



**UNIVERSIDAD MICHOCANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

**“AUTO-ELIMINACIÓN DE GRIETAS POR OXIDACIÓN A ELEVADA
TEMPERATURA DE ALÚMINA REFORZADA CON NÍQUEL”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
MAESTRO EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**PRESENTA:
ANA LIZETH SALAS VILLASEÑOR**

**ASESOR:
DR. JOSÉ LEMUS RUÍZ**

MORELIA, MICHOCÁN, JUNIO DEL 2008.



DEDICATORIAS

Quiero dedicar este trabajo a la persona más importante en mi vida, mi Madre, quien con cuyo esfuerzo ha hecho posible este logro, el cual no es mío, sino enteramente suyo. También a mis hermanos, Vicen y Polo por el apoyo que me brindaron durante tantos años de estudio. Gracias mamá, gracias hermanitos por su amor, paciencia, motivación y comprensión. Gracias por haberme ayudado a formar lo poco que hoy soy y por atreverse a confiar en mí. Los quiero con todo mi corazón.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mis más sinceras muestras de agradecimiento

A mis padrinos José e Irene, a mi tía Miní y a mis amigos por apoyarme durante toda mi carrera, por su cariño, paciencia, y comprensión, sin lo que hubiese sido imposible lograr terminar este trabajo.

Al mi asesor, al Dr. José Lemus Ruíz, por el apoyo que recibí de su parte durante la realización del presente trabajo.

A la Universidad Tecnológica de Nagaoka por permitirme realizar la investigación en sus instalaciones, al 21st Century Centers of Excellence (COE) Program of the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology of Japan, Grant-In-Aid for Scientific Researches by Japan Society for Promotion of Science, por la beca proporcionada durante mi estancia.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, México por su apoyo económico.

Y a todas las demás personas que mi cabeza no pudo extraer de memoria esta noche.

Mil gracias...

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió el efecto de auto-eliminación de grietas por oxidación a alta temperatura de compuestos de Al_2O_3 reforzados con partículas de Ni. Los compuestos $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fueron preparados por el método de solución acuosa mezclando polvos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como precursor del 5% en vol. de Ni, secados a 300°C , reducidos en una atmósfera de $\text{Ar}+1\%\text{H}_2$ a $600^\circ\text{C}/12\text{ h}$ y consolidados usando PECS (pulse electric current sintering) a $1400^\circ\text{C}/5\text{ minutos}$ alcanzando hasta el 98% de la densidad teórica del compuesto final. Las grietas superficiales fueron inducidas mediante el uso de un indentador vickers. Las muestras pre-agrietadas fueron sanadas en aire a temperaturas entre 1000 y 1300°C por tiempos de permanencia de 1 a 48 h. Los resultados experimentales mostraron que el efecto de eliminación de grietas depende tanto del tiempo como de la temperatura. Para este material compuesto, la eliminación completa de las grietas fue confirmada a bajas temperaturas por largos periodos de tiempo, $1100^\circ\text{C}/48\text{ h}$, y a elevadas temperaturas por tiempos cortos, $1300^\circ\text{C}/1\text{ h}$. En todos los casos se usaron atmósferas oxidantes. El mecanismo de eliminación de grietas propone que estas son sanadas por la formación de la espinela NiAl_2O_4 sobre la superficie, debido a la reacción de oxidación durante el tratamiento térmico, por la difusión de los cationes a la superficie del material. Los tratamientos térmicos realizados en una atmósfera de $\text{Ar}+1\%\text{H}_2$ probaron que el oxígeno del aire es necesario para la eliminación de las grietas. La energía de activación de este proceso fue de 345 kJ/mol , lo que demuestra que el efecto de eliminación de grietas es un proceso térmicamente activado.

OBJETIVO GENERAL

El objetivo principal de este trabajo es confirmar la posibilidad de auto-eliminación de grietas en los compuestos de alúmina reforzados con partículas de níquel bajo diferentes condiciones de tiempo y temperatura en ambientes oxidantes.

OBJETIVOS PARTICULARES

Entre los objetivos particulares se citan los siguientes:

1. Producir el compuesto de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ empleando el método de solución acuosa seguido por sinterización en PECS con la finalidad de obtener un material con alto grado de densificación.
2. Tratar los compuestos de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con grietas superficiales inducidas por una técnica de indentación bajo diferentes condiciones de temperatura y tiempo en atmósferas oxidantes.
3. Realizar la caracterización de los compuestos por difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido antes y después de los tratamientos térmicos para poder cuantificar la efectividad de la eliminación de grietas en base a las dimensiones y morfología inicial y final de las grietas.
4. Determinar la temperatura y el tiempo óptimo necesario para obtener una eliminación de las grietas al 100% de los compuestos de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, así como determinar si el oxígeno es o no necesario para producir este efecto.
5. Proponer un mecanismo de eliminación de grietas para los compuestos de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con los resultados obtenidos después de la caracterización que permita explicar este efecto en el material compuesto $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

ÍNDICE

RESUMEN.....	i
OBJETIVOS.....	ii
ÍNDICE.....	iii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	v
ÍNDICE DE TABLAS.....	xi
Capítulo I. INTRODUCCIÓN.....	1
Capítulo II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 MATERIALES DE INICIO.....	4
2.1.1 α -alúmina.....	4
2.1.2 Níquel.....	8
2.2 MATERIALES COMPUESTOS BASE ALÚMINA CON DISPERSIÓN DE NÍQUEL.....	9
2.2.1 Métodos de obtención de los compuestos Ni/Al ₂ O ₃ y sus propiedades.....	11
2.2.1.1 <i>Por reducción y prensado en caliente</i>	11
2.2.1.2 <i>Por infiltración de una preforma cerámica</i>	14
2.2.1.3 <i>Por recubrimientos de partículas cerámicas</i>	18
2.2.1.4 <i>Por método químico</i>	19
2.2.1.5 <i>Por colada de gel</i>	22
2.2.1.6 <i>Por reacción in situ y sinterizado por PECS</i>	23
2.3 EFECTO DE AUTO-ELIMINACIÓN DE GRIETAS EN MATERIALES COMPUESTOS	
METAL/CERÁMICO	28
2.4 RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN A ELEVADA TEMPERATURA DE LOS COMPUESTOS	
Ni/Al ₂ O ₃	37

Capítulo III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	45
3.1 PREPARACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO.....	46
3.1.1 Preparación de la suspensión.....	47
3.1.2 Secado.....	47
3.1.3 Reducción.....	48
3.1.4 Densificación.....	49
3.1.5 Indentación Vickers para la producción de las grietas (pre-agrietamiento).....	51
3.2 TRATAMIENTO TÉRMICO PARA LA ELIMINACIÓN DE GRIETAS.....	52
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS.....	54
3.3.1 Densidad del compuesto.....	54
3.3.2 Tenacidad a la fractura.....	55
3.3.3 Difracción de rayos X.....	56
3.3.4 Microscopia electrónica de barrido.....	56
Capítulo IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	58
4.1 DENSIFICACIÓN DEL MATERIAL.....	58
4.2 TENACIDAD A LA FRACTURA	58
4.3 CARACTERIZACIÓN DEL COMPUESTO.....	59
4.4 EFECTO DE ELIMINACIÓN DE GRIETAS.....	61
4.4.1 Resultados de eliminación de grietas.....	63
4.4.2 Efecto del tiempo en la eliminación de grietas.....	65
4.4.3 Efecto de la temperatura en la eliminación de grietas.....	69
4.4.4 Efecto de la atmósfera de trabajo en la eliminación de grietas.....	72
4.4.5 Mecanismo de eliminación de grietas.....	74
4.4.6 Energía de activación del proceso de eliminación de grietas.....	78
Capítulo V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	82
ANEXOS.....	85
REFERENCIAS.....	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Figura 2.1	Algunas aplicaciones de la alúmina (a) caja del horno, (b) tubos de hornos, (c) tubos impermeables a los gases y (d) tubo de alúmina para láser.....	6
Figura 2.2	Micrografías de MET de la estructura típica de los compuestos 5% Ni/Al ₂ O ₃ obtenidos por la técnica de reducción y prensado en caliente usando una mezcla de polvos de NiO/Al ₂ O ₃ (a) proceso A y (b) proceso B. Condiciones de sinterización para ambos procesos 1450°C y 30 MPa por 1 h.....	13
Figura 2.3	Micrografías de MEB mostrando la propagación de la grieta sobre la superficie de los compuestos 15%Ni/Al ₂ O ₃ preparados usando (a) NiO y (b) Ni(NO ₃) ₂ .nH ₂ O como materiales inicial. Las grietas fueron introducidas por indentación Vickers con una carga de 49 N.....	14
Figura 2.4	Isoterma del diagrama de fase ternario Ni/Al/O ₂ a 1390°C, tomado de Trumble and Ruhle.....	15
Figura 2.5	Patrones de difracción de rayos X de (a) níquel en alúmina después de la reducción, (b) níquel reforzando alúmina después de la sinterización, (c) Espinela reforzando alúmina después de la sinterización.....	16
Figura 2.6	Principales trayectorias de grieta.....	17
Figura 2.7	Micrografías de MEB mostrando la propagación de la grieta en la superficie de (a) Al ₂ O ₃ , (b) 4%Ni/Al ₂ O ₃ , (c) 8.5%Ni/Al ₂ O ₃	19
Figura 2.8	Variación de la resistencia a la flexión y tenacidad a la fractura de los compuestos Ni/Al ₂ O ₃ como función del contenido de Ni	20
Figura 2.9	Micrografías de MEB típicas de la superficie fracturada de los compuestos Ni/Al ₂ O ₃ (a)	

	0% vol. Ni, (b) 3% vol. Ni, (c) 5% vol. Ni, (d) 10% vol. Ni	21
Figura 2.10	Resistencia a la fractura contra tamaño de grano para los compuestos de Ni/Al ₂ O ₃	22
Figura 2.11	Nanocompuestos finales 5%vol. Ni/Al ₂ O ₃ producidos por colada de gel (gel casting) en varios modelos de formas complejas (tuercas, cilindros, partes de engranes).....	23
Figura 2.12	Superficie fracturada de un nanocompuestos Ni/Al ₂ O ₃ producido por colada de gel (gel casting)	23
Figura 2.13	Modelo esquemático del aparato para Pulsed Electric Current Sintering (PECS).....	25
Figura 2.14	Micrográficas de MEB de los compuestos Ni/Al ₂ O ₃	26
Figura 2.15	Relación entre el contenido de níquel con la resistencia a la flexión de los compuestos Ni/Al ₂ O ₃	26
Figura 2.16	Relación entre el contenido de níquel con la tenacidad a la fractura de los compuestos Ni/Al ₂ O ₃	27
Figura 2.17	Efecto de la atmósfera de trabajo sobre la eliminación de grietas y la recuperación de resistencia en Ni/Al ₂ O ₃	31
Figura 2.18	Grafica de Arrhenius del comportamiento de eliminación de grietas para cuatro tipos de materiales.....	32
Figura 2.19	Micrográficas de MEB de la morfología de la grieta en los especímenes de SiC tratado a (a) 800°C (b) 1000°C (c) 1200°C por 50 h.....	33
Figura 2.20	Observación del proceso de eliminación de grietas de SiC/Mullita usando un microscopio láser a (a) 300°C (b) 1000°C, (c) 1300°C por 10 min, (d) 1300°C por 60 min.....	34
Figura 2.21	Micrográficas de MEB de alúmina reforzada con whiskers de SiC (a) formas superficiales de las grietas y (b) grietas cerradas a 1300°C por 2 h en aire.....	36

Figura 2.22	Micrográficas de MEB de la superficie del compuesto Ni/Al ₂ O ₃ después de la oxidación a 1300 C por 2 días	38
Figura 2.23	Micrográficas de MEB de la sección transversal del compuesto Ni/Al ₂ O ₃ después de la oxidación a 1300°C por 5 días	39
Figura 2.24	Ilustración esquemática de una especulación del mecanismo de oxidación a elevada temperatura de los compuestos Ni/Al ₂ O ₃	40
Figura 2.25	Ilustración esquemática de los modos de oxidación de los compuestos cerámicos	41
Figura 2.26	Micrográficas de barrido de las muestras nano-Ni/Al ₂ O ₃ oxidadas a 1300°C por 3 días (a) baja amplificación, (b) alta amplificación cerca del borde.....	42

Capítulo III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Figura 3.1	Diagrama esquemático del desarrollo experimental.....	45
Figura 3.2	Ilustración esquemática de la preparación del compuesto Ni/Al ₂ O ₃ (a) preparación de la suspensión, (b) secado de la suspensión a 300°C, (c) reducción de los polvos a 600°C por 12 h en Ar+1%H ₂ , (d) sinterizado por PECS a 1400°C por 5 min en vacío con una presión de 45 MPa.....	46
Figura 3.3	Tina ultrasonido empleada en la preparación de la suspensión del compuesto Ni/Al ₂ O ₃	47
Figura 3.4	Secador tipo Mantle empleado para el secado de la suspensión del compuesto Ni/Al ₂ O ₃	48
Figura 3.5	Horno eléctrico usado para la reducción de los polvos del compuesto Ni/Al ₂ O ₃	48
Figura 3.6	Equipo de sinterizado Pulse Electric Current Sintering usado para densificación de los polvos del compuesto Ni/Al ₂ O ₃	49
Figura 3.7	(a) Dado y hojas de grafito y (b) lana refractaria de grafito para proteger el dado usados	

	en el proceso de sinterización en PECS.....	50
Figura 3.8	Ilustración del esquema de calentamiento durante el sinterizado por PECS.....	50
Figura 3.9	Muestra original sinterizada usando pulse electric current sintering.....	51
Figura 3.10	Dimensiones de las muestras para la indentación vickers del compuesto Ni/Al ₂ O ₃	51
Figura 3.11	Micrografía de MEB que muestran las grietas después de la indentación vickers en Ni/Al ₂ O ₃	52
Figura 3.12	Horno eléctrico en el que se someten las muestras de Ni/Al ₂ O ₃ a tratamiento térmico	52
Figura 3.13	Ilustración esquemática del tratamiento térmico de eliminación de grietas al que se someten las muestras de Ni/Al ₂ O ₃	53
Figura 3.14	Horno eléctrico usado para el tratamiento térmico en atmósfera de Ar + 1%H ₂ compuesto Ni/Al ₂ O ₃ indentado y tratado a las diferentes condiciones de T_H y t_H	53
Figura 3.15	Esquema del arreglo usado para la medición de la densidad de los compuestos sinterizados Ni/Al ₂ O ₃	55
Figura 3.16	Esquema de la medición para el cálculo de la tenacidad de los compuestos sinterizados Ni/Al ₂ O ₃	56
Figura 3.17	Equipo de difracción de rayos X usado para la caracterización de los compuestos Ni/Al ₂ O ₃	56
Figura 3.18	Microscopio electrónico de barrido usado para la caracterización de los compuestos Ni/Al ₂ O ₃	57

Capítulo IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Figura 4.1	Micrografía de MEBde (a) superficie fracturada y (b) morfología esférica de las partículas de Ni del compuesto Ni/Al ₂ O ₃
-------------------	--

