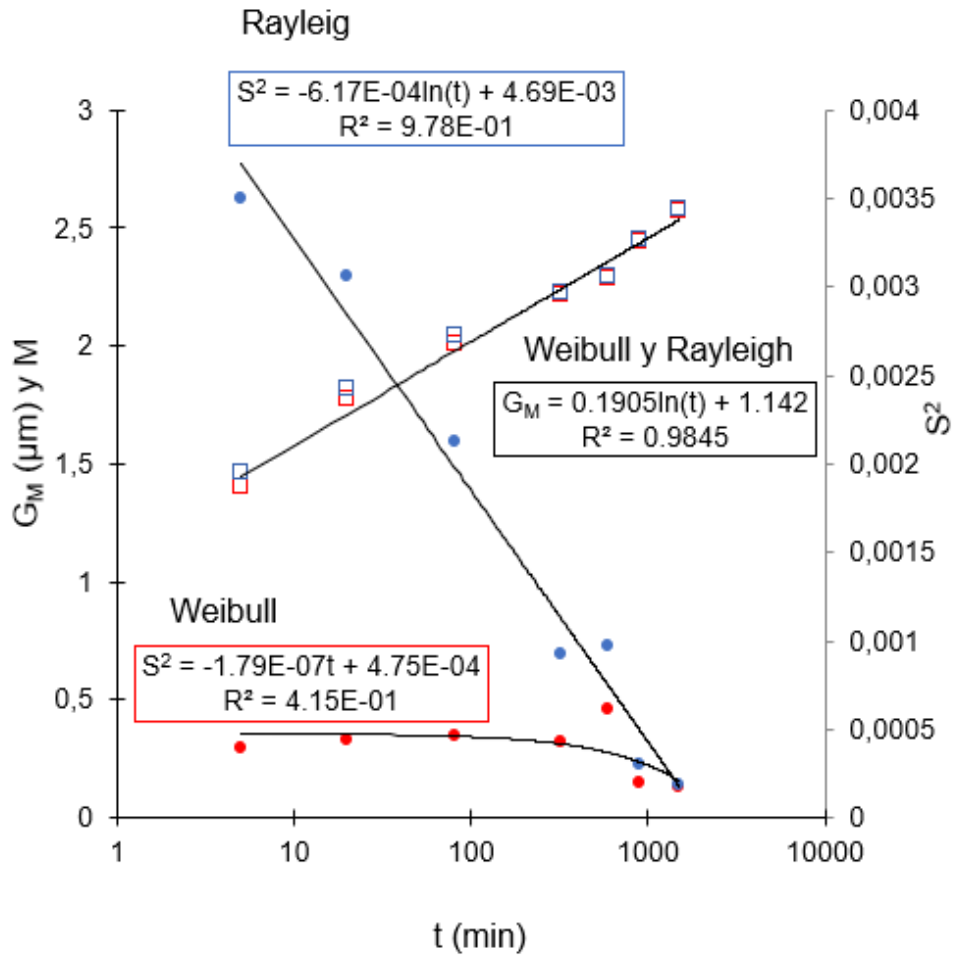


**Figura 38:** Evolución de los parámetros de Rayleigh.

### 5.2.3. Comparación de las distribuciones Weibull y Rayleigh

Al comparar la bondad de los modelos se aprecia que, excepto para tiempos de tratamiento térmico muy largos, el modelo de Weibull es mejor que el de Rayleigh ( $S^2$  para Weibull menos que para Rayleigh) (Figura 39). Ahora bien, los valores de  $G_M$  obtenido por uno u otro modelo son muy parecidos.

Con la varianza ( $S^2$ ) se confirma que el modelo de Weibull describe mejor la evolución de los DTG's con el tiempo de permanencia. Únicamente, para tiempos de permanencia superiores a 600 min, ambos modelos son equivalentes.



