

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 252**

51 Int. Cl.:
C04B 35/119 (2006.01)
C04B 35/488 (2006.01)
C04B 35/622 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05006264 .5**
96 Fecha de presentación: **22.03.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1580178**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.09.2005**

54 Título: **MATERIAL CERÁMICO COMPUESTO DE ZR02-AI203 Y PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DEL MISMO.**

30 Prioridad:
23.03.2004 JP 2004085102

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.12.2011

73 Titular/es:
PANASONIC ELECTRIC WORKS CO., LTD.
1048 OAZA KADOMA
KADOMA-SHI, OSAKA, JP

72 Inventor/es:
Nawa, Masahiro;
Nakanishi, Hideo y
Suehiro, Yasuhiko

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 370 252 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material cerámico compuesto de $ZrO_2-Al_2O_3$ y procedimiento de fabricación del mismo

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un material cerámico compuesto de $ZrO_2-Al_2O_3$ con excelentes propiedades mecánicas y a un procedimiento de fabricación del mismo.

Técnica antecedente

10 En comparación con los materiales de metal y de plástico, los materiales cerámicos demuestran una excelente dureza, resistencia al desgaste, resistencia al calor y resistencia a la corrosión. Con respecto al uso práctico de los materiales cerámicos en diversos campos de aplicación, por ejemplo, piezas de biomaterial, tales como articulaciones artificiales y dientes postizos, equipos médicos, herramientas de corte tales como taladros y bisturíes, piezas mecánicas para automóviles, aviones y naves espaciales usadas en condiciones rigurosas, se desea desarrollar un material cerámico que tenga una mayor resistencia mecánica y tenacidad en un nivel alto. En los últimos años, la atención estuvo dirigida a un material cerámico compuesto de zirconia (ZrO_2)-alúmina (Al_2O_3) como un posible candidato del material cerámico.

15 Por ejemplo, la publicación anticipada de la Patente Japonesa [kokai] No. 5-246760 divulga un cuerpo sinterizado cerámico compuesto a base de ZrO_2 que comprende una fase de matriz de granos de ZrO_2 tetragonal que contiene del 5 al 30 % mol de CeO_2 y una fase de dispersión de granos finos de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 y B_4C , que están dispersos dentro de los granos de ZrO_2 y en los límites de los granos de la fase de matriz. Por la presencia de la fase de dispersión, se evita un crecimiento de los granos de la fase de matriz y se obtiene una estructura fina de grano de la fase de matriz, de modo que se logra un refuerzo considerable principalmente debido a una reducción del tamaño de los defectos del origen de las fracturas.

20 Además, la patente de los Estados Unidos No. 5.728,636 divulga un material cerámico a base de ZrO_2 que tiene una resistencia mecánica y una tenacidad altas, que comprende una fase de ZrO_2 tetragonal de granos de ZrO_2 que tienen un tamaño promedio de grano de 5 μm o menos y que contiene del 8 al 12 % mol de CeO_2 y del 0,05 al 4 % mol de TiO_2 como estabilizador y una fase de Al_2O_3 de granos de Al_2O_3 que tienen un tamaño promedio de grano de 2 μm o menos. En este material cerámico, los granos de Al_2O_3 se dispersan dentro de los granos de ZrO_2 a una relación de dispersión del 2 % o más, que se define como una relación del número de los granos de Al_2O_3 dispersos en los granos de ZrO_2 con respecto al número de todos los granos de Al_2O_3 dispersos en el material cerámico. Además, mediante el uso de la combinación de CeO_2 y TiO_2 como estabilizador, el crecimiento de grano de los granos de ZrO_2 puede mejorarse moderadamente, de forma que se dispersen de manera eficaz las partes de los granos de Al_2O_3 dentro de los granos de ZrO_2 y se aumente un estrés crítico de una transformación inducida por estrés de ZrO_2 tetragonal a ZrO_2 monoclinica.

25 De hecho, como un abordaje potencial para mejorar la resistencia al desgaste y la dureza de este tipo de material cerámico, se propone aumentar la cantidad aditiva de Al_2O_3 . Sin embargo, dicho aumento de la cantidad de Al_2O_3 generalmente conduce a reducciones de la resistencia mecánica y tenacidad. En los casos anteriores, una cantidad preferida de Al_2O_3 en el cuerpo sinterizado cerámico compuesto o el material cerámico está en un intervalo del 0,5 al 50 % vol. Cuando la cantidad de Al_2O_3 excede del 50 % vol, Al_2O_3 se convierte en la fase de matriz, de modo que es difícil mantener un mecanismo de refuerzo en base a una transformación de fase inducida por estrés de ZrO_2 . En consecuencia, pueden ocurrir reducciones considerables de resistencia mecánica y tenacidad.

30 Además, de Nawa M. et al, "The Effect of TiO_2 Addition on Strengthening and Toughening in Intragranular Type of 12Ce-TZP/ Al_2O_3 Nanocomposites", Journal of the European Ceramic Society, Barking, Essex, Reino Unido, vol. 18, No. 3, 1998, páginas 209 a 219, se conoce un material compuesto de $ZrO_2-Al_2O_3$ que tiene una nanoestructura intragranular en la cual las partículas de Al_2O_3 de tamaño de submicrones están dispersas dentro de los granos de ZrO_2 y una microestructura intragranular en la cual las partículas de Al_2O_3 o las partículas de ZrO_2 están atrapadas dentro de los granos de ZrO_2 o Al_2O_3 .

35 Asimismo, el documento EP 1 382 586 A2 divulga un material cerámico compuesto de $ZrO_2-Al_2O_3$ que incluye granos de Al_2O_3 dispersos dentro de granos de ZrO_2 a una primera relación de dispersión del 2 % o más que se define como una relación del número de los granos de Al_2O_3 dispersos dentro de los granos de ZrO_2 con respecto al número de todos los granos de Al_2O_3 dispersos en el material cerámico y granos de ZrO_2 a una segunda relación de dispersión del 1 % o más que se define como una relación del número de los granos de ZrO_2 dispersos dentro de los granos de Al_2O_3 con respecto al número de todos los granos de ZrO_2 dispersos en el material cerámico.

40 Adicionalmente, del documento US 5 863 850 A se conoce un material cerámico compuesto de $ZrO_2-Al_2O_3$, donde los granos finos de Al_2O_3 con un tamaño promedio de grano de 1 μm o menos están dispersos dentro de los granos de la zirconia parcialmente estabilizada a una relación de dispersión. La relación de dispersión se define como una relación del número de los granos de Al_2O_3 dispersos dentro de los granos de zirconia parcialmente estabilizada con respecto al número de todos los granos de Al_2O_3 dispersos en el material cerámico.

Sin embargo, los materiales cerámicos compuestos de $ZrO_2-Al_2O_3$ anteriores aún tienen un problema que debe ser resuelto para proporcionar una excelente resistencia al desgaste y dureza sin causar reducciones en la resistencia mecánica y tenacidad con una cantidad mayor de Al_2O_3 .

Compendio de la invención

5 Por lo tanto, una preocupación principal de la presente invención es proporcionar un material cerámico compuesto de $ZrO_2-Al_2O_3$ con mayor resistencia al desgaste y dureza, manteniéndose al mismo tiempo un buen equilibrio entre la resistencia mecánica y la tenacidad, con una mayor cantidad de Al_2O_3 que hasta el momento.

A saber, el material cerámico compuesto de $ZrO_2-Al_2O_3$ de la presente invención comprende una fase de ZrO_2 compuesta por el 90 % vol o más de ZrO_2 tetragonal y una fase de Al_2O_3 , en donde una cantidad de dicha fase de Al_2O_3 en el material cerámico compuesto está en el intervalo del 20 al 70 % vol, y el material cerámico compuesto comprende los granos compuestos dispersos allí, cada uno de los cuales tiene una estructura en la que un grano de Al_2O_3 que contiene un grano fino de ZrO_2 en el mismo está atrapado dentro de un grano de ZrO_2 , en donde una relación del número de los granos de Al_2O_3 que existen en dicha partícula compuesta y que tiene el grano fino de ZrO_2 en el mismo con respecto a todos los granos de Al_2O_3 dispersos en el material cerámico compuesto es del 0,3 % o más.

En el material cerámico compuesto anterior, se prefiere que la fase de ZrO_2 contenga del 10 al 12 % mol de CeO_2 como estabilizador.

Además, se prefiere que una primera relación de dispersión del número de granos de Al_2O_3 dispersos en los granos de ZrO_2 con respecto al número de todos los granos de Al_2O_3 dispersos en el material cerámico compuesto sea del 1,5 % o más. Específicamente, la primera relación de dispersión define una relación de un total del número de granos de Al_2O_3 de las partículas compuestas, cada uno de los cuales tiene el grano fino de ZrO_2 en el mismo y está atrapado dentro del grano de ZrO_2 , y el número de granos de Al_2O_3 , cada uno de los cuales no tiene el grano fino de ZrO_2 en el mismo y está atrapado dentro del grano de ZrO_2 , con respecto a todos los granos de Al_2O_3 dispersos en el material cerámico compuesto. Cuando la primera relación de dispersión es del 1,5 % o más, el material cerámico compuesto puede reforzarse más efectivamente por los granos de Al_2O_3 dispersos dentro de los granos de ZrO_2 . En consecuencia, las propiedades mecánicas del material cerámico compuesto de la presente invención pueden mejorarse adicionalmente.