		59
Figura 4.2	Patrones de difracción de rayos X para (a) polvos secados a 300°C, (b) polvos reducidos a 600°C por 12 h en Ar + 1%H ₂ y (c) compacto sinterizado en vacío a 1400°C por 5 min.....	61
Figura 4.3	Fotografías de microscopia óptica del compuesto Ni/Al ₂ O ₃ mostrando (a) grietas superficiales iniciales, y (b) tratado térmicamente a 1300°C por 3 h.....	62
Figura 4.4	Micrografía de MEB que presenta (a) marca de indentación y grietas a sanar, y (b) la misma marca de indentación después de haber sido sanada a 1300°C por 3 h.....	63
Figura 4.5	Gráfica de resultados para los compuestos de Ni/Al ₂ O ₃ delimitando las zonas de eliminación de grietas para diferentes condiciones de tiempo y temperatura.....	65
Figura 4.6	Micrografías de MEB del compuesto Ni/Al ₂ O ₃ tratado a 1000°C por (a) 1 h, (b) 12 h y, (c) 24 h en aire.....	66
Figura 4.7	Micrografías de MEB del compuesto Ni/Al ₂ O ₃ tratado a 1300°C por (a) 1 h, (b) 3 h.....	67
Figura 4.8	Micrografías de MEB del compuesto Ni/Al ₂ O ₃ tratado a 1300°C por 24 h mostrando (a) las grietas sanadas y, (b) el cambio en la morfología después del tratamiento.....	68
Figura 4.9	Patrones de difracción de rayos X del compuesto Ni/Al ₂ O ₃ (a) sin tratamiento térmico mostrando los picos característicos para Ni y Al ₂ O ₃ , y (b) después de ser tratado a 1300°C por 3 h mostrando los picos de NiAl ₂ O ₄ y Al ₂ O ₃	69
Figura 4.10	Micrografías de MEB para el compuesto Ni/Al ₂ O ₃ tratado durante 6 h a (a) 1000°C, (b) 1200°C y, (c) 1300°C en aire.....	70
Figura 4.11	Micrografías de MEB del compuesto a Ni/Al ₂ O ₃ tratado por 3 h a (a) 1100°C y (b) 1300°C en aire.....	71
Figura 4.12	Micrografías de MEB del compuesto a Ni/Al ₂ O ₃ tratado a 1200°C por 12 h en (a) aire y (b) en Ar+1%H ₂	72
Figura 4.13	Patrones de difracción para los especímenes de Ni/Al ₂ O ₃ que fueron tratados a 1200°C	

	por 12 h en (a) aire y (b) en Ar+1% H_2	73
Figura 4.14	Micrografía de la sección transversal del compuesto Ni/ Al_2O_3 tratado a 1300°C por 24 h....	76
Figura 4.15	Micrografía del compuesto Ni/ Al_2O_3 tratado a 1000°C por 24 h.....	77
Figura 4.16	Esquema del mecanismo de eliminación de grietas propuesto para los compuestos de 5% Ni/ Al_2O_3 donde (a) compuesto a temperatura ambiente, (b) compuesto al elevarse la temperatura mostrando la difusión de los cationes y iones de oxígeno, (c) compuesto al final del tratamiento térmico en el cual la grieta ha sido completamente cerrada.....	78
Figura 4.17	Gráfica de la relación entre el tiempo y la temperatura de tratamiento, t_H^* y T_H respectivamente, sobre el efecto de eliminación de grietas de los compuestos Ni/ Al_2O_3	80
Figura 4.18	Gráfica de la relación entre el tiempo y la temperatura de tratamiento, t_H^* y T_H respectivamente, sobre el efecto de eliminación de grietas de los compuestos Ni/ Al_2O_3 , SiC/ Al_2O_3 y SiC/Mullita.....	80
ANEXOS		
Figura 2.A.1	Arreglo de la muestra para medir densidad.....	89
Figura 2.A.2	Tipos de porosidad presente en las muestras sinterizadas.....	89
Figura 3.A.1	Forma de medir las constantes para calcular la tenacidad de los compuestos sinterizados Ni/ Al_2O_3	93
Figura 3.A.2	Indentación Vickers mostrando las constantes necesarias para la evaluación de la tenacidad.....	94

ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Tabla 2.1	Propiedades de importancia ingenieril de la alúmina 99.5% pura.....	5
Tabla 2.2	Algunas aplicaciones de cerámicos de alúmina.....	8
Tabla 2.3	Algunas propiedades del níquel.....	9
Tabla 2.4	Comparación de las propiedades mecánicas de los compuestos Ni/Al ₂ O ₃ preparados por varios métodos.....	28
Tabla 2.5	Energía de activación Q _{aH} y constante de proporcionalidad A _H para la eliminación de grietas de algunos materiales compuestos.....	32

Capítulo III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Tabla 3.1	Especificaciones de los materiales de inicio.....	46
------------------	---	-----------

Capítulo IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 4.1	Condiciones usadas en este estudio para la eliminación de grietas y sus resultados donde (●) es 90-100% de grietas eliminadas, (▲) es 60-90% de grietas eliminadas, y (■) es 0-60% de grietas eliminadas.....	63
------------------	---	-----------

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

Los procesos a temperatura elevada son de importancia fundamental para la mayoría de los sectores industriales, incluyendo el procesamiento y producción de materiales, ingeniería química, generación de energía, desarrollo y transporte espacial. Para la mayoría de los procesos, la eficiencia se eleva con el incremento de la temperatura, por lo tanto, la habilidad de operar a elevada temperatura es un factor crucial para la competitividad industrial. Esta habilidad depende de la disponibilidad de materiales capaces de soportar las condiciones ambientales y mecánicas de una operación en particular.

Los materiales de alta temperatura son aquellos materiales que son usados específicamente por su capacidad de resistir el calor. Algunos de los requerimientos fundamentales para los materiales de alta temperatura incluyen un incremento de la resistencia a elevada temperatura y una resistencia a ambientes corrosivos. Sin embargo, las medidas tomadas para incrementar la resistencia resultan en una disminución en la resistencia al ambiente []. En muchos casos los requerimientos generales no pueden ser satisfechos con un solo material. Es muy común el uso de revestimientos, así como también los compuestos reforzados []. Dependiendo de la complejidad de la aplicación pueden ser necesarios, en casos extremos diferentes tipos de refuerzos para proteger el material contra las diferentes atmósferas de trabajo, tales como la corrosión o el desgaste.

Los materiales cerámicos son materiales estructurales importantes capaces de soportar altas temperaturas debido a la fortaleza de sus enlaces interatómicos además de su elevada resistencia, baja densidad y otras ventajas. Sin embargo, las aplicaciones de los materiales cerámicos como componentes estructurales están restringidas debido a su bajo desempeño mecánico. Para mejorar la fragilidad inherente de los materiales cerámicos es necesario

desarrollar un nuevo concepto para el diseño del material. Existen dos caminos principales para superar este problema (a) reforzar el cerámico con fibras o partículas, y (b) activar la habilidad de auto-eliminación de grietas para sanar las grietas.

El mejoramiento de diversas propiedades físicas ya ha sido demostrado para una gran variedad de materiales compuestos base cerámico desde hace varias décadas [], sin embargo, la resistencia de materiales con fallas no se puede recobrar mediante el uso de un refuerzo, aunque es importante señalar que algunos materiales cerámicos pueden recuperar, parcial o completamente, su resistencia a elevadas temperaturas mediante un proceso difusivo de eliminación de grietas [56-82]. Mediante la activación de esta habilidad, se pueden esperar grandes ventajas en los componentes estructurales en diseños de ingeniería [56].

Una de las materias primas cerámicas más prometedoras para trabajar en aplicaciones estructurales a altas temperaturas es la alúmina. Su buen comportamiento mecánico tanto a temperatura ambiente como a elevadas temperaturas, su resistencia a la oxidación, su bajo coeficiente de dilatación, su estabilidad química y su baja densidad la hace ser muy competitiva frente a los metales refractarios [2]. Sin embargo, la aplicación de la Al_2O_3 en partes ingenieriles está limitada por su fragilidad, al igual que en la mayoría de los cerámicos.

Se ha probado que la fragilidad de los cerámicos de Al_2O_3 puede ser reducida mediante la incorporación de un metal dúctil [3-6]. Las ventajas de la adición de una segunda fase fueron reportadas en varios aspectos, principalmente, la reducción del tamaño de grano de la matriz o la mejora en el comportamiento a la fractura [7, 8]. Recientemente, más y más evidencia subraya que las propiedades mecánicas de un cerámico pueden ser significativamente incrementadas con la adición de inclusiones metálicas nanométricas [9, 10, 11].

Por otro lado, durante el maquinado, muchas grietas superficiales pueden ser inducidas en el componente cerámico. Generalmente, al tratar térmicamente un material cerámico que contenga grietas puede resultar en la recuperación completa o parcial, de su resistencia comparada con la del mismo material sin grietas. La recuperación puede ser causada por 3

razones: (a) por el relajamiento de los esfuerzos de tensión residuales, (b) por re-sinterización de defectos y (c) por eliminación de grietas [34, 56, 64-66]. Sin embargo, aunque el efecto de eliminación de grietas ha sido estudiado por muchos años, aún no existe un consenso general o identificación del mecanismo de operación de eliminación de grietas. Ha sido sugerido que la eliminación ocurre cuando las superficies de las grietas son llenadas y enlazadas mediante la fase vítrea ya sea por oxidación de las superficies de la grieta o por transporte de la fase vítrea existente [64-66].

Si el mecanismo de eliminación de grietas es usado en componentes estructurales de uso ingenieril, se pueden anticipar grandes beneficios en el mejoramiento de la confiabilidad así como en la disminución de los costos de maquinado y pulido de los elementos cerámicos.

El presente trabajo consiste en la preparación y evaluación del efecto de eliminar grietas de los compuestos de alúmina reforzada con partículas de níquel bajo diferentes condiciones de temperatura y tiempo, con la finalidad de determinar las condiciones óptimas y establecer un mecanismo de eliminación de grietas para este compuesto.

Capítulo II

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIALES DE INICIO

2.1.1 α -alúmina

La alúmina (Al_2O_3) es una de las materias primas cerámicas más prometedoras para trabajar en aplicaciones estructurales a altas temperaturas. Su buen comportamiento mecánico tanto a temperatura ambiente como a elevadas temperaturas, su resistencia a la oxidación, su bajo coeficiente de dilatación, su estabilidad química y su baja densidad la hace ser muy competitiva frente a los metales refractarios [2]. Sin embargo, la aplicación de la Al_2O_3 como partes ingenieriles está limitada por su fragilidad.

El óxido de aluminio, es comúnmente referido como alúmina, posee un fuerte enlace iónico inter-atómico lo que le proporciona las características mecánicas deseadas. Puede presentarse en varias fases cristalinas, las cuales, a elevada temperatura, se transforman en la fase más estable, es decir α -alúmina. Esta es la fase de mayor importancia para aplicaciones estructurales. La fase α -alúmina es la más resistente y rígida de los óxidos cerámicos. Su alta dureza, excelentes propiedades dieléctricas, refractariedad y buenas propiedades térmicas la convierten en un material aceptable para un amplio rango de aplicaciones (ver [tabla 2.1](#)).

La composición del cuerpo cerámico puede modificarse para incrementar algunas características deseables en el material. Un ejemplo puede ser la adición de óxido de cromo u óxido de manganeso para mejorar la dureza o cambiar el color. Además, para mejorar la

tenacidad a la fractura se pueden hacer algunas otras adiciones, como es el caso del níquel (Ni).

Entre sus características deseables, la alúmina (Al_2O_3) comparte con otros materiales cerámicos avanzados la capacidad de ser térmicamente estable y retener su resistencia a elevada temperatura. Estas características son frecuentemente citadas como las características más importantes de un cerámico estructural.

Tabla 2.1 Propiedades de importancia ingenieril de la alúmina 99.5% pura [1]

PROPIEDAD	SI/MÉTRICO
Densidad	3.9 g/cm ³
Impenetrabilidad	Impermeable a los gases
Resistencia a la flexión	379 MPa
Módulo elástico	380 GPa
Resistencia la compresión	2600 MPa
Dureza vickers	1500-1650 kgf/mm ²
Tenacidad, K_{Ic}	3 - 5 MPa•m ^{1/2}
Temperatura de ebullición	~3000°C
Temperatura de fusión	2054°C
Temperatura máxima de servicio	1750°C
Conductividad térmica	35 W/m°K
Coefficiente de expansión térmica	8.410x10 ⁻⁶ /°C

En la manufactura de ladrillos refractarios, ya sea para hornos en siderurgia o para hornos de tratamiento térmico (fig. 2.1 (a)), son usadas grandes toneladas de alúmina. También se usa mezclándola con otros materiales tales como hojuelas de grafito donde se prevén muy elevadas temperaturas, atmósferas y en aplicaciones severas, tales como orificios de vaciado y válvulas de puertas corredizas a alta temperatura.

Además, los tubos cerámicos de alúmina han sido ampliamente usados como tubos impermeables a los gases o como cámaras de reacción de los hornos (fig. 2.1 (b) y (c)), para proporcionar diversos tipos de atmósferas protectoras o alto vacío a elevada temperatura ya sea para eliminar impurezas o contaminantes así como también para proporcionar una excelente estabilidad durante condiciones reductoras, inertes y alto vacío a temperaturas arriba de 1800°C.

El láser puede proporcionar tratamientos térmicos localizados tales como endurecimiento de superficies exteriores de automóviles. Un proceso de gas láser incluye las etapas de contener el gas en una estructura, formar un área de descarga del gas con un soporte aislado de un par de electrodos en la estructura que contiene el gas y sellar la mezcla de gases en la estructura que contiene el gas, esta estructura puede estar hecha de alúmina. Mediante el uso de materiales cerámicos, tales como la alúmina, en las zonas más calientes del láser, se pueden alcanzar temperaturas significativamente altas (fig. 2.1 (d)).