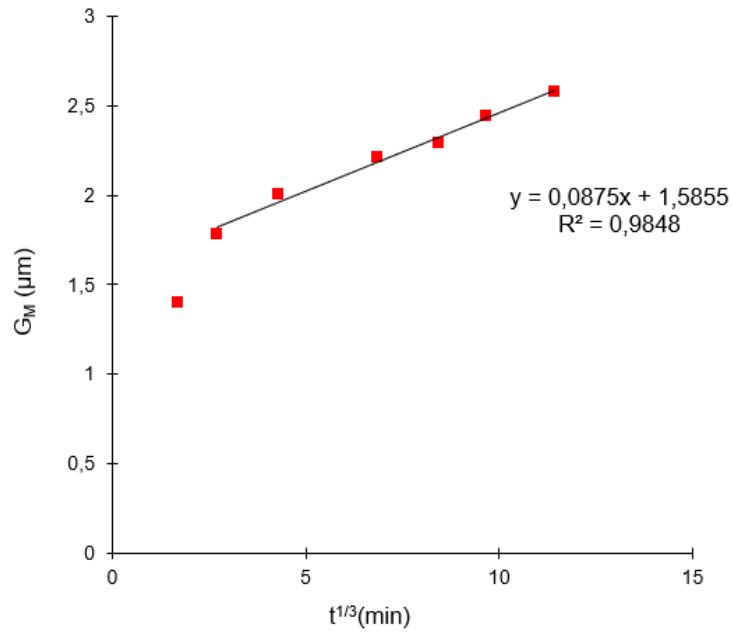
**Figura 39:** Comparación de las distribuciones de Weibull y Rayleigh.

### 5.3. Mecanismo del crecimiento de grano

Para la comprobar si el crecimiento de grano se produce por el mecanismo de Ostwald ripening controlado por la difusión de acuerdo con la ecuación 5, se ha representado  $G_M$  en función de  $t^{1/3}$  (Figura 40).

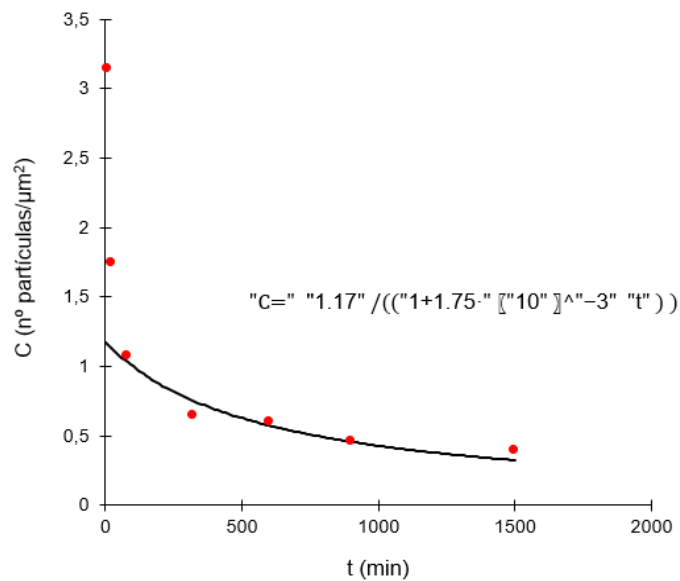
Según Streitenberger, se comprueba que para tratamientos térmicos superiores a 20 min los resultados se ajustan bien a una recta con una pendiente alta relacionada con la constante de velocidad del proceso. Se confirma, por lo tanto, que el mecanismo de Ostwald ripening controlado por la difusión es el que controla el crecimiento de grano.





**Figura 40:** Comprobación del mecanismo del crecimiento de grano controlado por la difusión, considerando el tamaño medio de grano ( $G_M$ ).

Si se conduce la concentración de partículas,  $C$ , según Streitenberger, los resultados deben de ajustarse a la ecuación 6 al representar  $C$  en función del tiempo de permanencia. Se confirma que, para valores de tiempos de permanencia superiores a 80 min, el modelo describe adecuadamente los resultados (Figura 41).



**Figura 41:** Comprobación del mecanismo del crecimiento de grano controlado por la difusión, considerando la concentración de partículas ( $C$ ).



## 6. CONCLUSIONES

De acuerdo con este estudio realizado, se han establecido las siguientes conclusiones:

- Se ha establecido un procedimiento experimental que permite determinar la evolución que sigue las DTG's de los granos de circonio con el tiempo del tratamiento térmico isoterma.
- Las DTG's experimentales obtenidas pueden ser descritas adecuadamente por el modelo de Weibull.
- De forma general, conforme aumenta el tiempo de tratamiento térmico aumenta el tamaño medio de la distribución,  $G_M$ , y el índice de uniformidad,  $M$ .
- Únicamente, para tratamientos térmicos largos se obtiene un valor de  $M=2$  (modelo de Rayleigh).
- Se confirma que solo se alcanza un crecimiento de grano estacionario para tiempos de tratamiento térmico largos.
- Se ha comprobado que el crecimiento de grano sigue un mecanismo de Ostwald ripening controlado por la difusión, excepto para tiempos del tratamiento térmico cortos.