Además, se prefiere que una segunda relación de dispersión del número de granos de ZrO_2 dispersos en los granos de Al_2O_3 con respecto al número de todos los granos de ZrO_2 dispersos en el material cerámico compuesto sea del 4 % o más. Específicamente, la segunda relación de dispersión define una relación de un total del número de granos finos de ZrO_2 , que están atrapados dentro de los granos de Al_2O_3 que forman las partículas compuestas, y el número de granos de ZrO_2 , que están atrapados dentro de los granos de Al_2O_3 que no forman las partículas compuestas, con respecto al número de todos los granos de ZrO_2 dispersos en el material cerámico compuesto. Cuando la segunda relación de dispersión es del 4 % o más, es posible aumentar una cantidad de alúmina reforzada con zirconia (ZTA) formada por los granos tetragonales de ZrO_2 atrapados dentro de los granos de Al_2O_3 , como se describe más adelante. En consecuencia, el material cerámico compuesto de la presente invención demuestra propiedades mecánicas con un mayor grado de confianza.

En la presente invención, la mejora de las propiedades mecánicas del material cerámico compuesto se ha logrado dispersando agresivamente las partículas compuestas en el material cerámico compuesto para aumentar, por lo tanto, la cantidad de formación de alúmina reforzada con zirconia (ZTA) en el mismo.

Una preocupación adicional de la presente invención es proporcionar un procedimiento de fabricación del material cerámico compuesto de $ZrO_2-Al_2O_3$ descrito anteriormente. A saber, este procedimiento comprende las etapas de:

mezclar un primer polvo para proporcionar dicha fase de ZrO_2 con un segundo polvo para proporcionar dicha fase de Al_2O_3 de forma que la cantidad de dicha fase de Al_2O_3 en el material cerámico compuesto esté en el intervalo del 20 al 70 % vol, conteniendo el segundo polvo partículas de Al_2O_3 , que tienen cada una, una partícula fina de ZrO_2 en la misma;

moldear una mezcla resultante en una forma deseada para obtener un compacto en verde; y sinterizar dicho compacto en verde en una atmósfera que contiene oxígeno, de forma que el material cerámico compuesto comprenda partículas compuestas dispersas en el mismo, cada una de las cuales tiene una estructura en la que un grano de Al_2O_3 , que contiene un grano fino de ZrO_2 en el mismo, está atrapado dentro del grano de ZrO_2 , y una relación del número de los granos de Al_2O_3 que existen en dicha partícula compuesta y que tiene el grano fino de ZrO_2 en el mismo con respecto al número de todos los granos de Al_2O_3 dispersos en el material cerámico compuesto sea del 0,3 % o más.

Un proceso de preparación preferido del segundo polvo en el procedimiento anterior, comprende la etapa de agregar un polvo de ZrO_2 a al menos uno seleccionado de un polvo de $\theta-Al_2O_3$ y un polvo de $\gamma-Al_2O_3$ con un área de superficie específica de 50 a 400 m^2/g para obtener un polvo mixto y calcinar luego el polvo mezclado en una atmósfera de oxígeno a una temperatura de 800 °C a 1300 °C. Además, se prefiere que el proceso de preparación

comprenda las etapas de agregar un polvo de ZrO_2 a una solución acuosa de una sal de aluminio y una solución orgánica de un alcóxido de aluminio, hidrolizar una mezcla resultante para obtener un precipitado y secar el precipitado y luego calcinar el precipitado en una atmósfera que contiene oxígeno a una temperatura de 800 °C a 1300 °C. Alternativamente, se prefiere que el proceso de preparación comprenda las etapas de agregar una solución acuosa de una sal de zirconio a una solución acuosa de una sal de aluminio y una solución orgánica de un alcóxido de aluminio, hidrolizar una mezcla resultante para obtener un precipitado y secar el precipitado y luego calcinar el precipitado en una atmósfera que contiene oxígeno a una temperatura de 800 °C a 1300 °C.

Desde el punto de vista de dispersar más eficientemente las partículas compuestas en el material cerámico compuesto de la presente invención, se prefiere particularmente que el segundo polvo esté principalmente compuesto por partículas de $\alpha-Al_2O_3$ con un tamaño promedio de partícula de 0,3 μm o menos, cada una de las cuales contiene una partícula fina de ZrO_2 en la misma. En este caso, es posible promover la formación de las partículas compuestas durante la etapa de sinterización y aumentar, por lo tanto, la cantidad de alúmina reforzada con zirconia (ZTA) en el material cerámico compuesto.

Sin ánimo de ceñirse a ninguna teoría, actualmente se cree que la importante mejora de las propiedades mecánicas en la presente invención resulta del siguiente mecanismo. Como se describió anteriormente, el material cerámico compuesto de $ZrO_2-Al_2O_3$ de la presente invención se caracteriza por las partículas compuestas dispersas en el mismo, cada una de las cuales tiene la estructura en la que el grano de Al_2O_3 que tiene el grano fino de ZrO_2 (tetragonal) está atrapado en el mismo dentro del grano de ZrO_2 (más grande). Dado que el grano fino (tetragonal) de ZrO_2 atrapado dentro del grano de Al_2O_3 proporciona la alúmina reforzada con zirconia (ZTA), la tenacidad del grano de Al_2O_3 es mejorada notablemente por la presencia del grano fino de ZrO_2 . Cuando dicho grano de Al_2O_3 con tenacidad mejorada está atrapado dentro del grano de ZrO_2 (más grande), se forman límites de subgranos dentro del grano de ZrO_2 . La formación de los límites de los subgranos participa en la división del grano de ZrO_2 (más grande), incorporando allí un grano de Al_2O_3 con tenacidad mejorada, en granos imaginarios de tamaño más fino.

Además, un campo de estrés residual generado dentro del grano de ZrO_2 (más grande) aumenta un estrés crítico necesario para causar una transformación de fase inducida por estrés de ZrO_2 tetragonal a ZrO_2 monoclinica. Asimismo, en la presente invención, la dispersión de las partículas compuestas (en la presente memoria descriptiva, la estructura de la partícula compuesta se denomina "una estructura nanocompuesta triple") reduce significativamente el tamaño promedio de grano de los granos de ZrO_2 y Al_2O_3 que forman el material cerámico compuesto. De esa forma, de acuerdo con dicho control estructural único a niveles de nanómetro, es posible proporcionar el material cerámico compuesto de $ZrO_2-Al_2O_3$ que tiene una excelente resistencia al desgaste y dureza, manteniéndose al mismo tiempo el buen equilibrio entre resistencia mecánica y tenacidad, con una cantidad mayor, es decir, del 40 al 70 % vol de Al_2O_3 en el material cerámico compuesto.

Estos y otros objetivos y ventajas de la presente invención se comprenderán claramente a partir de la siguiente explicación detallada de la invención.

Breve explicación de los dibujos

La FIG. 1 es una fotografía de SEM que muestra una partícula compuesta dispersa en un material cerámico compuesto de $ZrO_2-Al_2O_3$ de la presente invención.

Explicación detallada de la invención

La fase de ZrO_2 del material cerámico compuesto de $ZrO_2-Al_2O_3$ de la presente invención está compuesta por el 90 % vol o más de ZrO_2 tetragonal. Para obtener esta gran cantidad de ZrO_2 tetragonal, se prefiere que la fase de ZrO_2 contenga del 10 al 12 % mol de CeO_2 como estabilizador. Cuando la cantidad de CeO_2 es menor que el 10 % mol, una cantidad de ZrO_2 monoclinica aumenta relativamente, de forma que fácilmente se producen grietas en el material cerámico compuesto. Por otro lado, cuando la cantidad de CeO_2 excede del 12 % mol, la ZrO_2 cúbica de una fase estable de temperatura alta comienza a aparecer, de forma que se teme que la resistencia mecánica y la tenacidad no puedan mejorarse lo suficiente por la transformación de fase inducida por estrés de ZrO_2 tetragonal a ZrO_2 monoclinica. Preferiblemente, la fase de zirconia está compuesta por el 90 % vol o más de ZrO_2 tetragonal y el resto de ZrO_2 monoclinica.

Es esencial que el material cerámico compuesto de la presente invención contenga del 20 al 70 % vol y, preferiblemente, del 40 al 60 % vol de la fase de Al_2O_3 . Cuando la cantidad de Al_2O_3 es menor que el 20 % vol, la resistencia al desgaste y la resistencia mecánica del material cerámico compuesto no pueden mejorarse considerablemente. Por otro lado, cuando la cantidad de Al_2O_3 excede del 70 % vol, ocurren reducciones considerables en la resistencia mecánica y tenacidad. Cuando la cantidad de Al_2O_3 está en el intervalo del 40 al 60 % vol, es posible proporcionar un material cerámico de alta confiabilidad con un buen equilibrio entre la resistencia mecánica y la tenacidad en un alto nivel.

La característica más importante del material cerámico compuesto de la presente invención es dispersar agresivamente las partículas compuestas al material cerámico compuesto, cada una de las cuales tiene la estructura en la que grano de Al_2O_3 que contiene un grano fino (tetragonal) de ZrO_2 en el mismo está atrapado dentro de un grano de ZrO_2 , como se muestra en la FIG. 1.