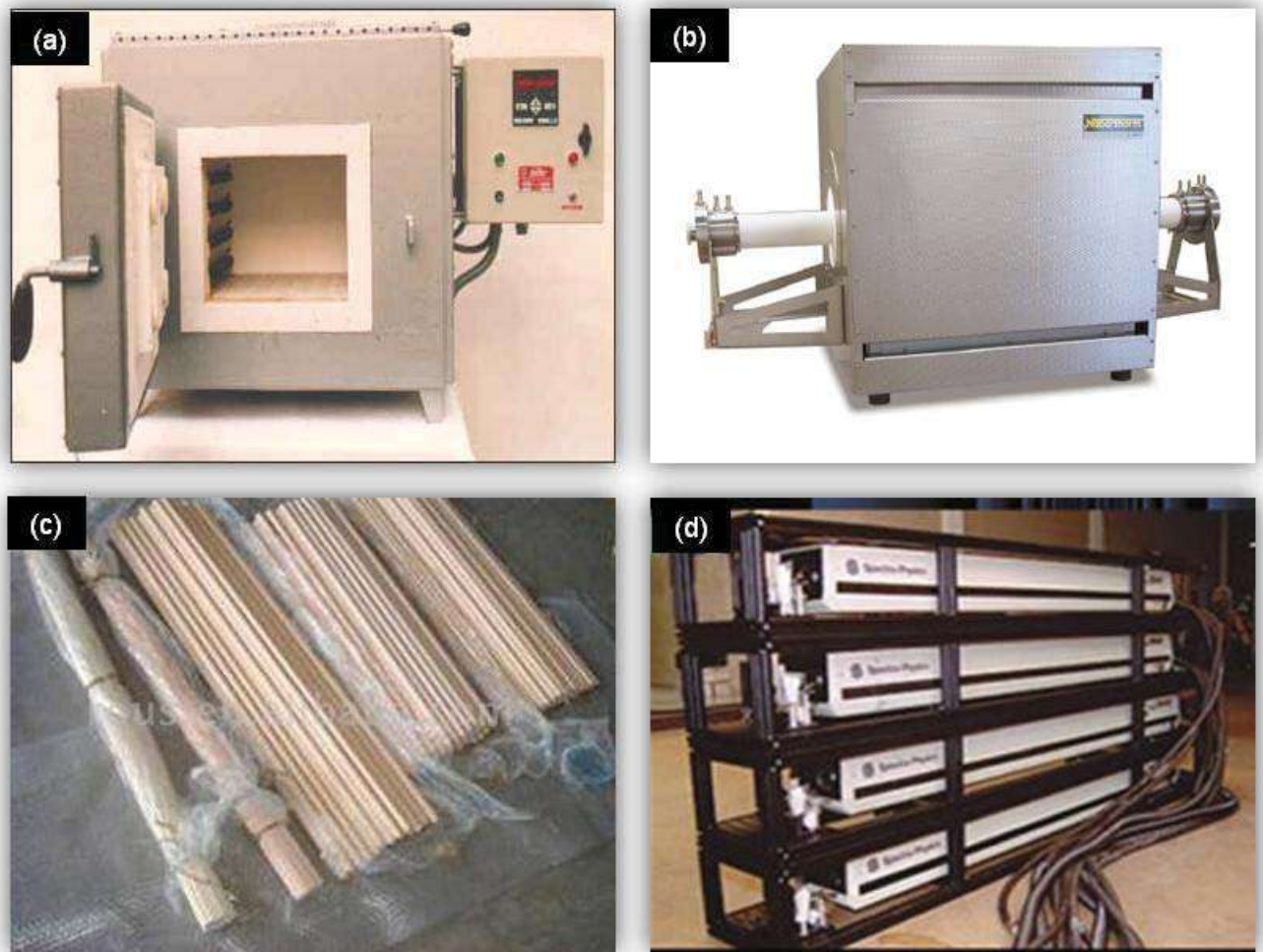


Figura 2.1 Algunas aplicaciones de la alúmina (a) caja del horno, (b) tubos de hornos, (c) tubos impermeables a los gases y (d) tubo de alúmina para láser [1].

Sin embargo, la impenetrabilidad de los cerámicos de alúmina y sus aplicaciones puede verse afectada por la presencia de grietas superficiales producidas por choque térmico, manufactura, etc.

Algunas otras aplicaciones en específico de la alúmina incluyen:

1. **Elevada temperatura y ambientes corrosivos.** Su elevada energía libre de formación hace a la alúmina químicamente estable y refractaria, y, por lo tanto, encuentra aplicación en contenedores de ambientes agresivos y elevadas temperaturas.
2. **Resistencia al desgaste y a la corrosión.** La gran dureza de la alúmina proporciona resistencia al desgaste y a la abrasión, y por lo tanto es usada en diversas aplicaciones tales como revestimientos resistentes al desgaste para tubos y contenedores, bombas y sellos de llaves, roscas, etc.
3. **Biomedicina.** Alúmina de ultra alta pureza también es usada para implantes ortopédicos particularmente en cirugías de cadera.
4. **Herramientas de corte para metales.** La elevada dureza en caliente de la alúmina ha conducido a aplicaciones como puntas de corte para metales (incluso en este caso materiales compuestos con matriz de alúmina con mejores propiedades son más comúnmente usados) y como abrasivos.
5. **Medios de molienda.** La alúmina es usada como medio de molienda en un amplio rango de procesos de reducción de tamaños de partícula.
6. **Aislante eléctrico.** La alúmina es un excelente aislante eléctrico debido a su elevada resistividad y resistencia dieléctrica, esto la hace un buen candidato para aplicaciones electrónicas como sustratos y conectores, y como aislantes para bujías de autos.
7. **Componentes de microondas.** Su elevada constante del par dieléctrico con baja pérdida dieléctrica particularmente a altas frecuencias la hacen aplicable en un gran número de microondas, incluyendo ventanas para aparatos de alta energía.

Algunas otras aplicaciones están listadas en la [tabla 2.2](#).

Tabla 2.2 Algunas aplicaciones de cerámicos de alúmina.

APLICACIONES
Tubos de gas para láser
Cojinetes de desgaste
Medios de molienda
Partes instrumentales para máquinas de prueba de propiedades térmicas
Anillos para sellar
Sensores termométricos
Chalecos antibalas
Sustratos electrónicos
Revestimientos de tubos de hornos
Aislantes de alto voltaje
Aislantes eléctricos de alta temperatura.

2.1.2 Níquel

El níquel es un metal duro, maleable, dúctil, lustroso con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC). Sus propiedades magnéticas y actividad química son similares a las del hierro y el cobalto. Es un buen conductor del calor y electricidad. Forma compuestos bivalentes, aunque asume otras valencias. Forma un gran número de compuestos complejos. La mayoría de los compuestos de níquel son azules o verdes

El níquel se disuelve en ácidos diluidos, pero como el hierro, se vuelve pasivo cuando se trata con ácido nítrico. Cuando es finamente molido el níquel adsorbe hidrógeno. El mayor uso del níquel es en la preparación de aleaciones.

El mayor atributo que el níquel proporciona a sus aleaciones es *resistencia, ductilidad y resistencia a la corrosión y al calor* (ver [tabla 2.3](#)). Es usado en monedas, latón, aparatos químicos, y ciertas aleaciones como en el caso de la plata alemana debido a su estabilidad y resistencia a la oxidación. El níquel es usado en muchas aplicaciones industriales y productos consumibles, incluyendo acero inoxidable, magnetos, monedas y aleaciones especiales.

Tabla 2.3 Algunas propiedades del níquel [106]

PROPIEDAD	VALOR
Módulo elástico	480 MPa
Dureza vickers	202 kgf/mm ²
Elongación (%)	47
Densidad	8.89 g/cm ³
Temperatura de ebullición	2732°C
Temperatura de fusión	1453°C
Coeficiente de expansión térmica (20-100°C)	13.3x10 ⁻⁶ m/m.°C
Conductividad térmica	70 W/m.°C
Resistividad eléctrica	0.096x10 ⁻⁶ ohm.m

2.2 MATERIALES COMPUESTOS BASE ALÚMINA CON DISPERSIÓN DE NÍQUEL

Las aplicaciones de los materiales cerámicos como componentes estructurales están restringidas debido a su bajo desempeño mecánico. Por lo tanto, es necesario que los materiales cerámicos mejoren su resistencia y su tenacidad a la fractura, especialmente esta última, debido al creciente interés en aplicaciones industriales. Para mejorar la fragilidad inherente de los materiales cerámicos es necesario desarrollar un nuevo concepto para el diseño del material.

Varios investigadores han probado que la fragilidad de los cerámicos de Al₂O₃ puede ser reducida por la incorporación de un metal dúctil [3-6]. Las ventajas de la adición de una segunda fase fueron reportadas en varios aspectos, principalmente, la reducción del tamaño de grano de la matriz o la mejora en el comportamiento a la fractura [7, 8]. Se ha demostrado que las propiedades mecánicas de un cerámico pueden ser incrementadas con la adición de inclusiones metálicas nanométricas [9, 10, 11]. No obstante, modelos del reforzamiento muestran la importancia de la homogeneidad y tamaño fino de la inclusión metálica [12]. Por lo tanto, se han realizado varios esfuerzos para establecer el proceso de fabricación óptimo y obtener la microestructura deseada [5, 13-15]. Las técnicas tradicionales que involucran mezclados mecánicos de la Al₂O₃ y de los polvos metálicos seguidos por un prensado en caliente hacen difícil el control de la microestructura del compuesto metal/Al₂O₃. Aunque una mayor homogeneidad puede obtenerse por la ruta sol-gel [16-18], el alto costo de algunos reactivos y la dificultad para controlar la etapa de

secado del gel son desventajas para este método. La preparación de un compuesto por metalurgia de polvos es particularmente recomendado para fabricar compuestos metal/cerámico con microestructura controlada, ya que proporciona una dispersión fina y homogénea [19, 20].

Desde 1991, los nanocompuestos cerámicos, concepto introducido por Niihara y col [21], se han ido introduciendo paulatinamente para mejorar el comportamiento estructural y funcional de los materiales cerámicos, ellos propusieron el concepto de un material nanocompuesto con el cual lograron mejorar considerablemente la resistencia e incrementar la tenacidad a la fractura del material, basándose principalmente en los resultados obtenidos de los sistemas SiC/Al₂O₃ y SiC/Si₃N₄. La microestructura de los nanocompuestos se basa en la dispersión de una segunda fase de nanopartículas dentro de los granos de la matriz (nano estructura tipo intra) o en los límites de grano (nano estructura tipo inter) [22]. La segunda fase de refuerzo puede ser un cerámico o una fase metálica de tamaño nano o sub-micrométrico. La presencia de la segunda fase como una inclusión evita la propagación de las grietas y por lo tanto, incrementa la tenacidad del cerámico. Además, impide la aglomeración de los granos de la matriz, de este modo, la resistencia del material incrementa debido al refinamiento de la microestructura [23].

Muchas investigaciones se han enfocado en el desarrollo de estos materiales metal/cerámico nanocompuestos debido a que estos materiales ofrecen propiedades mecánicas y multifuncionales sobresalientes [24]. Investigaciones recientes han llevado al desarrollo de nanocompuestos metal/cerámico tales como los sistemas tungsteno/alúmina (W/Al₂O₃), molibdeno/ alúmina (Mo/Al₂O₃), y molibdeno/zirconia (Mo/ZrO₂). Los compuestos mencionados anteriormente fueron fabricados por prensado en caliente de mezclas de polvo fino del cerámico y del metal o por la reducción y prensado en caliente de polvos Al₂O₃ y un óxido metálico. Las propiedades mecánicas de los compuestos fueron mejoradas por la adición de partículas metálicas de tamaños nanométricos dispersados en la matriz cerámica [25].

Entre las muchas fases usadas para reforzar los materiales cerámicos estructurales, las partículas de níquel han recibido gran atención. Los nanocompuestos de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ son uno de los sistemas más exitosos que presentan propiedades mecánicas únicas y un peculiar comportamiento magnético (el cual no será discutido en este trabajo) [21, 23, 26]. Debido a que la microestructura de este compuesto depende en gran parte de su método de preparación, se han intentado muchas técnicas nuevas [13, 25-29] para lograr el proceso de fabricación óptimo y la microestructura deseada [16-19, 30-32]. Así mismo, los fenómenos termodinámicos, tales como el diagrama de equilibrio y los problemas interfaciales, han sido estudiados, mientras que varios trabajos se han concentrado en la posibilidad de mejorar las propiedades mecánicas modificando la microestructura. Particularmente, se ha reportado que la tenacidad se incrementa con la incorporación de partículas de níquel [3, 13, 17]. En sí, la dispersión de un metal suave en un cerámico tiene un efecto negativo sobre la resistencia del compuesto, sin embargo, Tuan y col [5] demostraron el fortalecimiento de la Al_2O_3 debido al refinamiento microestructural por la dispersión de partículas finas de níquel ($\sim 0.5 \mu\text{m}$) en la matriz. Estos resultados sugieren que se puede lograr el incremento en la resistencia del sistema nanocompuesto $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Los sistemas $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ofrecen también, buenas propiedades mecánicas y multifuncionales, por lo que se han intentado muchas técnicas nuevas para lograr el proceso de fabricación óptimo y la microestructura deseada de estos compuestos a continuación se citan algunas de ellas.

2.2.1 Métodos de obtención de los compuestos $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y sus propiedades

2.2.1.1 Por reducción y prensado en caliente

En 1997, T. Sekino y col. [25] siguieron el novedoso concepto de los materiales nanocompuestos base cerámico para aplicaciones estructurales. Usaron dos procesos de fabricación diferentes para obtener la mezcla de polvos para compuestos. El primero, una técnica convencional de mezclado de polvos (proceso A), usando $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de alta pureza y NiO con contenidos de níquel de 5, 10, 15 y 20% en volumen en los compuestos de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. En el segundo método (proceso B) se empleo nitrato de níquel de alta pureza ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

como material precursor del níquel y polvos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mezclados en solución de etanol. Las mezclas ya secas fueron calcinadas a 450°C por 2 h en aire para obtener polvos de $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Para la sinterización [9, 33], los polvos obtenidos fueron colocados en un dado de grafito rectangular y calentados a 700°C en un flujo de gas hidrógeno para que el NiO en los polvos se redujera a níquel metálico. La sinterización se logró por prensado en caliente a 1450°C por 1 h en atmósfera de gas argón. No encontraron ninguna evidencia de la fusión de níquel durante la sinterización.

El fenómeno clave para el proceso de fabricación fue la reducción del NiO a níquel metálico. La presión parcial de oxígeno en equilibrio (p_{O_2}) para la coexistencia de níquel y NiO dentro del rango de temperatura de 627°C - 1127°C puede ser calculada conforme a la fórmula propuesta por Elrefaie y Smeltzer [34]

$$p_{\text{O}_2}(\text{atm}) = \exp\left(\frac{-56330 \pm 130}{T} + 20.42\right) \quad (2.1)$$

donde T es la temperatura (K).

Por lo tanto, NiO es reducido cuando la presión parcial de oxígeno es más baja que el valor de p_{O_2} estimado por la ecuación (2.1), por ejemplo, $p_{\text{O}_2} \approx 5.4 \times 10^{-12}$ Pa (5.3×10^{-17} atm) a 700°C . Sin embargo, consideraciones termodinámicas revelaron que una mezcla de dos fases, Al_2O_3 y níquel, también puede ser formada en el caso del sistema ternario Al-Ni-O [18, 34, 35]. Considerando las condiciones de equilibrio entre el níquel, la espinela níquel aluminato (NiAl_2O_4) y Al_2O_3 , el límite de estabilidad para la formación de la espinela es expresado por la siguiente ecuación [34]:

$$p_{\text{O}_2}(\text{atm}) = \exp\left(\frac{-58240 \pm 480}{T} + 17.94\right) \quad (2.2)$$

De acuerdo a la relación anterior, el valor de p_{O_2} necesario para la formación de la espinela a 700°C es $\sim 6.4 \times 10^{-14}$ Pa (6.3×10^{-19} atm), el cual es más bajo que el límite de estabilidad para el sistema níquel- NiO .