## 7. BIBLIOGRAFÍA

- **Arato, A.M. (1995).** *Obtención de circonio estabilizado con MgO*. Tesis Doctoral. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. Universidad Autónoma de Nuevo León. Monterrey (Méjico).
- **Blasco, E. (2017).** *Sinterización de compactos de vidrio y composites vidrio-circón. Mecanismo y cinética del proceso*. Tesis doctoral. Universitat Jaume I de Castelló. Escuela superior de Tecnología y Ciencias Experimentales. Departamento de ingeniería Química. 349 p. Castellón.
- **Bruni, Y.L. (2013).** *Compositos del sistema  $ZrO_2$ -CaO- $Al_2O_3$  obtenidos por reacción-sinterización de zirconia y cemento de alta alúmina*. Tesis doctoral. Universidad Nacional de la Plata. Facultad de Ciencias Exactas (FCE-UNLP). Departamento de química. 232 p. Buenos Aires.
- **García, A. y Olmo, L. del (1970).** *Comportamiento del circón a temperaturas elevadas*. BOL. SOC. ESP. CERÁM., Vol. 9 (5): 555-578 p.
- **German, R.M. (2014).** *Sintering from empirical observations to scientific principles*. Elsevier. 115-119.
- **German, RM, Suri, P. y Park, SJ J Mater Sci (2009).** *Liquid phase Sintering*. 44: 1. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3008-0>
- **Johnson, J.L., German, R.M. (1996).** *Solid-State Contributions to Densification During Liquid-Phase Sintering*. Metall Mater Trans 27B: 901. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11663-996-0003-1>
- **Johnson, J.L., German, R.M. (2001).** *Role of Solid-State Skeletal Sintering during Processing of Mo-Cu Composites*. Metall. Mater. Trans. 32A: 605. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11661-001-0077-y>
- **Kurzydowski, J.K., Ralph, B. (1995).** *The Quantitative Description of the Microstructure of Materials*. CRC Press, Boca Raton. 432 p.
- **Liu, Y., German, R.M., Iacocca, R.G. (1999).** *Microstructure quantification procedures in liquid-phase sintered materials*. Acta. Mater. 47: 915. doi: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00395-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00395-4)
- **Martínez, L. (2011).** *Métodos de inferencia para la distribución Weibull: Aplicación en fiabilidad industrial*. Trabajo de fin de máster. Universidad de Vigo. Vigo. 68 p.

- **Navarro, E., Amorós, J. L. (1985).** *Tecnología cerámica*. Instituto de Química Técnica. Universidad de Valencia. Volumen II. 210 p.
- **Pascual, J., Ramírez, J., Zapatero, J., Galiano, J.C. (2005).** *Análisis estadístico de la resistencia mecánica de materiales cerámicos de mullita sometidos a diferentes ciclos de calentamiento*. Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 44 [6]: 415-420.
- **Ramos, A., Muñiz-Calvente, M., Fernández, P., Fernández, A., Lamela, M.J. (2015).** *Análisis probabilístico de elementos de vidrio recocido mediante una distribución triparamétrica Weibull*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 54: 153–158.
- **Rodríguez, A. (2010).** *Proyecto Fin de Carrera: Estudio del ángulo de contacto y de la mojabilidad a alta temperatura de fases líquidas en la sinterización de metales*. Escuela Politécnica Superior. Departamento de Ciencia e Ingeniería de los Materiales e Ingeniería Química. Universidad Carlos III. Madrid: Leganés 114 p.
- **Sánchez, M. A. (2014).** *Sinterización en fase líquida*. SCRIBD. 63 p.
- **Shen, J., Campbell, L., Suri, P., German, R.M. (2005).** *Quantitative microstructure analysis of tungsten heavy alloys (W–Ni–Cu) during initial stage liquid phase sintering*. Refractory Metals and Hard Materials. 23 (2): 99-108 p.
- **Streitenberger, P., Zöllner, D. (2015).** *The envelope of size distributions in Ostwald ripening and grain growth*. Acta Materialia. 88: 334–345 p.
- **Webs:**
  - Distribución de Weibull: <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/probability-distributions-and-random-data/supporting-topics/distributions/weibull-distribution/>