En la presente invención, la relación del número de los granos de Al_2O_3 , que existe cada uno en la partícula compuesta y que tiene el grano fino de ZrO_2 en el mismo con respecto al número de todos los granos de Al_2O_3 dispersos en el material cerámico compuesto es del 0,3 % o más. Cuando esta relación es menor que el 0,3 %, la cantidad de formación de alúmina reforzada con zirconia (ZTA) en el material cerámico compuesto disminuye, de forma que se teme que el efecto de mejora de la resistencia mecánica y tenacidad no se obtenga lo suficiente con el aumento del contenido de Al_2O_3 . En otras palabras, como esta relación es de más del 0,3 %, puede obtenerse una mejora mucho mayor de la resistencia mecánica y tenacidad del material cerámico compuesto.

También se prefiere que una primera relación de dispersión del número de granos de Al_2O_3 dispersos en los granos de ZrO_2 con respecto al número de todos los granos de Al_2O_3 dispersos en el material cerámico compuesto sea del 1,5 % o más. Cuando la primera relación de dispersión es menor que el 1,5 %, un efecto de dividir los granos de ZrO_2 en granos de tamaño más fino por la formación de los límites de los subgranos puede volverse insuficiente, de modo que una reducción de la resistencia ocurre fácilmente al aumentarse el contenido de Al_2O_3 . Un límite superior de la primera relación de dispersión no está limitado. En un sentido teórico, a medida que aumenta la primera relación de dispersión, las propiedades mecánicas del material cerámico compuesto pueden mejorarse adicionalmente. El número de los granos de Al_2O_3 , que existen cada uno en la partícula compuesta, está incluido en el número de granos de Al_2O_3 dispersos en los granos de ZrO_2 .

Se prefiere que una segunda relación de dispersión del número de granos de ZrO_2 dispersos en los granos de Al_2O_3 con respecto al número de todos los granos de ZrO_2 dispersos en el material cerámico compuesto sea del 4 % o más. Cuando la segunda relación de dispersión es menor que el 4 %, la cantidad de formación de la alúmina reforzada con zirconia (ZTA) disminuye, de modo que el efecto de mejora de las propiedades mecánicas del material cerámico compuesto puede volverse insuficiente. En particular, cuando la segunda relación de dispersión es menor que el 4 % en presencia de una gran cantidad de contenido de Al_2O_3 , ocurre fácilmente una reducción de la resistencia. Un límite superior de la segunda relación de dispersión no está limitado. En un sentido teórico, a medida que aumenta la segunda relación de dispersión, las propiedades mecánicas del material cerámico compuesto pueden mejorarse adicionalmente.

El tamaño del grano fino de ZrO_2 de la partícula compuesta no está limitado asumiendo que el grano fino de ZrO_2 puede estar atrapado dentro del grano de Al_2O_3 . Por ejemplo, se prefiere que los granos tetragonales finos de ZrO_2 que tengan un tamaño promedio de grano de varias decenas de nanómetros estén atrapados dentro de los granos de Al_2O_3 . El número de granos finos de ZrO_2 , atrapados cada uno dentro del grano de Al_2O_3 de la partícula compuesta, está incluido en el número de los granos de ZrO_2 dispersos en los granos de Al_2O_3 .

Se prefiere que los granos de Al_2O_3 del material cerámico compuesto tengan un tamaño promedio de grano de 0,1 a 0,5 μm . Cuando el tamaño promedio de grano excede 0,5 μm , se hace difícil dispersar los granos de Al_2O_3 dentro de los granos de ZrO_2 en la primera relación de dispersión anterior. Por otro lado, cuando el tamaño promedio de grano es menor que 0,1 μm , es difícil obtener un cuerpo sinterizado altamente denso del material cerámico compuesto por sinterización sin presión.

El tamaño de grano de ZrO_2 de la partícula compuesta se determina de forma que el grano de Al_2O_3 que tiene el grano fino de ZrO_2 en el mismo esté atrapado dentro del grano de ZrO_2 . Sin embargo, cuando el tamaño del grano de ZrO_2 es excesivamente grande, puede provocar una reducción de la resistencia del material cerámico compuesto. Desde este punto de vista, se prefiere que un tamaño promedio de grano de los granos de ZrO_2 del material cerámico compuesto esté en el intervalo de 0,1 a 1 μm . Este tamaño promedio de grano está basado en los granos de ZrO_2 que no sean los granos finos de ZrO_2 atrapados dentro de los granos de Al_2O_3 . Cuando el tamaño promedio de grano excede 1 μm , pueden ocurrir reducciones de la resistencia al desgaste y la resistencia mecánica. Por otro lado, cuando el tamaño promedio de grano es menor que 0,1 μm , se hace difícil obtener un cuerpo sinterizado altamente denso del material cerámico compuesto por sinterización sin presión.

De hecho, en el caso de un material cerámico compuesto convencional con una estructura simplemente mixta de granos de ZrO_2 y Al_2O_3 con un tamaño promedio de grano de varios niveles de micrones, cuando la cantidad de Al_2O_3 excede del 30 % vol, el mecanismo de refuerzo en base a la transformación de la fase inducida por estrés de ZrO_2 tetragonal a ZrO_2 monoclinica no es un factor dominante del material cerámico compuesto, de forma que es una tendencia que la resistencia mecánica y la tenacidad disminuyan gradualmente. Además, cuando la cantidad de Al_2O_3 excede del 50 % vol, significa que la fase de matriz del material cerámico compuesto es proporcionada por la fase de Al_2O_3 . Esto provoca un deterioro considerable de las propiedades mecánicas del material cerámico compuesto convencional.

De acuerdo con el material cerámico compuesto de ZrO_2 - Al_2O_3 de la presente invención, en el cual las partículas compuestas que tienen la estructura nanocompuesta triple están dispersas, los granos finos de ZrO_2 , atrapados cada uno dentro del grano de Al_2O_3 , y los granos de Al_2O_3 , atrapados cada uno dentro del grano de ZrO_2 , contribuyen a promover el apilamiento de las dislocaciones y forman los límites de los subgranos dentro de los granos de cristal, de forma que la resistencia al desgaste y la resistencia mecánica del material cerámico compuesto pueden mejorarse significativamente. En particular, cuando la cantidad de Al_2O_3 está en el intervalo del 40 al 60 % vol, los granos finos tetragonales de ZrO_2 están uniformemente dispersos en los granos de Al_2O_3 para formar una estructura de alúmina reforzada con zirconia (ZTA), de forma que los granos de Al_2O_3 estén significativamente

reforzados. En otras palabras, aún cuando la cantidad de Al_2O_3 excede del 50 % vol, la alta resistencia mecánica y tenacidad pueden mantenerse por la formación de una estructura fina de grano de cristal eficazmente reforzada por los granos tetragonales de ZrO_2 . Por estas razones, el material cerámico compuesto de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ de la presente invención obtenido con un contenido de Al_2O_3 mayor que el 50 % vol donde la fase de matriz es la fase de Al_2O_3 exhibe excelente resistencia mecánica y tenacidad básicamente igual al material cerámico de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ anterior donde la fase de matriz es la fase de ZrO_2 .

Sin ánimo de ceñirse a la teoría, actualmente se cree que las propiedades mecánicas del material cerámico compuesto de la presente invención son mejoradas por el siguiente mecanismo. A saber, cuando las partículas compuestas están dispersas en el material cerámico compuesto, cada una de los cuales tiene la estructura en la que el grano de Al_2O_3 que contiene el grano fino tetragonal de ZrO_2 en el mismo está atrapado dentro del grano tetragonal de ZrO_2 , un campo de estrés residual se genera localmente alrededor de cada uno de dichos granos finos tetragonales de ZrO_2 dentro de los granos de Al_2O_3 y alrededor de cada uno de los granos de Al_2O_3 dentro de los granos tetragonales de ZrO_2 por una diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre Al_2O_3 y ZrO_2 durante un procedimiento de enfriamiento después de la sinterización. Por la influencia del campo de estrés residual, ocurren muchas dislocaciones dentro de los granos respectivos de cristal. Las dislocaciones están entonces apiladas entre sí y, finalmente, los límites de los subgranos se forman dentro de los granos de Al_2O_3 y ZrO_2 , respectivamente. Los límites de los subgranos proporcionan la estructura de granos más finos, que tiene la capacidad de aumentar un estrés crítico necesario para causar la transformación de fase inducida por estrés de ZrO_2 tetragonal a ZrO_2 monoclinica. Como resultado, el material cerámico compuesto de la presente invención demuestra excelente resistencia al desgaste y tenacidad así como resistencia mecánica y tenacidad.

Con respecto a la fotografía de SEM de la FIG. 1, la estructura del material cerámico compuesto de la presente invención se explica más concretamente. Esta fotografía de SEM muestra que la partícula compuesta descrita anteriormente existe en una estructura uniformemente mixta de granos normales tetragonales de ZrO_2 que no tienen granos de Al_2O_3 en los mismos, y granos normales de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que no tienen granos de ZrO_2 en los mismos. Además, muestra que un grano de Al_2O_3 que contiene un grano fino de ZrO_2 en el mismo y granos de Al_2O_3 que no contienen el grano fino de ZrO_2 , están dispersos dentro del grano de ZrO_2 grande que forma esta partícula compuesta. Además, muestra que el grano de Al_2O_3 que contiene un grano fino de ZrO_2 en el mismo que no sea la partícula compuesta, existe en el material cerámico compuesto. El número de granos finos de ZrO_2 en el grano individual de Al_2O_3 y el número de granos de Al_2O_3 en el grano individual de ZrO_2 no están limitados. Por ejemplo, una pluralidad de granos finos de ZrO_2 pueden estar atrapados en el grano individual de Al_2O_3 o una pluralidad de granos de Al_2O_3 pueden estar atrapados en el grano individual de ZrO_2 .