Como T. Sekino y col esperaban, se logró la reducción completa del NiO a níquel metálico en la mezcla de polvos de NiO/ α -Al₂O₃ por tratamiento térmico a 700°C con gas hidrógeno.

La dispersión del níquel en el compuesto sinterizado preparado por el proceso B es muy fina (<400 nm), y la distribución en tamaños es menos extensa, en comparación con el preparado con el proceso A. En el compuesto fabricado por el proceso A, partículas finas de níquel están dispersas dentro de los granos de Al₂O₃ y en los límites de grano. Las pequeñas partículas de níquel que existían en los puntos triples en una etapa temprana de la sinterización quedaron atrapadas en los granos durante el crecimiento de grano de la matriz [36, 37]. Para el espécimen fabricado por el proceso B, las partículas de níquel están principalmente localizadas en los límites de grano y en los puntos triples.

El tamaño de grano promedio de la matriz en el espécimen que fue preparado usando Ni(NO₃)₂ · nH₂O es fino (0.64 μ m) comparado con el compuesto obtenido por el proceso A (~ 1 μ m) y de la Al₂O₃ monolítica (1.2 μ m) como se puede apreciar en la [fig. 2.2](#). Los granos finos observados en el compuesto preparado por el proceso B se deben a que la distribución homogénea de partículas finas de níquel restringió el crecimiento de grano de la matriz.

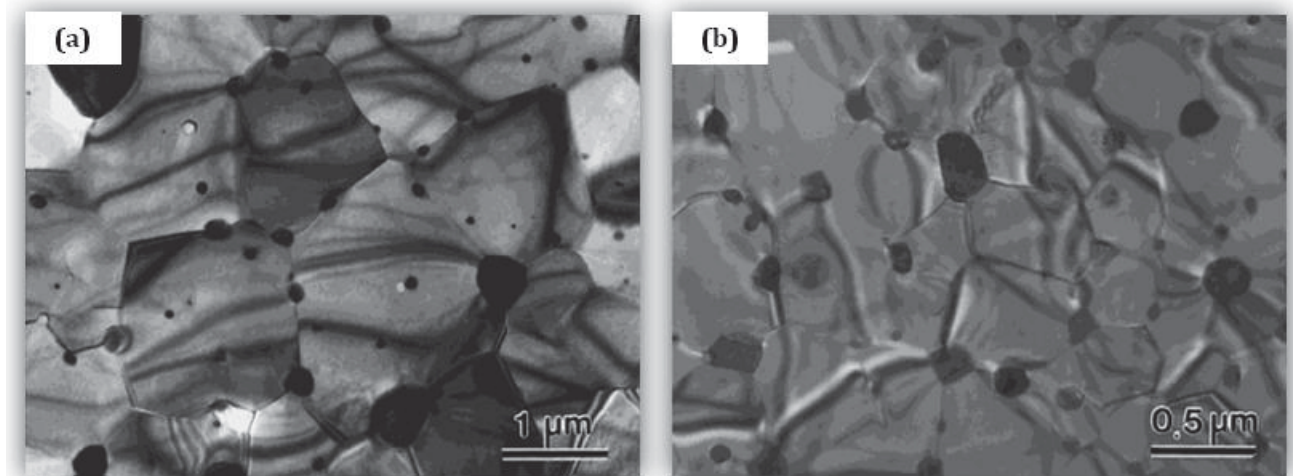


Figura 2.2 Micrografías de MET de la estructura típica de los compuestos 5% Ni/Al₂O₃ obtenidos por la técnica de reducción y prensado en caliente usando una mezcla de polvos de NiO/Al₂O₃ (a) proceso A y (b) proceso B. Condiciones de sinterización para ambos procesos 1450°C y 30 MPa por 1 h [25].

La resistencia a la fractura de la Al₂O₃ se incrementa por la incorporación de níquel disperso, a pesar de su suavidad. Para el compuesto preparado por el método B, la resistencia a la

fractura se mejoró, arriba de los 1090 MPa, mediante la dispersión de solo el 5% vol. de níquel. Este valor es más alto que el de la Al_2O_3 monolítica.

La mayoría de los reportes previos sobre los sistemas níquel/ Al_2O_3 admiten que la plasticidad del níquel contribuye al incremento de la tenacidad de la Al_2O_3 [3, 5, 31]. Los esfuerzos inducidos por las microgrietas son considerados otro mecanismo posible para el fortalecimiento de los cerámicos con partículas dispersas [38, 39].

Observaciones por TEM sugieren que el enlace entre Al_2O_3 y las partículas dispersas de níquel no es muy fuerte, debido a que las grietas inducidas por la indentación pasaron a través de la interface Ni/ Al_2O_3 (fig 2.3). Como es sabido, el coeficiente de expansión térmica del Ni es más grande que el de la Al_2O_3 , cuando el compuesto se enfría desde la temperatura de sinterización; el encogimiento de los granos de Ni es mayor que los de la Al_2O_3 . Por lo que, donde sea que se localicen los granos de Ni, habrá poros en la interface Ni/ Al_2O_3 , entonces la fuerza de enlace en la interface se vuelve débil. Una interface débil es menos capaz de transferir los esfuerzos externos a la dispersión de níquel.

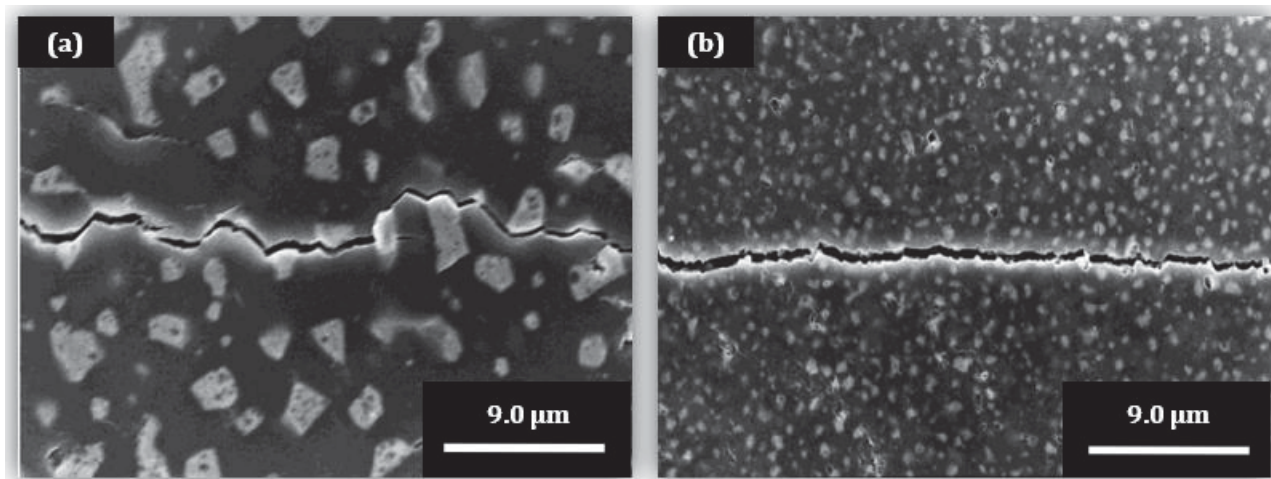


Figura 2.3 Micrografías de MEB mostrando la propagación de la grieta sobre la superficie de los compuestos 15%Ni/ Al_2O_3 preparados usando (a) NiO y (b) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ como materiales inicial. Las grietas fueron introducidas por indentación Vickers con una carga de 49 N [25].

2.2.1.2 Por infiltración de una preforma cerámica

El trabajo desarrollado por M. Lieberthal y col. [27] se enfoca en la infiltración de una preforma cerámica de alúmina con soluciones de sales metálicas. Las partículas metálicas se producen directamente de las sales metálicas durante la sinterización, esto

evita el mezclado, molienda o consolidación en dos fases, y la necesidad de polvos finos de óxidos de otras técnicas. De acuerdo con la región rica en Al de la isoterma del diagrama de fase ternario de Ni-Al-O₂ a 1390°C [35] (fig. 2.4), la presión parcial de oxígeno (p_{O_2}) determinará si el producto final es Ni+Al₂O₃ o NiAl₂O₄+ Al₂O₃. La presión parcial de oxígeno (p_{O_2}) necesaria para la formación de la espinela, NiAl₂O₄, a 1390°C puede ser calculada a partir de la ecuación 2.2.

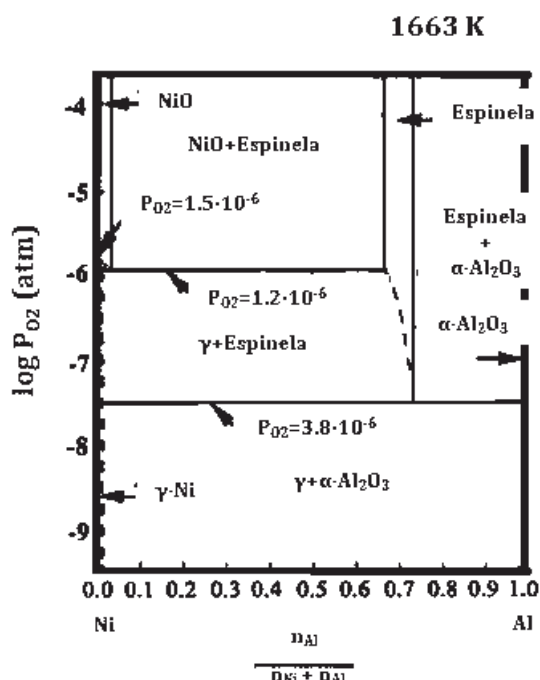


Figura 2.4 Isotherma del diagrama de fase ternario Ni/Al/O₂ a 1390°C, tomado de Trumble and Ruhle [35].

Durante el calentamiento en la fase de reducción, el nitrato de níquel líquido pudo reducirse directamente a níquel sólido. Sin embargo, la temperatura de evaporación del nitrato de níquel es 137°C y el proceso de reducción se llevó a cabo a 900°C la cual es una temperatura más alta a la cual el nitrato se reduce a su forma de níquel (~400°C), por lo tanto, la reducción debió ocurrir cuando el nitrato estaba en fase gaseosa. Si este es el caso, las partículas de níquel formadas son depositadas sobre los poros superficiales de la alúmina en un proceso de depositación química de vapor y su tamaño estará limitado por el proceso característico de nucleación y crecimiento de la depositación de la fase vapor.

Las partículas de NiAl₂O₄ son formadas por la reacción del Ni (durante la sinterización a alta presión parcial de oxígeno) con el Al de la Al₂O₃, y el oxígeno de la Al₂O₃ o de la fase gaseosa de acuerdo con:



Se puede asumir que cada partícula de Ni reacciona para formar una partícula de espinela NiAl_2O_4 (fig. 2.5).

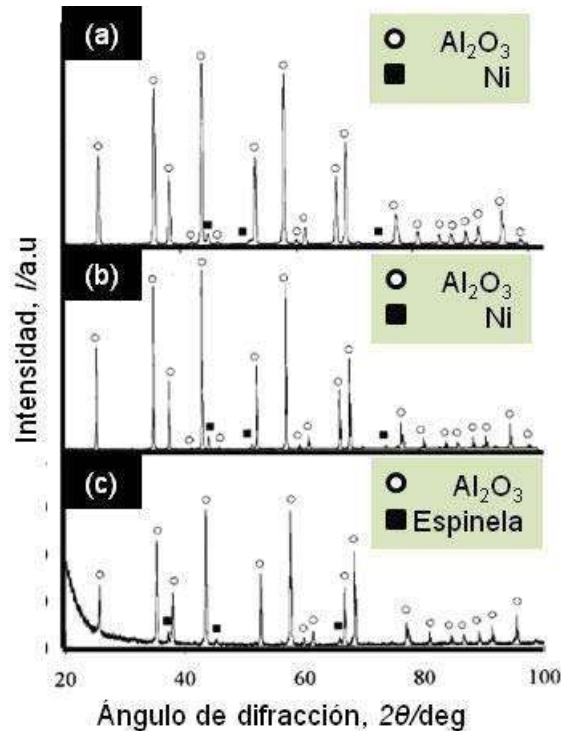


Figura 2.5 Patrones de difracción de rayos X de (a) níquel en alúmina después de la reducción, (b) níquel reforzando alúmina después de la sinterización, (c) Espinela reforzando alúmina después de la sinterización [27].

La resistencia a la fractura de la alúmina reforzada con Ni y la alúmina reforzada con espinela comparada con la alúmina monolítica muestran un incremento claro. Existe un gran número de explicaciones para este efecto. De la distribución estadística del tamaño de grano de la alúmina, no hay un cambio significativo en el tamaño de grano de la alúmina monolítica comparada con el material reforzado. Por lo tanto, el refinamiento en el tamaño de grano de la matriz no es factor significativo en el cambio en la resistencia a la fractura.

El incremento en la resistencia fue justificada por M. Lieberthal en base a la diferencia entre coeficientes de expansión térmica entre la alúmina ($\alpha_{\text{alúmina}} = 8 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$) y el níquel ($\alpha_{\text{níquel}} = 13.3 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$) y entre la alúmina y la espinela ($\alpha_{\text{espinela}} = 8.41 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$). Esta diferencia crea un campo de esfuerzo en las partículas y en sus alrededores que pueden causar fortalecimiento de los nanocompuestos. Cuando el nanocompuesto es enfriado desde la

temperatura de sinterización, las partículas de la segunda fase, que tienen un coeficiente de expansión térmica más grande que la matriz, se encogen más que los granos de alúmina. Esto resulta en un esfuerzo de tensión hidrostático en las partículas y un esfuerzo de compresión tangencial y tensión radial en los granos de la matriz de alúmina.

El esfuerzo de compresión tangencial alrededor de las partículas localizadas en los límites de grano ejerce una fuerza de cierre sobre las grietas que avanzan a lo largo de los límites de grano. Esta fuerza puede disminuir la velocidad de propagación de las grietas, o desvía las grietas a un campo de esfuerzo de tensión el cual existe dentro de los granos de alúmina adyacentes. La grieta con una velocidad más lenta debería llegar a la partícula por sí misma, podría evitar la partícula después de avanzar a través de su perímetro (la interface) o atravesar a la partícula causando una deformación plástica (fig. 2.6).

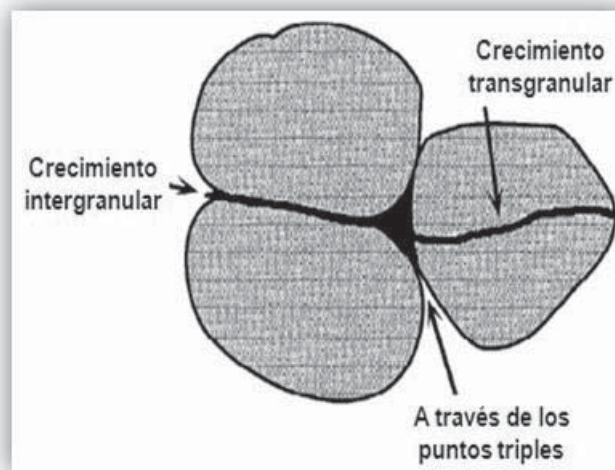


Figura 2.6 Principales trayectorias de la grieta [66].