Como una realización preferida de la presente invención, la fase de zirconia puede contener otro estabilizador tal como MgO , CaO , TiO_2 y/o Y_2O_3 además de CeO_2 . Por ejemplo, se prefiere el uso del 0,01 al 1 % mol de TiO_2 y/o del 0,01 al 0,5 % mol de CaO con respecto a la cantidad total de la fase de zirconia además del 10 al 12 % mol de CeO_2 . En este caso, el crecimiento de grano de la fase de zirconia es mejorado para moderar el grado de adición de TiO_2 , de forma que los granos de Al_2O_3 puedan dispersarse fácilmente dentro de los granos de ZrO_2 . Además, es posible aumentar un estrés crítico de la transformación de fase inducida por estrés. Cuando la cantidad aditiva de TiO_2 es menor que el 0,01 % mol, el efecto de mejora del crecimiento de los granos de la fase de zirconia no puede obtenerse suficientemente. Por otro lado, cuando la cantidad aditiva de TiO_2 excede del 1 % mol, el crecimiento anormal de los granos de la fase de zirconia ocurre fácilmente, de forma que la resistencia mecánica y la resistencia al desgaste del material cerámico compuesto pueden deteriorarse.

Por otro lado, la adición de CaO evita el crecimiento anormal de los granos de la fase de zirconia para mejorar el equilibrio entre la resistencia mecánica y la tenacidad. En particular, es efectivo obtener el material cerámico compuesto con una excelente resistencia al desgaste y resistencia mecánica. Cuando la cantidad aditiva de CaO es menor que el 0,01 % mol, el efecto de evitar el crecimiento anormal de los granos de la fase de zirconia no puede obtenerse suficientemente. Por otro lado, cuando la cantidad aditiva de CaO excede del 0,5 % mol, comienza a aparecer zirconia cúbica en la fase de zirconia, de forma que se hace difícil obtener la fase de zirconia compuesta por el 90 % vol o más de ZrO_2 tetragonal. La generación de zirconia cúbica conduce fácilmente a un aumento en el tamaño promedio de los granos de la fase de zirconia. En ese caso, puede ocurrir deterioro de la resistencia mecánica, tenacidad y resistencia al desgaste. La fase de zirconia puede contener una pequeña cantidad de impurezas. Por ejemplo, se desea que la cantidad de las impurezas sea del 0,5 % mol o menos con respecto a la cantidad total de la fase de zirconia.

El material cerámico compuesto de la presente invención se usa preferiblemente en aplicaciones que requieren una excelente resistencia al desgaste esperada aumentando el contenido de Al_2O_3 , mientras se mantiene la resistencia mecánica y la tenacidad básicamente iguales a los materiales cerámicos de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ anteriores. Por ejemplo, se prefiere el uso de un material cerámico compuesto de la presente invención para una articulación artificial descrita en la solicitud de patente internacional W002/11780. A saber, cuando una porción de la articulación se proporciona por contacto por deslizamiento entre el material cerámico compuesto y polietileno, es posible reducir una cantidad de desgaste de polietileno. Además, cuando la porción de la articulación artificial se forma por contacto por deslizamiento entre los materiales cerámicos compuestos, puede lograrse una resistencia al desgaste particularmente mejorada. Por lo tanto, mediante el uso del material cerámico compuesto de la presente invención,

es posible obtener la articulación artificial que tiene la capacidad de proporcionar de manera estable un movimiento suave de la articulación durante un período amplio de tiempo en condiciones severas en un organismo vivo.

A continuación, se explica un procedimiento de fabricación de un material cerámico compuesto de $ZrO_2-Al_2O_3$ de la presente invención. El presente procedimiento comprende las etapas de mezclar un primer polvo para proporcionar la fase de ZrO_2 con un segundo polvo para proporcionar la fase de Al_2O_3 de forma que una cantidad de la fase de Al_2O_3 en el material cerámico compuesto esté en un intervalo del 20 al 70 % vol, moldear una mezcla resultante en una forma deseada para obtener un compacto en verde y sinterizar el compacto en verde a una temperatura de sinterización en una atmósfera que contiene oxígeno, de forma que el material cerámico compuesto comprenda partículas compuestas dispersas en el mismo, cada una de las cuales tiene una estructura en la que un grano de Al_2O_3 , que contiene un grano fino de ZrO_2 en el mismo, esté atrapado dentro del grano de ZrO_2 .

Para obtener la fase de ZrO_2 compuesta por el 90 % vol o más de ZrO_2 tetragonal, se prefiere que el primer polvo se prepare de forma que la fase de ZrO_2 contenga del 10 al 12 % mol de CeO_2 como estabilizador. Además, como primer polvo, se prefiere usar un polvo de ZrO_2 tetragonal que contiene una cantidad necesaria de TiO_2 y/o CaO además de CeO_2 . Un proceso de preparación del primer polvo no está limitado. Por ejemplo, se recomienda el siguiente proceso.

A saber, se agrega un compuesto que contiene cerio tal como sales de cerio a una solución acuosa de una sal de zirconia. En caso de que sea necesario, puede agregarse una solución acuosa de una sal de titanio y/o una sal de calcio o una solución orgánica de un alcóxido de titanio o calcio como un compuesto que contiene un titanio o un compuesto que contiene un calcio. Entonces, se lleva a cabo la hidrólisis agregando una solución acuosa alcalina tal como amoníaco acuoso a una mezcla resultante para obtener un precipitado. El precipitado se seca, se calcina en la atmósfera que contiene oxígeno, por ejemplo, en el aire, y luego se pulveriza por medio de una molienda con bolas en húmedo para obtener el polvo de ZrO_2 tetragonal con una distribución deseada de partículas.

En caso de usar el polvo de ZrO_2 tetragonal, se prefiere que el polvo de ZrO_2 tenga un área de superficie específica de 10 a 20 m^2/g para obtener el compacto en verde de una densidad en verde suficiente. Dicho compacto en verde puede sinterizarse fácilmente por sinterización sin presión. Cuando el área de superficie específica es menor que 10 m^2/g , se hace difícil obtener la fase de ZrO_2 con un tamaño promedio de grano de 1 μm o menos después de sinterizar. Por otro lado, cuando el área de superficie específica excede 20 m^2/g , la densidad a granel disminuye considerablemente, de forma que se hace difícil la manipulación del primer polvo. Como resultado, se teme que el compacto en verde no pueda sinterizarse densamente por sinterización sin presión.

En la presente invención, para dispersar uniformemente las partículas compuestas que consisten en la estructura nanocompuesta triple en el material cerámico compuesto, un polvo compuesto que comprende partículas de Al_2O_3 , que contienen cada una una partícula fina de ZrO_2 en la misma, se usa como segundo polvo. Por ejemplo, una cantidad necesaria del primer polvo se mezcla con un polvo de Al_2O_3 para obtener un polvo mixto, y luego se calcina un polvo resultante en una atmósfera que contiene oxígeno a una temperatura de 800 °C a 1300 °C y, preferiblemente, 1000 °C a 1200 °C para obtener el polvo compuesto. En este caso, se prefiere que el polvo de Al_2O_3 sea al menos un polvo seleccionado de un polvo de $\theta-Al_2O_3$ y un polvo $\gamma-Al_2O_3$ que tiene un área de superficie específica de 50 a 400 m^2/g . El área de superficie específica de este polvo de Al_2O_3 es mucho mayor que la superficie específica del primer polvo. En otras palabras, dado que el polvo de Al_2O_3 usado para preparar el polvo compuesto es mucho más fino que el primer polvo, el polvo mixto descrito anteriormente comprende partículas de ZrO_2 rodeadas por partículas ultrafinas de Al_2O_3 .

A continuación ocurre una transformación de fase de $\theta-Al_2O_3$ y/o $\gamma-Al_2O_3$ del polvo mixto a $\alpha-Al_2O_3$ durante el procedimiento de calcinación. En este momento, las partículas de ZrO_2 en el polvo mixto están atrapadas dentro de las partículas de $\alpha-Al_2O_3$ que tienen cada una un mayor tamaño de partícula provocado por la transformación de fase. El polvo compuesto obtenido de ese modo es excelente en maleabilidad en comparación con el caso que usa el polvo de $\theta-Al_2O_3$ o $\gamma-Al_2O_3$. Además, hay una ventaja de que el tamaño promedio de grano de la partícula de Al_2O_3 dispersa en el material cerámico compuesto puede controlarse fácilmente en el intervalo de 0,1 a 0,5 μm .

Se prefiere que el polvo compuesto obtenido por la preparación anterior esté compuesto principalmente por partículas de $\alpha-Al_2O_3$ que tienen un tamaño promedio de grano de 0,3 μm o menos, cada una de las cuales tiene la partícula fina de ZrO_2 en la misma. Sin embargo, no está limitada la cantidad de $\alpha-Al_2O_3$ en el polvo compuesto. A saber, es suficiente que una parte de $\theta-Al_2O_3$ y/o $\gamma-Al_2O_3$ se transforme en $\alpha-Al_2O_3$ por el procedimiento de calcinación y se deje ser una condición mixta de $\theta-Al_2O_3$ y/o $\gamma-Al_2O_3$ y $\alpha-Al_2O_3$.

El proceso de preparación del segundo polvo no está limitado. Por ejemplo, un polvo de ZrO_2 se agrega a una solución acuosa de una sal de aluminio o una solución orgánica de alcóxido de aluminio. Una mezcla resultante se hidroliza para obtener un precipitado y luego se seca el precipitado. El precipitado seco se calcina en una atmósfera que contiene oxígeno a una temperatura de 800 °C a 1300 °C, y luego se pulveriza por medio de molienda con bolas en húmedo para obtener el segundo polvo que tiene una distribución de partícula deseada. En el procedimiento anterior, puede usarse una solución acuosa de una sal de zirconio en vez del polvo de ZrO_2 .

Al preparar el polvo compuesto como segundo polvo, una relación de mezcla de Al_2O_3 y ZrO_2 no está limitada. Para obtener eficientemente las partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que contienen, cada una, una partícula fina de ZrO_2 en la misma, se prefiere que una relación de volumen de $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{ZrO}_2$ en el polvo compuesto esté en el intervalo de 95 : 5 a 50 : 50. Cuando el valor de ZrO_2 en esta relación de volumen es menor que 5, es difícil obtener cantidades suficientes de las partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que contienen, cada una, una partícula fina de ZrO_2 en la misma por el procedimiento de calcinación. Por consiguiente, la cantidad de formación de las partículas compuestas en el material cerámico compuesto disminuye. Por otro lado, cuando el valor de ZrO_2 en esta relación de volumen es de más de 50, puede ocurrir una aglomeración de las partículas de ZrO_2 . Cuando la relación de volumen anterior está dentro del intervalo de 90 : 10 a 60 : 40, es posible obtener más eficientemente las partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que contienen, cada una, una partícula fina de ZrO_2 en la misma, proporcionando así un polvo compuesto de alta calidad adecuado para producir el material cerámico compuesto de la presente invención.

En caso de que sea necesario, un tratamiento de HIP puede realizarse en una atmósfera que contiene oxígeno después de sinterizar. Para obtener efectos del tratamiento de HIP al máximo, se prefiere que el cuerpo sinterizado del material cerámico compuesto obtenido por la sinterización sin presión tenga una densidad relativa del 95 % o más. Una concentración de oxígeno en la atmósfera que contiene oxígeno no está limitada. Puede usarse una mezcla de gas de oxígeno y un gas inerte tal como argón. En este caso, se prefiere que la concentración de oxígeno sea aproximadamente del 5 % vol o más con respecto al volumen total del gas de mezcla.

Ejemplos

La presente invención se explica más adelante de acuerdo con ejemplos preferidos. La presente invención no está limitada a estos Ejemplos.

(Ejemplos 1 a 6 y Ejemplos Comparativos 1 a 3)

Se fabricó un material cerámico compuesto de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ de cada uno de los Ejemplos 1 a 6 y los Ejemplos Comparativos 1 a 3 por medio del siguiente procedimiento. A saber, como el primer componente para proporcionar una fase de ZrO_2 del material cerámico compuesto, se usó un polvo de ZrO_2 tetragonal que tiene un área de superficie específica de $15 \text{ m}^2/\text{g}$ y que contiene el 11 % mol de CeO_2 , el 0,05 % mol de TiO_2 y el 0,16 % mol de CaO . Por otro lado, como un segundo componente para proporcionar una fase de Al_2O_3 del material cerámico compuesto, se usó un polvo compuesto comprendido por un polvo de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que tiene un área de superficie específica de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ y una parte del polvo de ZrO_2 tetragonal. Una relación de mezcla en volumen del polvo de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y el polvo de ZrO_2 tetragonal es 70 : 30.

El polvo compuesto se fabricó por medio de los siguientes procedimientos. A saber, cantidades necesarias del polvo de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y el polvo de ZrO_2 tetragonal se sometieron a una molienda con bolas en un disolvente de etanol durante 24 horas y luego se secaron hasta obtener un polvo mixto. Posteriormente, el polvo mixto se calcinó a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ en el aire durante 2 horas. El polvo calcinado obtenido de esa forma se sometió también a una molienda con bolas en un disolvente de etanol durante 24 horas y luego se secó hasta obtener el polvo compuesto.

Se mezcló el polvo de ZrO_2 tetragonal restante con el polvo compuesto de forma que una cantidad de Al_2O_3 en el material cerámico compuesto está en un intervalo del 10 al 80 % vol, como se indica en la Tabla 1. Una mezcla resultante se sometió a una molienda con bolas en un disolvente de etanol durante 24 horas y luego se secó hasta obtener un polvo para sinterizar. En el Ejemplo Comparativo 1, el contenido de Al_2O_3 es cero.

Se moldeó el polvo obtenido para sinterizar a una presión de 10 MPa por prensado uniaxial para obtener un compacto en verde con forma de disco que tiene un diámetro de aproximadamente 68 mm. Después de que se realizó un tratamiento de CIP (prensado isostático en frío) al compacto en verde a una presión de 147 MPa, el compacto en verde se sinterizó a la temperatura de sinterización de $1440 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas en el aire por sinterización sin presión para obtener un cuerpo de sinterización.

Con respecto a cada uno de los Ejemplos 1 a 6 y los Ejemplos Comparativos 1 a 3, el cuerpo sinterizado tiene una densidad relativa de más del 99 %. Por análisis de difracción de rayos X, se confirmó que la fase de ZrO_2 del cuerpo sinterizado respectivo está compuesta por el 90 % vol o más de ZrO_2 tetragonal y el resto de ZrO_2 monoclinica. Además, por las observaciones de SEM (microscopio electrónico de barrido) y TEM (microscopio electrónico de transmisión), se confirmó que el cuerpo sinterizado de cada uno de los Ejemplos 1 a 6 y los Ejemplos Comparativos 2 y 3 comprende partículas compuestas dispersas en el mismo, cada una de las cuales tiene una estructura nanocompuesta triple en la que un grano de Al_2O_3 que contiene un grano fino de ZrO_2 en el mismo está atrapado dentro de un grano de ZrO_2 .

Además, una primera relación de dispersión (W1), que se define como una relación del número de los granos de Al_2O_3 dispersos dentro de los granos de ZrO_2 con respecto a todos los granos de Al_2O_3 dispersos en el material cerámico compuesto, una segunda relación de dispersión (W2), que se define como una relación del número de los granos de ZrO_2 dispersos dentro de los granos de Al_2O_3 con respecto al número de todos los granos ZrO_2 dispersos en el material cerámico compuesto, y una tercera relación de dispersión (W3), que se define como una relación del

número de los granos de Al₂O₃ que existen cada uno en la partícula compuesta y contienen el grano fino de ZrO₂ en el mismo con respecto al número de todos los granos de Al₂O₃ dispersos en el material cerámico compuesto, se indican en la Tabla 2.

5 La primera a la tercera relación de dispersión (W1, W2, W3) se determinaron por medio del siguiente procedimiento. Primero, se preparó una muestra para observación puliendo el cuerpo sinterizado y realizando un tratamiento térmico a la superficie pulida. Luego, se realizó la observación de SEM de la muestra o la observación de TEM del cuerpo sinterizado para contar el número (S1) de todos los granos de Al₂O₃ que existen dentro de un campo de vista, el número (S2) de todos los granos de ZrO₂ que existen dentro del mismo campo de vista, el número (n1) de los granos de Al₂O₃ dispersos dentro de los granos de ZrO₂ en el mismo campo de vista, el número (n2) de los granos de ZrO₂ dispersos dentro de los granos de Al₂O₃ en el mismo campo de vista y el número (n3) de los granos de Al₂O₃, cada uno de los cuales existe en la partícula compuesta y contiene el grano fino de ZrO₂ en el mismo, en el mismo campo de vista. Sustituyendo estos valores por las siguientes ecuaciones, se calcularon dichas relaciones de dispersión. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

$$W1 [\%] = (n1 / S1) \times 100,$$

$$W2 [\%] = (n2 / S2) \times 100.$$

15

$$W3 [\%] = (n3 / S1) \times 100$$

Tabla 1

	Fase de ZrO ₂ (% mol)			Fase de Al ₂ O ₃ (% vol)	Tamaño promedio de grano (µm)	
	CeO ₂	TiO ₂	CaO		ZrO ₂	Al ₂ O ₃
Ejemplo Comparativo 1	11	0,05	0,16	0	2,50	—
Ejemplo Comparativo 2	11	0,05	0,16	10	1,35	0,23
Ejemplo 1	11	0,05	0,16	20	0,43	0,24
Ejemplo 2	11	0,05	0,16	30	0,23	0,26
Ejemplo 3	11	0,05	0,16	40	0,21	0,27
Ejemplo 4	11	0,05	0,16	50	0,19	0,27
Ejemplo 5	11	0,05	0,16	60	0,18	0,28
Ejemplo 6	11	0,05	0,16	70	0,17	0,29
Ejemplo Comparativo 3	11	0,05	0,16	80	0,16	0,30

20

Tabla 2

	Resistencia a la flexión (MPa)	Tenacidad a la fractura (MPa·m ^{1/2})	Dureza Vickers (GPa)	Factor de desgaste (mm ³ /N·m x 10 ⁻⁷)	Primera relación de dispersión (%)	Segunda relación de dispersión (%)	Tercera relación de dispersión (%)
Ejemplo Comparativo 1	750	18,0	8,5	230	—	—	—
Ejemplo Comparativo 2	1080	17,2	9,7	48,2	3,5	6,5	1,4
Ejemplo 1	1260	16,7	10,8	0,135	3,4	6,4	1,4
Ejemplo 2	1380	15,8	12,0	0,048	3,3	6,3	1,3
Ejemplo 3	1430	14,5	13,1	0,036	3,1	6,1	1,2
Ejemplo 4	1410	13,2	14,3	0,028	2,8	5,9	1,1
Ejemplo 5	1340	11,8	15,4	0,051	2,3	5,6	0,9
Ejemplo 6	1220	10,2	16,6	0,074	1,7	5,1	0,7
Ejemplo Comparativo 3	900	7,9	17,7	2,65	0,9	4,5	0,4