Algo de deformación plástica es propio de las partículas de níquel. Sin embargo, no se espera que ocurra este vínculo para las muestras reforzadas con espinela debido a la plasticidad limitada del NiAl_2O_4 . La grieta puede partir la partícula de espinela, o al igual que con el metal, moverse a lo largo del perímetro. Todo lo anterior son procesos de disipación de energía los cuales deberían incrementar la resistencia a la fractura del compuesto. El aumento de la resistencia se logra con adiciones del ~2% en peso de níquel o espinela y es atribuido al fortalecimiento del límite de grano y la desviación de grietas, más que al refinamiento de la microestructura de la matriz.

2.2.1.3 *Por recubrimientos de partículas cerámicas*

En años recientes, los procesos de recubrimiento de las partículas cerámicas han sido investigados para la producción de cerámicos homogéneos. El recubrimiento no solo mejora la densidad en verde y la actividad durante el sinterizado [40], sino que también mejora la uniformidad de las diferentes fases y las propiedades mecánicas del cuerpo sinterizado [5]. El trabajo de Guo-jun Li y col. [29] se enfoca en la fabricación de compuestos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ a partir de la mezcla de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ obtenida por revestimiento y mediante la reducción con hidrógeno, seguida de la sinterización por prensada en caliente [25].

Estos compuestos, 4% vol. $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, se fabricaron a partir de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Al_2O_3 y 0.5% en peso (equivalente al peso de Al_2O_3) de ácido poliacrílico como dispersante. La mezcla sólida se calcina en aire a 550°C por 2 h [41], para posteriormente ser reducida a 700°C por 4 h en hidrógeno [25]. Los polvos obtenidos se sinterizaron a $1300\text{-}1500^\circ\text{C}$ por 1 h en argón con una presión aplicada de 20 MPa.

Los granos de níquel, al igual que en los casos anteriores se localizan en los puntos triples y están dispersados homogéneamente en la matriz de alúmina. Con el incremento del contenido de níquel el modo de fractura del compuesto $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ cambia de un modelo intergranular a transgranular debido al esfuerzo térmico (fig. 2.7)

En comparación con la Al_2O_3 monolítica, la adición de Ni nanométrico reduce la temperatura de sinterización, disminuye el tamaño de grano de la matriz de Al_2O_3 , y muestra un marcado incremento en las propiedades mecánicas.

El incremento en la resistencia es debido al refinamiento de la microestructura. El aumento en la tenacidad se atribuye a la desviación de la grieta o puenteo de la grieta. Cuando el contenido de níquel es alto la reducción en la resistencia del compuesto resulta de su baja densidad [42].

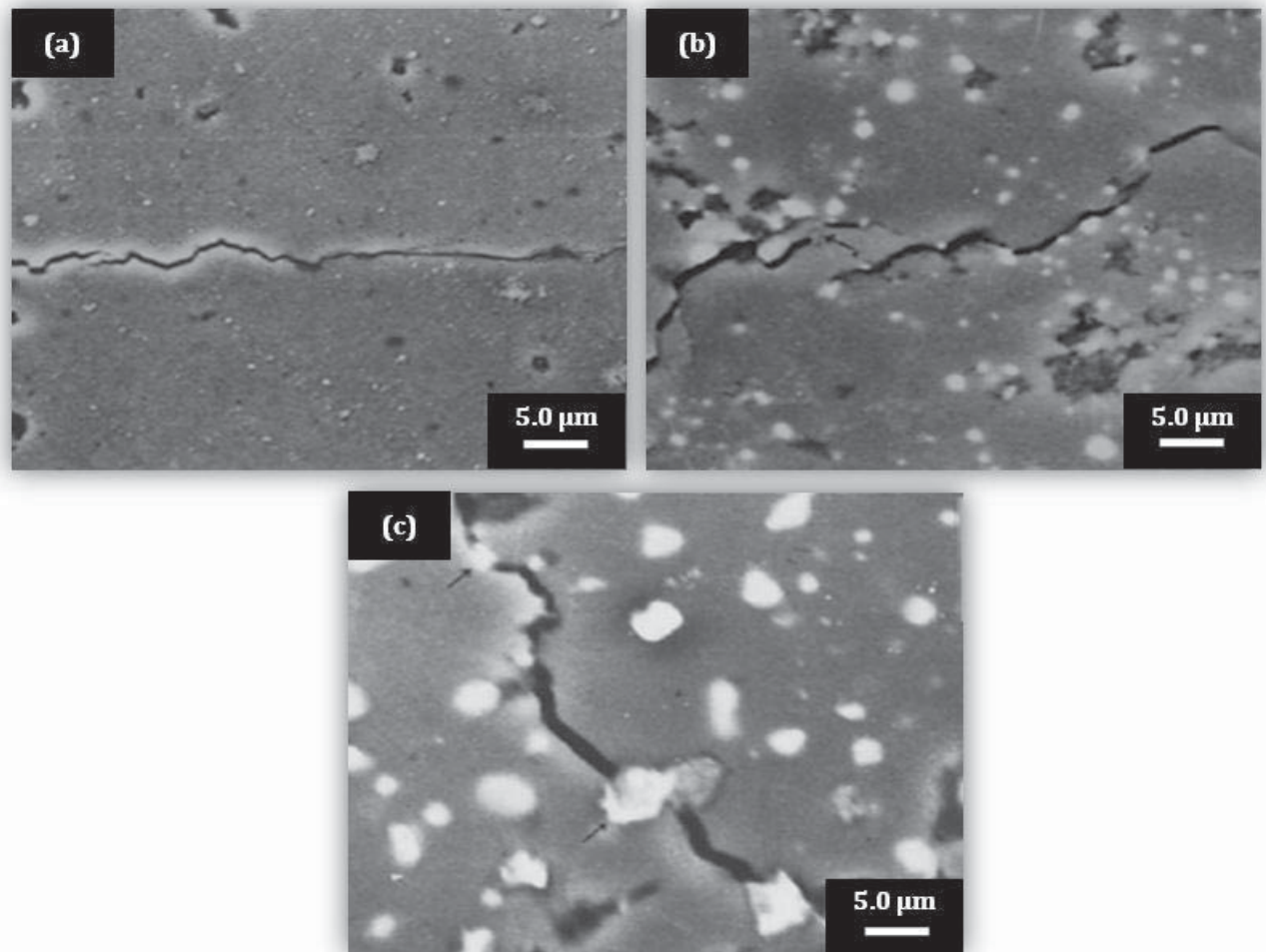


Figura 2.7 Micrografías de MEB mostrando la propagación de la grieta en la superficie de (a) Al_2O_3 , (b) 4%Ni/ Al_2O_3 , (c) 8.5%Ni/ Al_2O_3 [29].

2.2.1.4 Por método químico

La preparación de nanocompuestos de Ni/ Al_2O_3 por método químico y prensado en caliente usando $\text{Al}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y NiO como materiales de inicio [43] ha demostrado que después de la sinterización a 1450°C los compuestos pueden alcanzar >98% de la densidad teórica después del prensado en caliente. Los granos de Ni se encuentran localizados en los sitios intergranulares así como dentro de los granos de Al_2O_3 . Pero la mayoría de estos se localizan en los puntos triples y los límites de grano $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ homogéneamente dispersos. La resistencia a la flexión y la tenacidad de los compuestos como función del contenido de Ni se muestra en la fig. 2.8. Cada punto en la fig. 2.8 representa un valor promedio de cuatro especímenes. Comparado con la Al_2O_3 monolítica, los nanocompuestos de Ni/ Al_2O_3 muestran un marcado incremento tanto en la tenacidad como en la resistencia. Con una

adición de Ni de 5% vol., la resistencia se incrementa hasta 26%. Con un 3% vol. de Ni, la tenacidad aumenta hasta un 79%. Conforme el contenido de níquel aumenta (a >10% vol.), la resistencia disminuye.

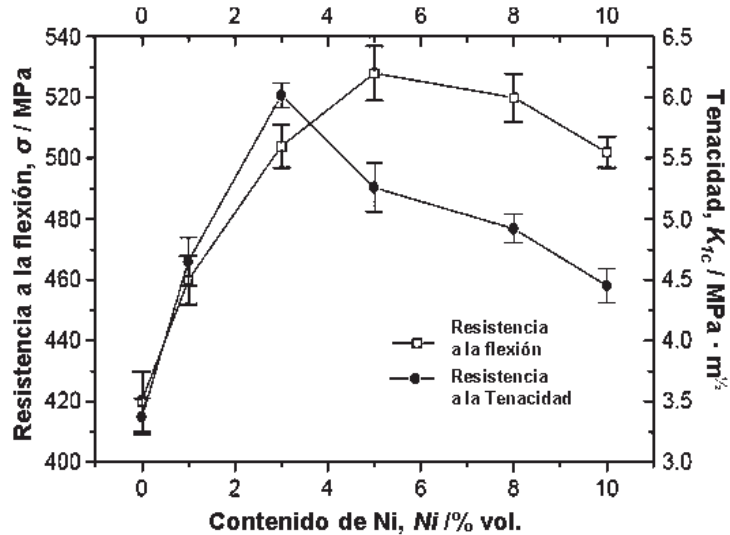


Figura 2.8 Variación de la resistencia a la flexión y tenacidad a la fractura de los compuestos Ni/Al₂O₃ como función del contenido de Ni [43]

Las micrografías de MEB de la superficie fracturada del compuesto Ni/Al₂O₃ en la [fig. 2.9](#) muestran que el compuesto tiene un tamaño de grano de la matriz fino cuando se compara con la Al₂O₃ monolítica, lo cual muestra que la introducción de las partículas de Ni impide el crecimiento de grano de la matriz de Al₂O₃.

De acuerdo con la teoría de Griffith, la resistencia a la fractura (σ_f) de un material frágil se expresa conforme a la siguiente ecuación:

$$\sigma_f = \left(\frac{1}{Y}\right) \frac{K_{1c}}{c^{1/2}} \quad (2.4)$$

donde K_{1c} es la tenacidad a la fractura (MPa·m^{1/2}),

c es un medio del ancho del defecto inicial

Y es el parámetro geométrico del defecto

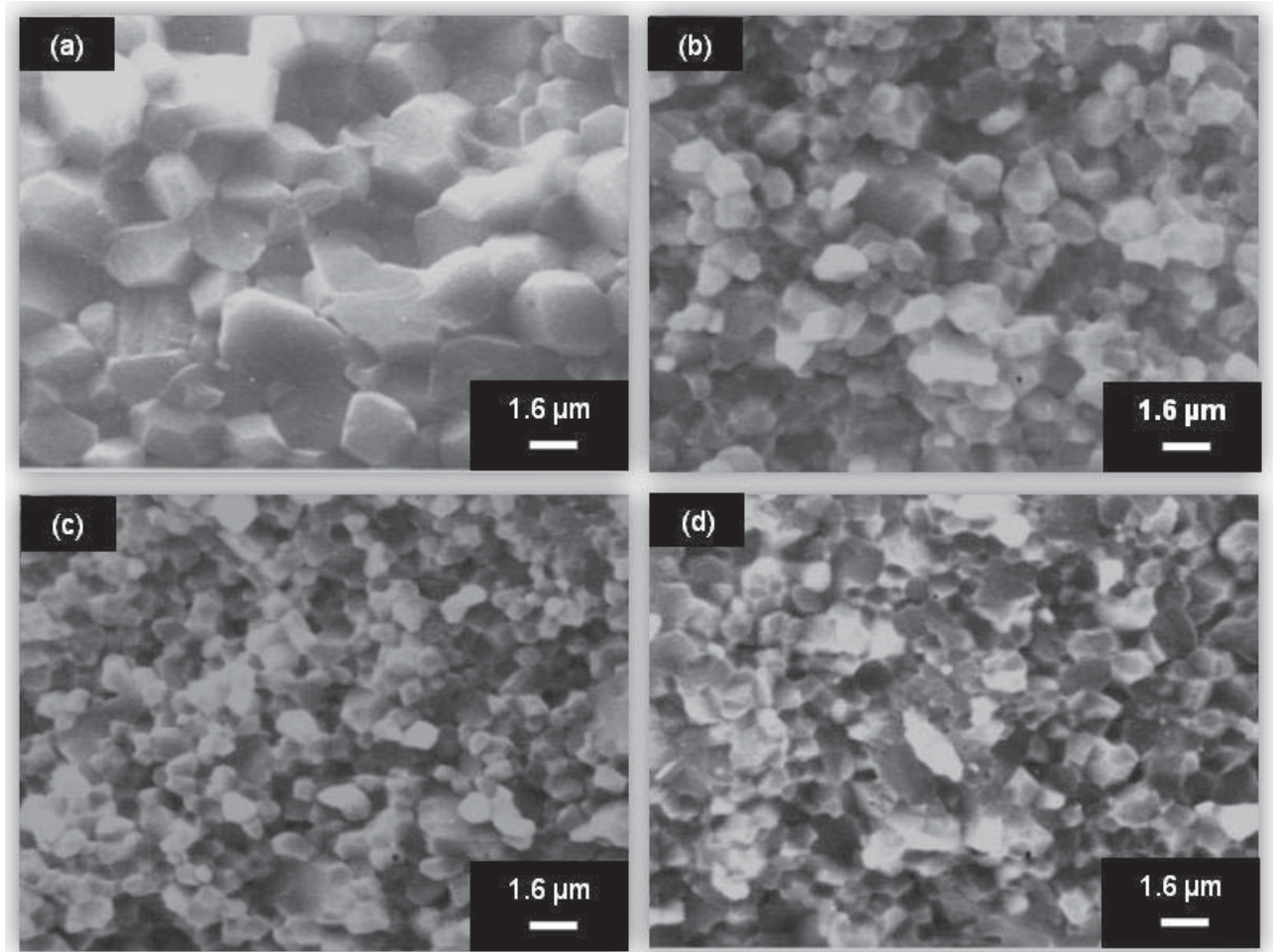


Figura 2.9 Micrografías de MEB típicas de la superficie fracturada de los compuestos Ni/Al₂O₃ (a) 0% vol. Ni, (b) 3% vol. Ni, (c) 5% vol. Ni, (d) 10% vol. Ni [43].

En general, c , es proporcional al tamaño de grano, d , en materiales policristalinos densos. Por lo tanto, la resistencia incrementa cuando el tamaño de grano es pequeño (ec. (2.4)). Por tanto, la mayor resistencia del compuesto Ni/Al₂O₃ es atribuida a la disminución en el tamaño de grano de la matriz de Al₂O₃ debido a la restricción de su crecimiento por la dispersión fina de níquel (fig. 2.10). Cuando el contenido de Ni es más alto, la disminución en la resistencia del compuesto resulta del bajo porcentaje de densificación del compuesto [44].