Además, con respecto a cada uno de los Ejemplos 1 a 6 y los Ejemplos Comparativos 1 a 3, los tamaños promedio de grano de granos de ZrO_2 y granos de Al_2O_3 del cuerpo sinterizado se midieron por medio de la observación de TEM/SEM. Para evaluar las propiedades mecánicas del material cerámico compuesto, se prepararon especímenes de prueba con dimensiones de 4mm x 3mm x 40mm del cuerpo sinterizado y luego se midió la resistencia a la flexión y la tenacidad a la fractura en 3 puntos a temperatura ambiente. La tenacidad a la fractura se midió por medio del procedimiento de IF. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Además, para evaluar la resistencia al desgaste del material cerámico compuesto, se realizó una prueba de perno en disco en presencia de agua destilada como lubricante. El perno y el disco están hechos del mismo material cerámico compuesto. El perno se proporciona con un cilindro sólido que tiene un diámetro de 5 mm y un largo de 15 mm y un cono circular que tiene un ángulo apical de 30° y se forma sobre el cilindro sólido. El extremo superior del cono circular tiene un área de espejo plano con un diámetro de 1,5 mm, que se usó como una superficie de deslizamiento. Una rugosidad de superficie de esta superficie de deslizamiento es menor que 0,005 μm Ra.

Por otro lado, el disco tiene un diámetro de 50 mm y un espesor de 8 mm. Una superficie de deslizamiento del disco que se pondrá en contacto con el perno es una superficie pulida de espejo que tiene una rugosidad de superficie menor que 0,005 μm Ra. Después de que se colocó el perno en una circunferencia con un radio de 22 mm desde el centro del disco sobre el disco, la prueba de perno en disco se realizó a una velocidad rotacional de disco de 60 mm/seg. Una carga aplicada al perno es 60N y una distancia de deslizamiento es constante (25 mm). Dado que el diámetro del extremo superior del perno es 1,5 mm, una presión de fricción inicial sobre el extremo superior del perno es 33MPa. La prueba de perno en disco se repitió tres veces en la misma condición. Se adoptó un valor promedio de las pruebas como dato.

Se midió una reducción en peso del perno después de la prueba y se calculó el factor de desgaste (Wf) mediante la siguiente ecuación.

$$Wf = (W1 - W2) / P \cdot L \cdot \rho$$

Donde,

- 25 Wf: factor de desgaste (mm³/Nm)
- W1 : peso seco (g) del perno antes de la prueba
- W2 : peso seco (g) del perno después de la prueba
- P: carga (N)
- L: distancia de deslizamiento (m)
- 30 ρ : densidad (g/mm³) del espécimen de prueba

Además, se midió la dureza Vickers del material cerámico compuesto. Los resultados de la medición del factor de desgaste y la dureza se muestran en la Tabla 2.

Como se entiende a partir de los resultados de las Tablas 1 y 2, los cuerpos sinterizados de los Ejemplos 1 a 6 que contienen del 20 al 70 % vol de Al_2O_3 tienen la primera relación de dispersión (W1) mayor que el 1,5 %, la segunda relación de dispersión (W2) mayor que el 4 % y la tercera relación de dispersión (W3) mayor que el 0,3 %. Además, estos cuerpos sinterizados demuestran excelentes propiedades mecánicas de una resistencia a la flexión mayor que 1200 MPa y una tenacidad a la fractura mayor que 10,0 MPa · m^{1/2}.

Por otro lado, dado que el cuerpo sinterizado del Ejemplo Comparativo 1 no contiene la fase de Al_2O_3 , tiene excelente tenacidad a la fractura. Sin embargo, la resistencia a la flexión del cuerpo sinterizado es considerablemente baja. El cuerpo sinterizado del Ejemplo Comparativo 2 tiene excelente tenacidad a la fractura y la primera a la tercera relación de dispersión básicamente iguales al cuerpo sinterizado del Ejemplo 1. Sin embargo, el tamaño promedio de grano (= 1,35 μm) de los granos de ZrO_2 del Ejemplo Comparativo 2 es mucho mayor que el tamaño promedio de grano (= 0,43 μm) de los granos de ZrO_2 del Ejemplo 1. Esto sugiere que el crecimiento de grano de los granos de ZrO_2 no puede inhibirse lo suficiente por el uso de dicha cantidad de Al_2O_3 . Como resultado, el cuerpo sinterizado del Ejemplo Comparativo 2 tiene una resistencia mecánica relativamente baja y una tendencia a aumentar las variaciones de las propiedades mecánicas. De esta forma, es difícil proporcionar el material cerámico compuesto que es excelente en resistencia y en tenacidad. Con respecto al cuerpo sinterizado del Ejemplo Comparativo 3, dado que se usó una cantidad excesiva de Al_2O_3 , disminuyeron considerablemente la resistencia y la tenacidad. Además, el número de los granos de Al_2O_3 dispersos en los granos de ZrO_2 , es decir, la primera relación de dispersión (W1) es extremadamente baja. Esto sugiere que las partículas compuestas no pueden dispersarse eficazmente en el material cerámico compuesto en el caso de usar dicha cantidad de Al_2O_3 .

Como se describió anteriormente, la preocupación de la presente invención es proporcionar un material cerámico que tenga excelente resistencia al desgaste y la tenacidad, manteniendo al mismo tiempo una alta resistencia y tenacidad con la cantidad mayor de Al_2O_3 que hasta el momento. Los resultados de la Tabla 2 muestran que tanto la resistencia al desgaste como la dureza pueden mejorarse en gran medida cuando el contenido de Al_2O_3 está en el intervalo del 20 al 70 % vol. Por el contrario, el cuerpo sinterizado del Ejemplo Comparativo 2 muestra un deterioro de la resistencia al desgaste debido a la deficiencia de Al_2O_3 y al aumento en tamaño promedio de grano de los granos de ZrO_2 . Además, el cuerpo sinterizado del Ejemplo Comparativo 3 muestra poca resistencia mecánica y tenacidad así como el deterioro de la resistencia al desgaste debido a una cantidad excesiva de Al_2O_3 en el material cerámico compuesto.

(Ejemplos 7 a 21)

Los materiales cerámicos compuestos de cada uno de los Ejemplos 7 a 21 se fabricaron por medio del siguiente procedimiento. A saber, como se indica en la tabla 3, se usó un polvo de ZrO_2 tetragonal que tiene un área de superficie específica de $15 \text{ m}^2/\text{g}$ y que contiene una cantidad de CeO_2 del 10 al 12 % mol o que contiene la cantidad de CeO_2 del 10 al 12 % mol, la cantidad de TiO_2 del 0,02 al 1 % mol y una cantidad de CaO del 0,02 al 0,5 % mol como el primer componente para proporcionar una fase de ZrO_2 del material cerámico compuesto. Por otro lado, como un segundo componente para proporcionar una fase de Al_2O_3 del material cerámico compuesto, se usó un polvo compuesto preparado por medio del siguiente proceso. A saber, se agregó una parte del polvo descrito anteriormente de ZrO_2 tetragonal a la solución de ácido clorhídrico de cloruro de aluminio (AlCl_3) de forma que una relación de mezcla en volumen de $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{ZrO}_2$ sea 70 : 30. A continuación, se agregó una solución acuosa de hidróxido de sodio a una solución mixta resultante y se hidrolizó para obtener un precipitado. El precipitado se lavó con agua y luego se secó. A continuación, el precipitado seco se calcinó a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ en el aire durante 2 horas. El polvo calcinado obtenido de esa forma se sometió a una molienda con bolas en un disolvente de etanol durante 24 horas y luego se secó hasta obtener el polvo compuesto.

El polvo de ZrO_2 tetragonal restante se mezcló con el polvo compuesto de forma que una cantidad de Al_2O_3 en el material cerámico compuesto sea del 40 % vol. Una mezcla resultante se sometió a una molienda con bolas en un disolvente de etanol durante 24 horas y luego se secó hasta obtener un polvo para sinterizar. El polvo para sinterizar se moldeó en una forma necesaria por prensado uniaxial y luego se sinterizó por sinterización sin presión para obtener un cuerpo sinterizado, como en el caso del Ejemplo 1.

Con respecto a cada uno de los Ejemplos 7 a 21, el cuerpo sinterizado tiene una densidad relativa de más del 99 %. Por análisis de difracción de rayos X, se confirmó que la fase de ZrO_2 del cuerpo sinterizado respectivo está compuesta por el 90 % vol o más de ZrO_2 tetragonal y el resto de ZrO_2 monoclinica. Además, por las observaciones de SEM (microscopio electrónico de barrido) y TEM (microscopio electrónico de transmisión), se confirmó que el cuerpo sinterizado de cada uno de los Ejemplos 7 a 21 comprende partículas compuestas dispersas en el mismo, cada una de las cuales tiene una estructura nanocompuesta triple en la que un grano de Al_2O_3 que contiene un grano fino de ZrO_2 en el mismo está atrapado dentro de un grano de ZrO_2 . Como en el caso del Ejemplo 1, se determinaron la primera a la tercera relación de dispersión con respecto a cada uno de los Ejemplos 7 a 21. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 3

	Fase de ZrO_2 (% mol)			Fase de Al_2O_3 (% vol)	Tamaño promedio de grano (μm)	
	CeO_2	TiO_2	CaO		ZrO_2	Al_2O_3
Ejemplo 7	10	0,00	0,00	40	0,21	0,20
Ejemplo 8	10	0,05	0,03	40	0,24	0,22
Ejemplo 9	10	0,30	0,15	40	0,33	0,25
Ejemplo 10	10	0,70	0,35	40	0,45	0,28
Ejemplo 11	10	1,00	0,50	40	0,50	0,30
Ejemplo 12	11	0	0	40	0,21	0,20
Ejemplo 13	11	0,03	0,02	40	0,23	0,21
Ejemplo 14	11	0,20	0,10	40	0,29	0,24
Ejemplo 15	11	0,60	0,30	40	0,43	0,28
Ejemplo 16	11	0,90	0,45	40	0,48	0,29
Ejemplo 17	12	0	0	40	0,21	0,20
Ejemplo 18	12	0,02	0,01	40	0,22	0,21
Ejemplo 19	12	0,10	0,05	40	0,26	0,23
Ejemplo 20	12	0,50	0,25	40	0,40	0,27
Ejemplo 21	12	0,80	0,40	40	0,47	0,29

Tabla 4

	Resistencia a la flexión (MPa)	Tenacidad a la fractura (MPa·m ^{1/2})	Primera relación de dispersión (%)	Segunda relación de dispersión (%)	Tercera relación de dispersión (%)
Ejemplo 7	1100	18,0	2,3	4,8	1,3
Ejemplo 8	1350	17,6	2,8	5,9	1,6
Ejemplo 9	1260	17,4	3,0	6,4	1,7
Ejemplo 10	1240	17,2	3,1	6,6	1,8
Ejemplo 11	1210	17,1	3,3	7,0	1,9
Ejemplo 12	1220	14,8	2,3	5,0	1,3
Ejemplo 13	1420	14,5	2,8	5,9	1,6
Ejemplo 14	1410	14,3	2,9	6,1	1,6
Ejemplo 15	1310	14,1	3,0	6,4	1,7
Ejemplo 16	1290	14,0	3,2	6,8	1,8
Ejemplo 17	1410	11,0	2,3	4,8	1,3
Ejemplo 18	1570	10,7	2,8	5,9	1,6
Ejemplo 19	1540	10,6	2,9	6,1	1,7
Ejemplo 20	1380	10,5	3,0	6,4	1,7
Ejemplo 21	1360	10,4	3,2	6,8	1,8

Además, con respecto a cada uno de los Ejemplos 7 a 21, los tamaños promedio de grano de los granos de ZrO₂ y los granos de Al₂O₃ del cuerpo sinterizado se midieron por observación de SEM/TEM. El tamaño promedio de grano de los granos de ZrO₂ está en un intervalo de 0,2 a 0,5 μm y el tamaño promedio de grano de los granos de Al₂O₃ es 0,3 μm o menos. Para evaluar las propiedades mecánicas del material cerámico compuesto, se prepararon especímenes de prueba con dimensiones de 4mm x 3mm x 40mm del cuerpo sinterizado, y se midió la resistencia a la flexión y la tenacidad a la fractura en 3 puntos a temperatura ambiente. La tenacidad a la fractura se midió por medio del procedimiento de IF. Los resultados se muestran en las Tablas 3 y 4.

Los resultados de las Tablas 3 y 4 sugieren que la resistencia a la flexión puede mejorarse también usando cantidades pequeñas TiO₂ y CaO además de CeO₂ como estabilizador, sin deteriorar la tenacidad a la fractura.

(Ejemplos 22 a 27)

Los materiales cerámicos compuestos de ZrO₂-Al₂O₃ de cada uno de los Ejemplos 22 a 27 se fabricaron por el siguiente procedimiento. A saber, como el primer componente para proporcionar una fase de ZrO₂ del material cerámico compuesto, se usó un polvo de ZrO₂ tetragonal que tiene un área de superficie específica de 15 m²/g y que contiene el 11% mol de CeO₂, el 0,05 % mol de TiO₂ y el 0,13 % mol de CaO. Por otro lado, como segundo componente para proporcionar una fase de Al₂O₃ del material cerámico compuesto, se usó un polvo compuesto que comprende un polvo de θ-Al₂O₃ que tiene un área específica de superficie de 100 m²/g y una parte del polvo de ZrO₂ tetragonal descrito anteriormente. Se cambió una relación de mezcla en volumen del polvo de θ-Al₂O₃ y el polvo de ZrO₂ tetragonal en un intervalo de 95 : 5 a 50 : 50, como se muestra en la Tabla 5.

El polvo compuesto se preparó por medio de los siguientes procedimientos. A saber, cantidades necesarias del polvo de θ-Al₂O₃ y el polvo de ZrO₂ tetragonal descrito anteriormente se sometieron a una molienda con bolas en un disolvente de etanol durante 24 horas y luego se secaron hasta obtener un polvo mixto. Posteriormente, el polvo mixto se calcinó a 1000 °C en el aire durante 2 horas. El polvo calcinado obtenido de esa forma se sometió a una molienda con bolas en un disolvente de etanol durante 24 horas y luego se secó hasta obtener el polvo compuesto.

El polvo de ZrO₂ tetragonal restante se mezcló con el polvo compuesto de forma que un contenido de Al₂O₃ en el material cerámico compuesto sea del 50 % vol. Una mezcla resultante se sometió a una molienda con bolas en un disolvente de etanol durante 24 horas y luego se secó hasta obtener un polvo para sinterizar. El polvo para sinterizar se moldeó en una forma necesaria por prensado uniaxial y luego se sinterizó por sinterización sin presión para obtener un cuerpo sinterizado, como en el caso del Ejemplo 1.

Con respecto a cada uno de los Ejemplos 22 a 27, el cuerpo sinterizado tiene una densidad relativa de más del 99 %. Por análisis de difracción de rayos X, se confirmó que la fase de ZrO₂ del cuerpo sinterizado respectivo está compuesta por el 90 % vol o más de ZrO₂ tetragonal y el resto de ZrO₂ monoclinica. Además, por las observaciones de SEM (microscopio electrónico de barrido) y TEM (microscopio electrónico de transmisión), se confirmó que el cuerpo sinterizado de cada uno de los Ejemplos 22 a 27 comprende partículas compuestas dispersadas en el mismo, cada una de las cuales tiene una estructura nanocompuesta triple en la que un grano de Al₂O₃ que contiene un grano fino de ZrO₂ en el mismo está atrapado dentro de un grano de ZrO₂. Como en el caso del Ejemplo 1, se

determinaron la primera a la tercera relación de dispersión con respecto a cada uno de los Ejemplos 22 a 27. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Además, con respecto a cada uno de los Ejemplos 22 a 27, los tamaños promedio de grano de los granos de ZrO_2 y los granos de Al_2O_3 del cuerpo sinterizado se midieron por observación de SEM/TEM. El tamaño promedio de grano de los granos de ZrO_2 está en un intervalo de 0,2 a 0,3 μm y el tamaño promedio de grano de los granos de Al_2O_3 es 0,3 μm o menos. Para evaluar las propiedades mecánicas del material cerámico compuesto, se prepararon especímenes de prueba con dimensiones de 4mm x 3mm x 40mm del cuerpo sinterizado y se midió la resistencia a la flexión y la tenacidad a la fractura en 3 puntos a temperatura ambiente. La tenacidad a la fractura se midió por medio del procedimiento de IF. Los resultados se muestran en las Tablas 5 y 6.

Los resultados de las Tablas 5 y 6 sugieren que cuando la relación de mezcla de Al_2O_3 y ZrO_2 tetragonal en el polvo compuesto está en el intervalo de 95 : 5 a 50 : 50 y, particularmente, 90 : 10 a 60 : 40, los granos de ZrO_2 pueden estar atrapados de manera eficiente dentro de los granos de Al_2O_3 . Además, el número de los granos de Al_2O_3 , que contienen cada uno el grano de ZrO_2 en el mismo, es decir, la segunda relación de dispersión (W2), puede aumentarse por el uso del polvo compuesto con la relación de mezcla anterior. Asimismo, mediante la selección de una relación de mezcla adecuada de Al_2O_3 y ZrO_2 tetragonal en el polvo compuesto, es posible obtener el material cerámico compuesto que tiene una resistencia mejorada adicional, manteniéndose la constante de tenacidad.

Como se comprende a partir de los Ejemplos anteriores, el material cerámico compuesto de $ZrO_2-Al_2O_3$ de la presente invención se caracteriza por comprender partículas compuestas dispersas en el mismo, cada una de las cuales tiene una estructura nanocompuesta triple en la que el grano de Al_2O_3 que tiene el grano fino de ZrO_2 en el mismo está atrapado dentro de un grano de ZrO_2 más grande. La formación de esta estructura nanocompuesta proporciona mejoras adicionales a la resistencia al desgaste, dureza, resistencia y tenacidad del material cerámico de $ZrO_2-Al_2O_3$ con una cantidad mayor de Al_2O_3 que hasta el momento. Por lo tanto, se espera que se utilice el material cerámico compuesto de la presente invención preferiblemente en diversos campos de aplicación, por ejemplo, piezas para máquinas industriales tales como férula para conector de fibra óptica, soportes y troqueles, herramientas de corte tales como tijeras y hojas de sierra, artículos de papelería, productos químicos tales como medios de sello mecánico y molido, productos para deportes, equipos médicos tales como bisturíes, piezas de biomateriales tales como articulaciones artificiales, huesos artificiales, raíces dentales artificiales, pilares y coronas.