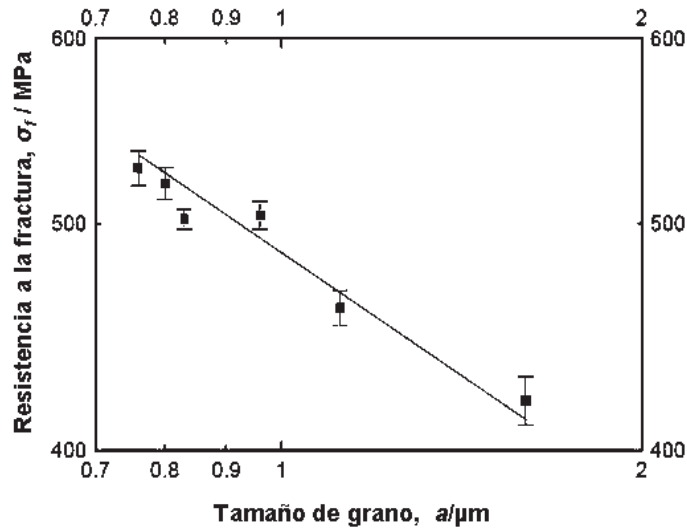


Figura 2.10 Resistencia a la fractura contra tamaño de grano para los compuestos de Ni/Al₂O₃ [43].

El método químico es relativamente más simple y barato, en comparación con otros métodos. Por lo tanto, el trabajo realizado por Guo-jun Li y col. [43] tiene un valor práctico para mejorar la tenacidad y extender el campo de aplicación de los compuestos con matriz de Al₂O₃.

2.2.1.5 Por colada de gel

K. Niihara y col. [45], fabricaron con éxito un nanocompuesto con forma compleja de Ni/Al₂O₃ que conservaba sus propiedades magnéticas multifuncionales por un proceso de colada de gel.

Los nanocompuestos de 5%vol. Ni/Al₂O₃ fueron exitosamente fabricados por sinterización sin presión. La fig. 2.11 muestra las diferentes formas complejas que es posible fabricar por este proceso. La densidad final del espécimen fue de 99.27% del valor teórico y la resistencia a la flexión en tres puntos de 586.94±50 MPa. Este valor es muy cercano a los resultados obtenidos para la Al₂O₃ pura obtenida por un método de presión convencional (605 MPa).



Figura 2.11 Nanocompuestos finales 5%vol. Ni/Al₂O₃ producidos por colada de gel (gel casting) en varios modelos de formas complejas (tuercas, cilindros, partes de engranes) [45].

La superficie fracturada de los nanocompuestos 5% vol. Ni/Al₂O₃ sinterizados presentan una matriz relativamente fina de Al₂O₃ y partículas de níquel pequeñas (fig. 2.12). Sus propiedades mecánicas y su microestructura sugieren que la dispersión de Ni nanométrico contribuye al fortalecimiento de la Al₂O₃ a través de la inhibición del crecimiento de grano y fortalecimiento del límite de grano (Al₂O₃- Al₂O₃ y/o Al₂O₃- Ni) [46]. La ventaja del proceso de colada de gel es que permite una distribución homogénea de densidades y de los granos de la matriz en formas complejas del espécimen.

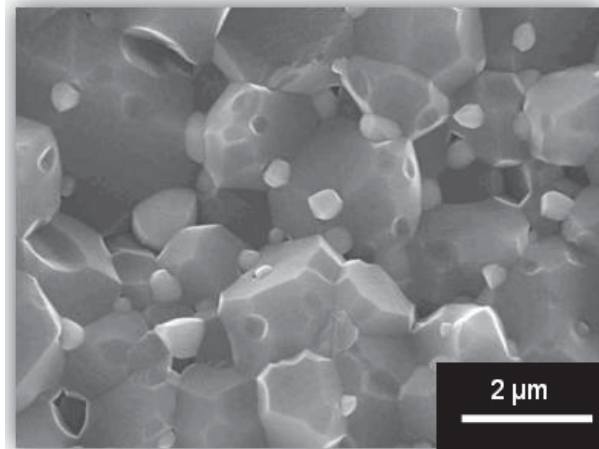


Figura 2.12 Superficie fracturada de un nanocompuestos Ni/Al₂O₃ producido por colada de gel (gel casting) [45].

2.2.1.6 Por reacción in situ y sinterizado por PECS

Otra de las técnicas empleadas para la producción de los materiales compuestos base cerámico es PECS (Pulsed Electric Current Sintering), siglas en inglés que corresponden

a la sinterización por pulsos de corriente eléctrica.

Pulsed Electric Current Sintering (PECS) es una técnica novedosa de sinterización, la cual es también conocida como Field Assisted Sintering Technique (FAST) o Spark Plasma Sintering (SPS) [47-49]. Las principales características de esta técnica es que el componente es calentado por un pulso de corriente eléctrica directa (DC) que pasa directamente a través del dado de grafito, así como de los polvos del compacto, en el caso de muestras conductoras, resultando en un proceso que ocurre sobre los puntos de contacto de las partículas del polvo (efecto joule, migración, etc). La descarga eléctrica acelera el proceso de sinterización del material con un crecimiento de grano lento [48, 49].

El calor es generado internamente, a diferencia del prensado en caliente convencional, donde el calor es proporcionado por elementos externos. Esto proporciona una velocidad de calentamiento y enfriamiento muy altas (arriba de 600K/min), de ahí que el proceso de sinterización generalmente es muy rápido (en unos cuantos minutos). La velocidad general del proceso lo hace potencialmente útil para la densificación de polvos nanométricos o nanoestructuras ya que se evita la aglomeración típica de las rutas estándar de sinterización. La temperatura de sinterización puede incrementarse hasta 2400°C o más.

La generación de plasma no se ha confirmado aun, especialmente cuando se usa en polvos cerámicos no conductores. Sin embargo, se ha verificado experimentalmente el incremento en la densificación por el uso de un pulso de corriente DC o campo. Este proceso hace posible la sinterización de materiales de alta calidad en periodos cortos. Esto nos lleva a nuevas posibilidades de producción de una gran cantidad de materiales con propiedades extraordinarias: (1) se pueden sinterizar nanomateriales sin crecimiento significativo de grano, (2) materiales funcionales con gradiente, (3) materiales compuestos, (4) carburo de tungsteno y muchos otros materiales duros, (5) alúmina y aleaciones de Cu, (6) cerámicos funcionales y estructurales. PECS ofrece muchas ventajas (sinterización rápida, menos aditivos de sinterización, sinterización uniforme, bajo costo, fácil operación) sobre las técnicas de sinterización convencionales. La representación esquemática del acomodo de los polvos para PECS se muestra en la [fig. 2.13](#).

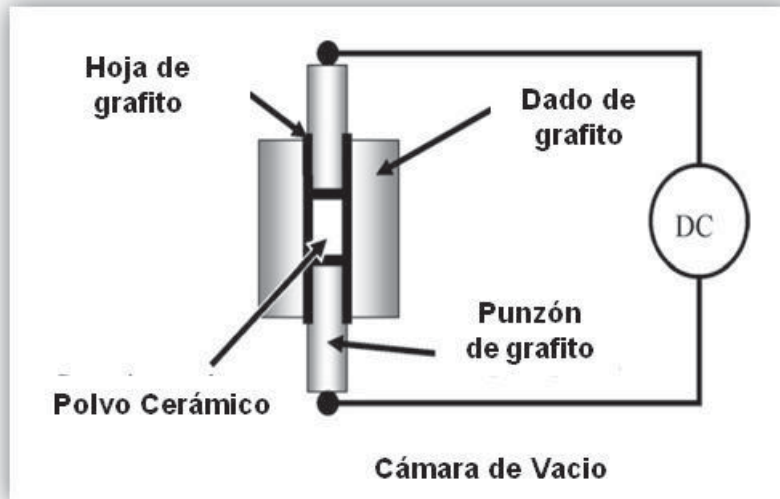


Figura 2.13 Modelo esquemático del aparato para Pulsed Electric Current Sintering (PECS) [50].

En el 2008, T. Isobe y col. [50] prepararon un nanocompuesto de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ por PECS usando un método de reacción in situ durante la sinterización. Los materiales iniciales de la solución sólida fueron sintetizados a partir de sulfato de aluminio y sulfato de níquel. Estos polvos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ fueron transformados a Al_2O_3 y Ni metálico durante la sinterización. Las mediciones de la resistencia a la fractura se llevaron a cabo con pruebas de flexión en tres puntos. La tenacidad a la fractura se estimó por el método de fractura de indentación (IF), el cual fue calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$K_{1c} = 0.026 \frac{E^{0.5}(P)^{0.5}a}{c^{1.5}} \quad (2.5)$$

donde E ; el módulo de Young (N/m^2),

P es la carga aplicada para la indentación (N),

a es la dimensión de la indentación (m) y

c es la longitud de la grieta medida del centro del patrón de contacto (m).

La microestructura de los especímenes muestra una dispersión homogénea de las partículas de Ni en la matriz de alúmina (fig. 2.14). Estos granos de Ni fueron originados a partir de la espinela NiAl_2O_4 . Las micrografías también muestran gran cantidad de poros, los cuales fueron formados por los granos de Ni que fueron removidos de la matriz de alúmina. Se

considera que estos huecos indican que los granos de Ni influyen en la fractura del cerámico y mejoran su tenacidad a la fractura.

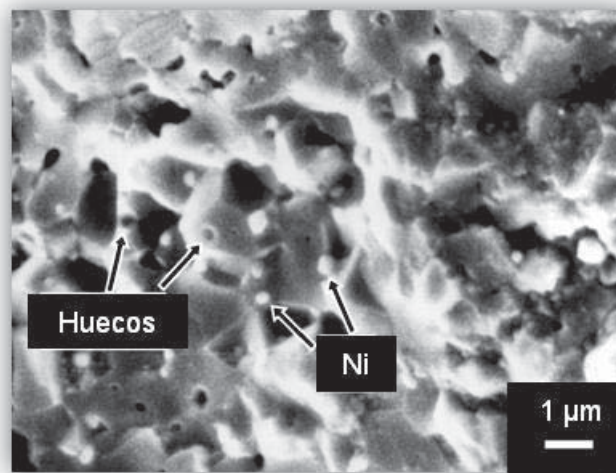


Figura 2.14 Micrografías de MEB de los compuestos Ni/Al₂O₃ [50].

La resistencia a la flexión en tres puntos y la tenacidad a la fractura mostraron un gran incremento con bajo contenido de Ni (fig. 2.15). El valor de la resistencia (σ) se incrementa hasta 766 MPa debido a una dispersión de 10%mol. Ni, lo cual es solo 2.8% vol. Ni, sin embargo la resistencia disminuye con el aumento en el contenido de Ni más allá de 10% mol.

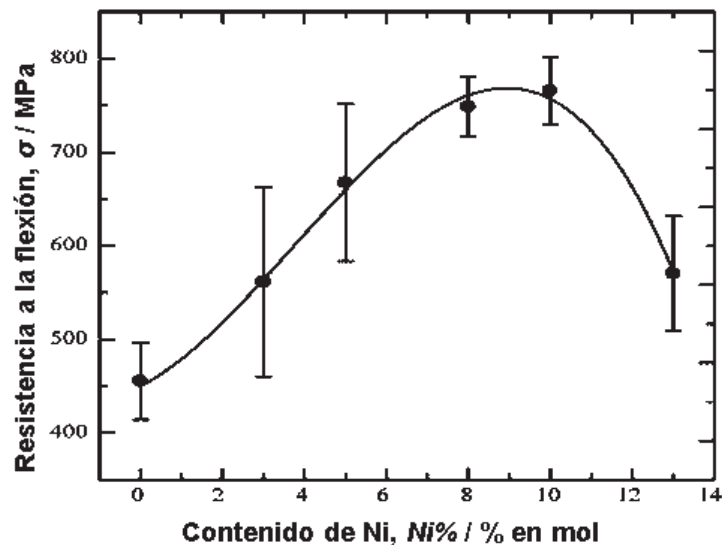


Figura 2.15 Relación entre el contenido de níquel con la resistencia a la flexión de los compuestos Ni/Al₂O₃ [50].

La máxima resistencia del compuesto es generalmente obtenida por una mezcla del 5-10% vol. de la segunda fase, sin embargo los compuestos preparados por la reacción in situ durante la sinterización muestran un valor máximo de resistencia a tan solo el 2-3% vol. [51].

El valor máximo de resistencia para las muestras presentes fue también obtenido con solo 2.8% vol. Ni. Esto es causado por la dispersión homogénea de las partículas de Ni en la matriz de alúmina.

La relación entre el contenido de Ni y la tenacidad a la fractura de los compuestos obtenidos se muestra en la [fig. 2.16](#). Los valores de K_{Ic} de la Al_2O_3 monolítica es de $3.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Este valor se eleva con el incremento del contenido de Ni, alcanzando valores de $5.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ a 13% mol Ni. Se piensa que el mecanismo de fortalecimiento se debe al reforzamiento de la zona frontal y el puenteo de grietas, el cual es el mecanismo general para incrementar la tenacidad de los nanocompuestos [21, 52].

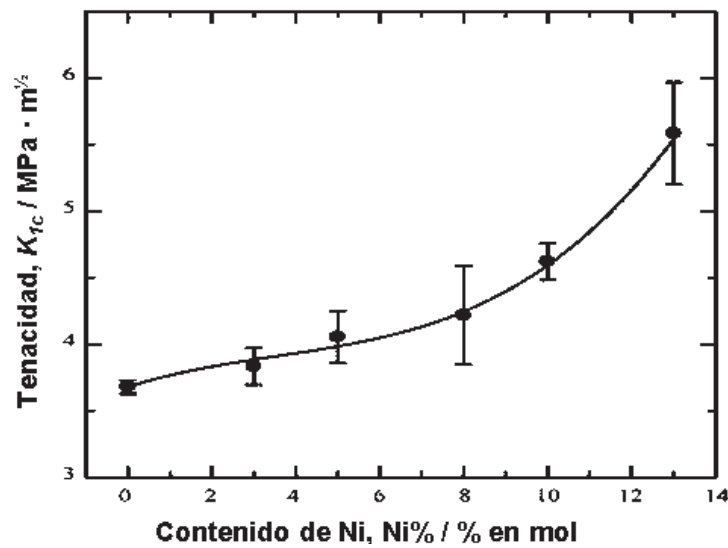


Figura 2.16 Relación entre el contenido de níquel con la tenacidad a la fractura de los compuestos Ni/Al_2O_3 [50].

Para comparar las mejoras en las propiedades mecánicas de este compuesto, alúmina monolítica [53], Ni/Al_2O_3 preparado por el método de reacción in situ durante la sinterización [51], método de sinterización sin presión [27,54] prensado en caliente [25, 28] y método PECS [52, 55] son listadas en la [tabla 2.4](#). La resistencia a la fractura y la tenacidad del compuesto presente mostraron valores relativamente más altos que los demás valores. Estas excelentes propiedades mecánicas son debido a la dispersión homogénea de pequeños granos de Ni en la matriz de alúmina.

Todas la técnicas aquí presentadas, demostraron que las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos (Al_2O_3 en este caso) pueden ser mejoradas por la adición de partículas metálicas (Ni) de tamaño nanométrico dispersas en la matriz cerámica. La resistencia incrementa cuando el tamaño de grano es pequeño. De ahí, que la elevada resistencia de los compuestos 5% vol. níquel/ Al_2O_3 puede ser causa del refinamiento de los granos de la matriz, debido a la restricción de su crecimiento por la dispersión fina de níquel. Se concluyó que entre más pequeñas son las partículas de níquel adicionadas, mayor es la supresión del crecimiento de grano. Otro mecanismo de fortalecimiento se atribuyó a la desviación y bifurcación de grietas y la extracción de las partículas de Ni metálicas.

Tabla 2.4 Comparación de las propiedades mecánicas de los compuestos Ni/ Al_2O_3 , preparados por varios métodos.

	Contenido de Ni (%vol.)	Densidad Relativa (%)	Resistencia a la fractura (MPa)	Tenacidad a la fractura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
Reacción en PECS [50]	2.8	>98	766	4.6
Reacción in situ [51]	2.8	95	408	5.8
Sin presión [27]	5	97	526	4.2
Sin presión [54]	7.6	90	439	---
Prensado en caliente [25]	5	>98	1090	3.5
Prensado en caliente [28]	5.5	>98	500	4.1
PECS [52]	3	>98	984	4.5
PECS [55]	5	>98	650	3.2
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [53]	0	>98	380	3.5

En resumen, la fabricación de un nanocompuesto es actualmente una estrategia común para diseñar una nueva sustancia con propiedades superiores que no pueden ser alcanzadas por el material monolítico.

2.3 EFECTO DE AUTO-ELIMINACIÓN DE GRIETAS EN MATERIALES COMPUESTOS METAL/CERÁMICO

El mejoramiento de diversas propiedades físicas ya ha sido demostrado para una gran variedad de nanocompuestos cerámicos ya hace varias décadas. Sin embargo, la resistencia de materiales fracturados no se puede recuperar mediante el uso de un refuerzo

nano-particulado, por lo tanto, es importante señalar que algunos materiales cerámicos pueden recuperar, parcial o completamente, su resistencia a elevadas temperaturas mediante un proceso difusivo de eliminación de grietas.

Mediante la activación de esta habilidad, se pueden esperar grandes ventajas sobre los componentes estructurales en los diseños de ingeniería [56], como:

1. Un incremento en la confiabilidad estructural del componente cerámico.
2. Una disminución en los costos de maquinado y pulido de los componentes cerámicos, y
3. Una disminución en los costos de mantenimiento y una prolongación del tiempo de vida del componente cerámico.

Durante el maquinado, muchas grietas superficiales pueden ser inducidas en el componente cerámico. Generalmente, al tratar térmicamente un material cerámico que contenga grietas puede resultar en la recuperación completa o parcial de la resistencia [57] del espécimen comparada con la del espécimen sin grietas. La recuperación puede ser causada por 3 razones: (a) por el relajamiento de los esfuerzos de tensión residuales, (b) por re-sinterización de defectos y (c) por eliminación de grietas [56, 58, 61, 64-66, 82].

Parece ser que cada mecanismo puede operar bajo ciertas condiciones específicas, las cuales dependen principalmente en los aditivos de sinterización. Por ejemplo, en la Al_2O_3 con 4% en peso de silicatos, el incremento significativo en la resistencia a la fractura a temperatura ambiente observado después del tratamiento térmico en una atmósfera inerte sugiere que la eliminación de la grieta fue causado por la difusión de la fase vítrea preexistente [59], mientras que en el Si_3N_4 con aditivos de MgO y B_4C la eliminación de las grietas ocurre sólo después del tratamiento térmico en aire pero no en una atmósfera inerte, sugiriendo un mecanismo de oxidación a lo largo de la grieta. Como la mayoría de los cerámicos contienen una fase vítrea, es posible que todas las fracturas y las grietas avanzando en los materiales cerámicos a elevada temperatura involucren eliminación de grietas.

Aunque el efecto de eliminación de grietas ha sido estudiado por muchos años, aún no existe un consenso general o identificación del mecanismo de operación de eliminación de grietas. Ha sido sugerido que la eliminación ocurre cuando las superficies de las grietas son llenadas y enlazadas mediante la fase vítrea ya sea por oxidación de las superficies de la grieta o por transporte de la fase vítrea existente [59-63].

Gupta [64] reportó que las grietas en la alúmina fueron sanadas por un mecanismo similar al mecanismo de densificación durante la sinterización. Choi y Tikare [61] reportaron que las grietas en el nitruro de silicio fueron sanadas por el producto de oxidación. Koros y col. [65] reportaron que las grietas en carburo de silicio fueron sanadas, al igual que en el caso del nitruro de silicio, por el producto de oxidación. En especial, Koros y col. [65] reportaron que las grietas en el carburo de silicio, una vez sanadas, sorpresivamente se volvían más resistentes que el carburo de silicio original.

En el nitruro de silicio [66], las principales posibilidades para la eliminación de las grietas son la oxidación de los granos de Si_3N_4 , la oxidación de las fases intergranulares, la cristalización de la fase vítrea intergranular, deformación por cedencia de punta de la grieta y el flujo de la fase vítrea intergranular. Se concluyó que el mecanismo dominante para la eliminación de grietas en este material es el flujo de la fase vítrea intergranular a las uniones múltiples seguida por una cristalización gradual. Este mecanismo produce una eliminación discontinua a lo largo de la grieta de acuerdo con las especulaciones y modelos previos de un puenteo vítreo discontinuo de la fase vítrea entre las superficies de la grieta [67, 68].

Se ha sugerido que la viscosidad de la fase en el límite de grano formará un puente adhesivo a lo largo de las superficies de la grieta lo cual considera la dependencia de la velocidad de crecimiento de la grieta con las temperaturas elevadas [69,70].

K. Houjou y col. [71] estudiaron el efecto de la atmósfera de tratamiento sobre la habilidad de eliminar grietas del nitruro de silicio (fig. 2.17). Los especímenes sanados en vacío, gas Ar y N_2 indican que la recuperación de resistencia es insuficiente.

Estas pruebas demostraron que una grieta en este material puede ser completamente sanada solo en aire similar al caso de la mullita/SiC y la $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$. Por lo tanto, el efecto de eliminación de grietas necesita del oxígeno en el aire para producir SiO_2 . El Si_3N_4 , tiene la habilidad de sanar completamente las grietas a temperaturas entre 900 y 1400°C con el mayor grado de recuperación de resistencia.

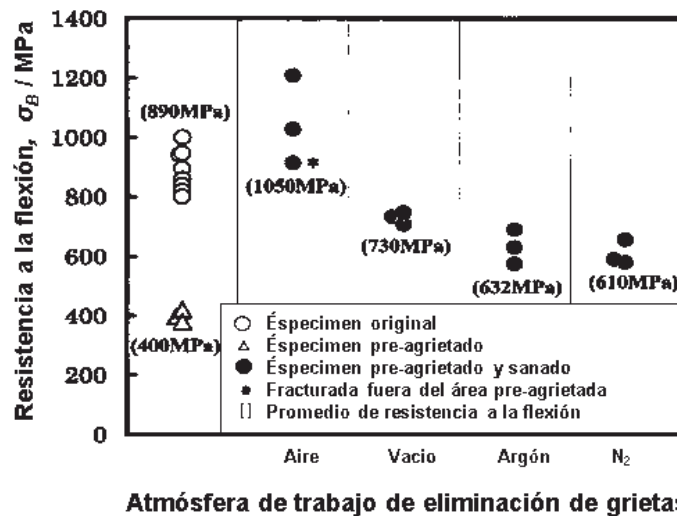


Figura 2.17 Efecto de la atmósfera de trabajo sobre la eliminación de grietas y la recuperación de resistencia en $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [71].

En el caso de la alúmina monolítica [72], la oxidación no es necesaria, porque ésta recuperación de resistencia es causada por un efecto de re-sinterización a elevada temperatura.

Como ya se mencionó, para el caso del Si_3N_4 , la eliminación de grietas es causada por la oxidación. La velocidad de oxidación obedece la ecuación de Arrhenius. Además, si el tiempo mínimo de tratamiento para obtener una recuperación suficiente de resistencia se expresará como una función de la temperatura, esto sería conveniente para usos ingenieriles. En el trabajo de K. Houjou y col. [71] también se investigó si la velocidad de eliminación de grietas obedecía la ley de Arrhenius. Para cada tiempo de tratamiento ($t_{\text{HMin}}=1, 10, 100$ h), se determinó el valor de la temperatura, T_{H} , y la relación del t_{HMin} contra T_{H} se representó en una gráfica de Arrhenius. Es decir, para $t_{\text{HMin}}=1$ h es $T_{\text{H}}=1400^\circ\text{C}$, para $t_{\text{HMin}}=10$ h es $T_{\text{H}}=1100^\circ\text{C}$, y para $t_{\text{HMin}}=100$ h es $T_{\text{H}}=900^\circ\text{C}$. Por lo tanto, el comportamiento de eliminación de grietas de este cerámico puede ser descrito con la ecuación [73, 74]:

$$\left(\frac{1}{t_{HMin}}\right) = A_H \cdot \exp\left(-\frac{Q_{aH}}{R \cdot T_H}\right) \quad (2.6)$$

donde A_H ; una constante de proporcionalidad (h^{-1}),

Q_{aH} es la energía de activación para la eliminación de grietas (kJ/mol),

R es la constante de los gases (kJ/mol·K)

T_H es la temperatura absoluta de tratamiento (K).

Los valores de Q_{aH} y A_H para cada cerámico se muestran en la [tabla 2.5](#). La sensibilidad del efecto de eliminación de grietas sobre la temperatura aumenta con el incremento de Q_{aH} . El valor de Q_{aH} calculado para este compuesto (150 (kJ/mol)) y algunos otros materiales se muestra en la [fig. 2.18](#).

Tabla 2.5 Energía de activación Q_{aH} y constante de proporcionalidad A_H para la eliminación de grietas de algunos materiales compuestos [71]

	Muestra	Q_{aH} (kJ/mol)	A_H (h^{-1})
1	Si_3N_4 con 5% itria y 3%alúmina	150	4.9×10^4
2	Si_3N_4 con 8% itria	277	4.2×10^{11}
3	SiC/ Al_2O_3	334	1.7×10^{11}
4	SiC/Mullita	413	5.4×10^{13}

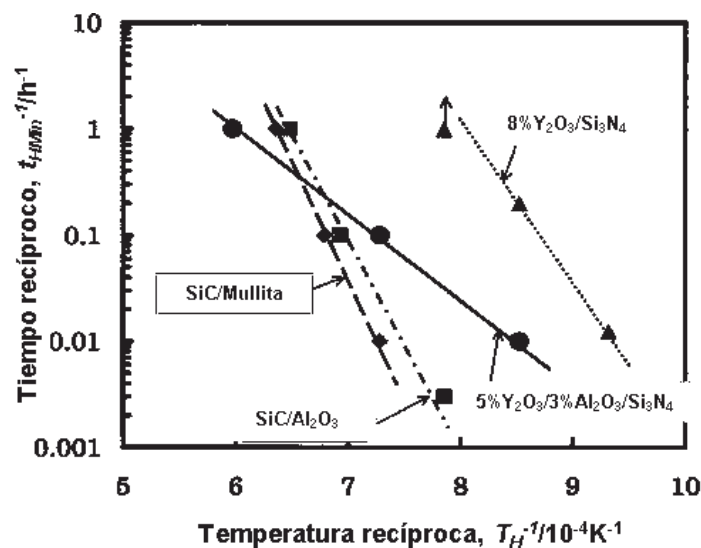


Figura 2.18 Grafica de Arrhenius del comportamiento de eliminación de grietas para cuatro tipos de materiales [71].

El tiempo mínimo de eliminación de grietas (t_{HMin}) para que exista una recuperación suficiente de resistencia puede ser calculada como función de la temperatura de eliminación de grietas usando la ecuación 2.6 y la energía de activación (Q_{aH}).

Recientemente [75], también se investigó el efecto de eliminación de grietas en el carburo de silicio unido por reacción. Cuando el SiC se trató a 600°C, las grietas permanecieron intactas. Sin embargo, cuando la temperatura de tratamiento era mayor a 800°C, las grietas fueron llenadas en parte por un nuevo material, la secuencia durante el calentamiento se puede apreciar en la [fig. 2.19](#). Las grietas fueron sanadas durante el tratamiento térmico en aire siendo llenadas con sílica amorfa producida por la oxidación del silicio y del carburo de silicio. Conforme las grietas fueron sanadas, la resistencia de los especímenes agrietados fue recuperada hasta un 60% de la resistencia del espécimen original sin grietas.

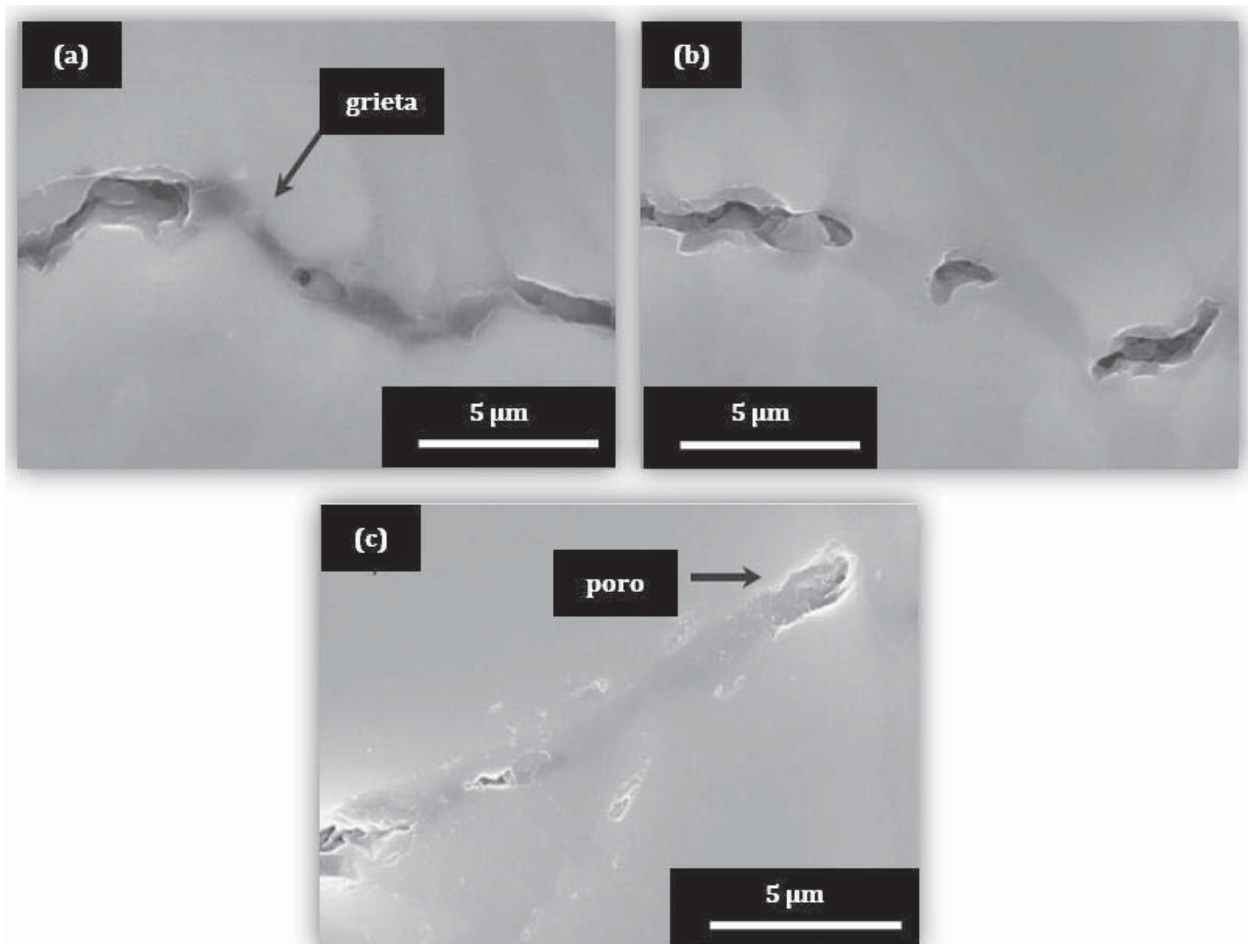


Figura 2.19 Micrografías de MEB de la morfología de la grieta en los especímenes de SiC tratado a (a) 800°C (b) 1000°C (c) 1200°C por 50 h [75].