Tabla 5

	Fase de ZrO_2 (% mol)			Fase de Al_2O_3 % vol ($Al_2O_3 : ZrO_2$)	Tamaño promedio de grano (μm)	
	CeO ₂	TiO ₂	CaO		ZrO ₂	Al ₂ O ₃
Ejemplo 22	11	0,05	0,13	50 (95 : 5)	0,25	0,30
Ejemplo 23	11	0,05	0,13	50 (90 : 10)	0,23	0,28
Ejemplo 24	11	0,05	0,13	50 (80 : 20)	0,22	0,27
Ejemplo 25	11	0,05	0,13	50 (70 : 30)	0,21	0,26
Ejemplo 26	11	0,05	0,13	50 (60 : 40)	0,22	0,27
Ejemplo 27	11	0,05	0,13	50 (50 : 50)	0,23	0,28

Tabla 6

	Resistencia a la flexión (MPa)	Tenacidad a la fractura (MPa·m ^{1/2})	Primera relación de dispersión (%)	Segunda relación de dispersión (%)	Tercera relación de dispersión (%)
Ejemplo 22	1230	13,0	2,9	4,2	0,3
Ejemplo 23	1340	13,1	3,0	5,1	0,6
Ejemplo 24	1430	13,3	3,1	6,1	1,2
Ejemplo 25	1430	13,3	3,2	6,2	1,8
Ejemplo 26	1380	13,2	3,2	5,8	2,4
Ejemplo 27	1260	12,9	3,1	4,9	2,8

REIVINDICACIONES

1. Un material cerámico compuesto de $ZrO_2-Al_2O_3$ que comprende una fase de ZrO_2 compuesta por el 90 % vol o más de ZrO_2 tetragonal y una fase de Al_2O_3 , en donde una cantidad de dicha fase de Al_2O_3 en el material cerámico compuesto está en un intervalo del 20 al 70 % vol y el material cerámico compuesto comprende granos compuestos dispersos en el mismo, cada uno de los cuales tiene una estructura en la que un grano de Al_2O_3 que contiene un grano fino de ZrO_2 en el mismo está atrapado dentro de un grano ZrO_2 , en donde una relación del número de los granos de Al_2O_3 que existen en dicha partícula compuesta y que tienen el grano fino de ZrO_2 en el mismo con respecto al número de todos los granos de Al_2O_3 dispersos en el material cerámico compuesto es del 0,3 % o más.
2. El material cerámico compuesto como se indica en la reivindicación 1, en donde dicha fase de ZrO_2 contiene del 10 al 12 % mol de CeO_2 como estabilizador.
3. El material cerámico compuesto como se indica en la reivindicación 1 o 2, en donde una primera relación de dispersión del número de granos de Al_2O_3 dispersos en los granos de ZrO_2 con respecto al número de todos los granos de Al_2O_3 dispersos en el material cerámico compuesto es del 1,5 % o más.
4. El material cerámico compuesto como se indica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3, en donde una segunda relación de dispersión del número de granos de ZrO_2 dispersos en los granos de Al_2O_3 con respecto al número de todos los granos de ZrO_2 dispersos en el material cerámico compuesto es del 4 % o más.
5. El material cerámico compuesto como se indica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde un tamaño promedio de grano de dicha fase de ZrO_2 está en un intervalo de 0,1 a 1 μm y un tamaño promedio de grano de dicha fase de Al_2O_3 está en un intervalo de 0,1 a 0,5 μm .
6. Un procedimiento de fabricación de un material cerámico compuesto de $ZrO_2-Al_2O_3$ que comprende una fase de ZrO_2 compuesta por el 90 % vol o más de ZrO_2 tetragonal y una fase de Al_2O_3 , comprendiendo el procedimiento las etapas de
- mezclar un primer polvo para proporcionar dicha fase de ZrO_2 con un segundo polvo para proporcionar dicha fase de Al_2O_3 de forma que la cantidad de dicha fase de Al_2O_3 en el material cerámico compuesto esté en un intervalo del 20 al 70 % vol, conteniendo el segundo polvo partículas de Al_2O_3 que tienen, cada una, una partícula fina de ZrO_2 en la misma;
 - moldear una mezcla resultante en una forma deseada para obtener un compacto en verde; y
 - sinterizar dicho compacto en verde en una atmósfera que contiene oxígeno, de forma que el material cerámico compuesto comprenda partículas compuestas dispersas en el mismo, cada una de las cuales tiene una estructura en la que un grano de Al_2O_3 que contiene un grano fino de ZrO_2 en el mismo está atrapado dentro del grano de ZrO_2 , y una relación del número de los granos de Al_2O_3 que existen en dicha partícula compuesta y que tiene el grano fino de ZrO_2 en el mismo con respecto al número de todos los granos de Al_2O_3 dispersos en el material cerámico compuesto sea del 0,3 % o más.
7. El procedimiento como se indica en la reivindicación 6, en donde el primer polvo comprende un polvo de ZrO_2 que contiene del 10 al 12 % mol de CeO_2 como estabilizador.
8. El procedimiento como se indica en una cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, en donde un proceso de preparación del segundo polvo comprende una etapa de agregar un polvo de ZrO_2 a al menos uno seleccionado de un polvo de $\theta-Al_2O_3$ y un polvo de $\gamma-Al_2O_3$ que tiene un área de superficie específica de 50 a 400 m^2/g para obtener un polvo mixto y calcinar luego el polvo mixto en una atmósfera de oxígeno a una temperatura de 800 °C a 1300 °C.
9. El procedimiento como se indica en cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, en donde un proceso de preparación del segundo polvo comprende las etapas de agregar un polvo de ZrO_2 a una de una solución acuosa de una sal de aluminio y una solución orgánica de un alcóxido de aluminio, hidrolizar una mezcla resultante para obtener un precipitado y secar el precipitado y luego calcinar el precipitado en una atmósfera que contiene oxígeno a una temperatura de 800 °C a 1300 °C.
10. El procedimiento como se indica en una cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, en donde un proceso de preparación del segundo polvo comprende las etapas de agregar una solución acuosa de una sal de zirconia a una solución acuosa de una sal de aluminio y una solución orgánica de un alcóxido de aluminio, hidrolizar una mezcla resultante para obtener un precipitado y secar el precipitado y luego calcinar el precipitado en una atmósfera que contiene oxígeno a una temperatura de 800 °C a 1300 °C.
11. El procedimiento como se indica en una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, en donde el segundo polvo está principalmente compuesto de partículas de $\alpha-Al_2O_3$ que tienen un tamaño promedio de partícula de 0,3 μm o menos, cada una de las cuales contiene una partícula fina de ZrO_2 en la misma.

12. El procedimiento como se indica en una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, en donde una relación de volumen de Al_2O_3 : ZrO_2 en el segundo polvo está en un intervalo de 95 : 5 a 50 : 50.

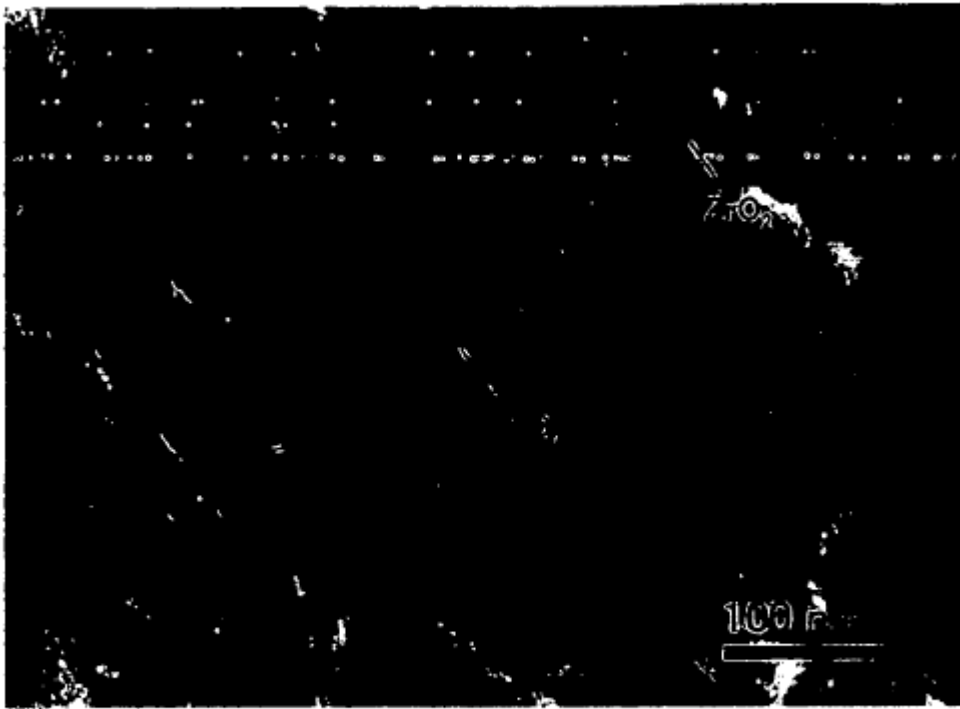


FIG. 1