La reacción de eliminación para este espécimen se estimó como sigue [76]:



La cual contenía una fase vítrea y una cristalina.

Muestras de Mullita reforzadas con carburo de silicio [20] también fueron sometidas a pre-agrietamiento y tratamiento térmico [77]. La zona pre-agrietada se observó directamente con microscopio láser durante el proceso de calentamiento para investigar la recuperación de la resistencia como se muestra en la [fig. 2.20](#). La grieta era evidente a 1000°C, y no se observó cambio. Sin embargo, la grieta no se pudo distinguir claramente 10 min después de alcanzar los 1300°C. La grieta apenas fue observada después de 1 h a 1300°C debido a que la superficie fue cubierta con alguna fase nueva creada durante el tratamiento térmico.

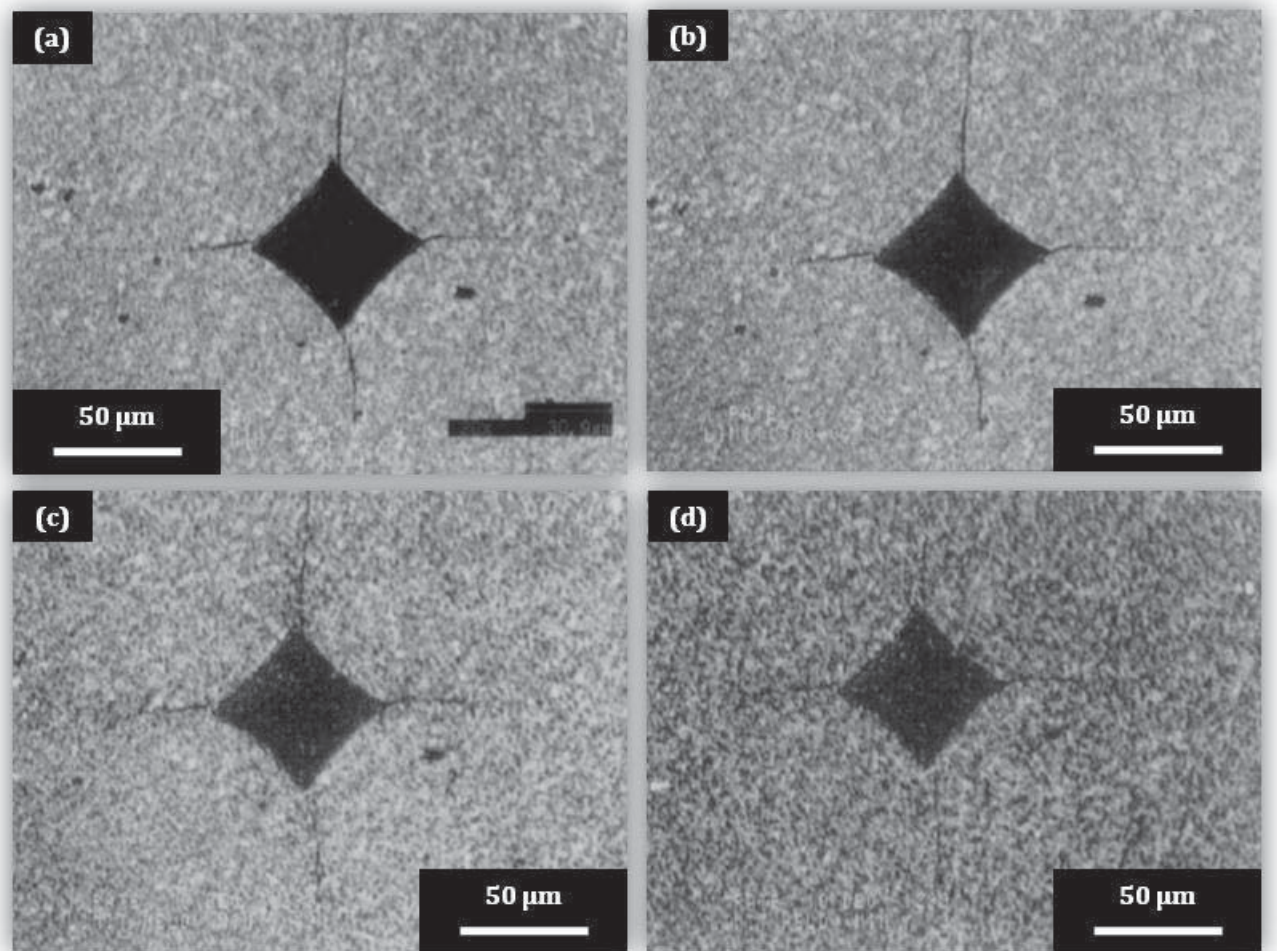


Figura 2.20 Observación del proceso de eliminación de grietas de SiC/Mullita usando un microscopio láser a (a) 300°C (b) 1000°C, (c) 1300°C por 10 min, (d) 1300°C por 60 min [20].

Todos los especímenes agrietados y tratados térmicamente muestran una resistencia a la flexión mayor que los especímenes originales.

Para esto se consideran dos razones. Uno es el esfuerzo residual debido a la diferencia entre coeficientes de expansión térmica y módulo elástico de la matriz y la superficie de los óxidos creados durante el tratamiento térmico en aire. La otra razón es la eliminación tanto de las grietas inducidas como de las otras grietas que pudieron ser creadas en la superficie del espécimen durante el maquinado. Basándonos en estos hechos, se considera que el incremento en la resistencia resulta de la eliminación de las grietas creadas por el maquinado.

La resistencia a la flexión muestra su máximo valor, cerca de 520 MPa, cuando el espécimen pre-agrietado es sanado a 1300°C por 1 h en aire. Por tanto, esa condición fue aplicada en este estudio como la condición estándar para la auto-eliminación de grietas de este material.

El efecto de eliminación de grietas de los cerámicos de alúmina reforzados con whiskers de SiC, ya ha sido estudiado por Wataru Nakao y col. [78]. El procedimiento experimental empleado y los resultados se cita a continuación.

Después de la sinterización, las muestras fueron pulidas a espejo. Las grietas fueron hechas con un indentador vickers, usando cargas entre 9.8-19.6 N. después del pre-agrietamiento las muestras fueron sometidas a tratamiento térmico a diferentes tiempos y temperaturas. El tamaño de la grieta es directamente proporcional a la fuerza aplicada durante el proceso de indentación, los rangos de tamaños varían desde 100-450 μm .

El efecto de eliminación de las grietas de la alúmina reforzada con whiskers de SiC [78] se muestra en la [fig. 2.21](#). Las mejores condiciones para cierre de grietas fueron 1200°C por 8 h en aire, a su vez, se investigó la resistencia a la flexión de la muestra, concluyendo que la tenacidad a la fractura del material había sido mejorada. La recuperación de resistencia por eliminación de grietas se logró debido a que la superficie de las grietas se unió con el SiO₂ formado por la oxidación del SiC.

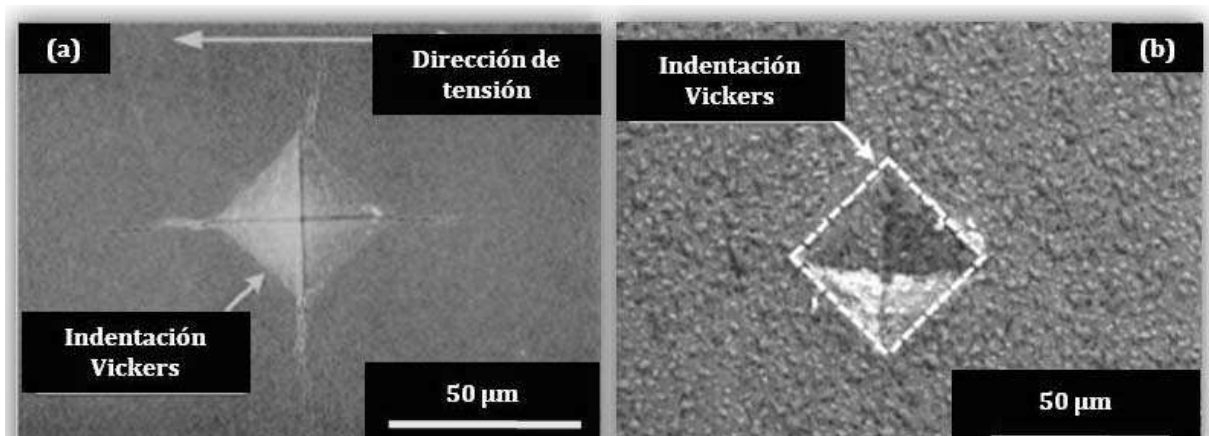


Figura 2.21 Micrografías de MEB de alúmina reforzada con whiskers de SiC (a) formas superficiales de las grietas y (b) grietas cerradas a 1300°C por 2 h en aire [78].

En resumen, los cerámicos estructurales tales como la alúmina, mullita, carburo de silicio y nitruro de silicio pueden ser usados como componentes estructurales que operen a elevadas temperaturas debido a su excelente resistencia al calor, corrosión y desgaste. Lamentablemente, sus aplicaciones han sido restringidas debido a su baja tenacidad a la fractura. Las grietas inician fácilmente y la resistencia a la fractura se reduce significativamente. Por ejemplo, una vez que han sido introducidos con grietas durante el servicio, la falla catastrófica es inminente. Si las grietas y los defectos que actúan como iniciación de la fractura son completamente sanados, la confiabilidad del cerámico estructural se vería mejorado significativamente [79]. Es por ello que la eliminación de grietas en los cerámicos estructurales es una técnica invaluable que supera sus debilidades tales como las grietas superficiales.

Se han propuesto tres mecanismos mediante los cuales un cerámico puede eliminar las grietas: (1) el proceso de re-sinterización [72], (2) la relajación de esfuerzos residuales [21, 80] y (3) la unión de las superficies por oxidación del SiC [81]. El primer y segundo método no logran una recuperación completa de la resistencia. Por lo tanto, estos métodos no pueden hacer a las grietas superficiales inofensivas.

En el caso de los compuestos de alúmina y $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$, el relajamiento del esfuerzo de tensión y la re-sinterización se puede lograr incluso en vacío, nitrógeno, argón y aire [58]. Sin

embargo, la eliminación de grietas no se puede llevar a cabo en vacío, nitrógeno y argón debido a que el oxígeno es necesario, por lo tanto las grietas internas no pueden ser sanadas.

La mayoría de los autores han progresado en el desarrollo de cerámicos estructurales dotados con la habilidad de eliminar grietas usando la oxidación del SiC. Conforme los cerámicos mezclados con SiC son tratados térmicamente en aire a elevada temperatura, el SiC localizado en la superficie de la grieta reacciona con el O_2 del aire y entonces la grieta es completamente restaurada por los productos y el calor de la reacción. Esto resulta en que las partes restauradas son mecánicamente más fuertes que las otras partes. Basándose en la necesidad del SiC para la eliminación de grietas, se han establecido 3 condiciones para la recuperación completa de la resistencia: (1) el material de relleno (SiO_2) debe tener el mismo nivel o más alto de resistencia que el material base, (2) el SiO_2 tiene que estar unido al material base fuertemente y (3) el SiO_2 tiene que llenar las grietas por completo.

Si el mecanismo de eliminación de grietas es usado sobre componentes estructurales en uso ingenieril, se pueden anticipar grandes beneficios en el mejoramiento de la confiabilidad así como en la disminución de los costos de maquinado y pulido de los elementos cerámicos.

2.4 RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN A ELEVADA TEMPERATURA DE LOS COMPUESTOS Ni/ Al_2O_3 .

Los materiales nanocompuestos consistentes en un óxido cerámico y un metal [21] han recibido mucha atención como la siguiente generación de materiales de alta temperatura. Estos son clasificados como compuestos oxidados con metal disperso. Cuando se exponen estos compuestos a una atmósfera oxidante a elevada temperatura, el oxígeno puede pasar a través del óxido cerámico y la dispersión metálica podría oxidarse en la matriz. Las partículas metálicas dispersas en la matriz cerámica se oxidan mediante transporte de masa a través de la matriz [83]. La dispersión metálica se expande debido a la oxidación y causa un esfuerzo sobre la matriz. La matriz es fracturada cuando el esfuerzo generado por la oxidación de la dispersión metálica alcanza el esfuerzo de ruptura.

El óxido de aluminio, Al_2O_3 , un material ingenieril con alta resistencia mecánica y excelente estabilidad térmica, tiene propiedades de difusión muy complejas y está

dominado por la difusión en el límite de grano [84-91]. En la alúmina, tanto los cationes como los iones de óxido son comparativamente difusivos a elevada temperatura.

Nanko y col. [92] estudiaron la oxidación a elevada temperatura de los compuestos de Ni/Al₂O₃. Observaron que, las muestras después de haber sido oxidadas a 1300°C por 5 días revelaron picos de α-Al₂O₃ y NiAl₂O₄. Picos de NiO no se identificaron claramente. Esto significa que la reacción de oxidación de las partículas de Ni en la matriz de Al₂O₃ siguió la relación de equilibrio siguiente:



Basado en el diagrama de fases ternario de Ni-Al-O₂ [35, 93], el NiO no coexiste con la Al₂O₃ y la espinela NiAl₂O₄.

La superficie de la muestra oxidada a 1300°C por 2 días (fig. 2.22) consiste en un área plana y en nódulos multifacéticos. Con el incremento de la temperatura y tiempo de oxidación, los nódulos multifacéticos crecen y cubren toda la superficie.

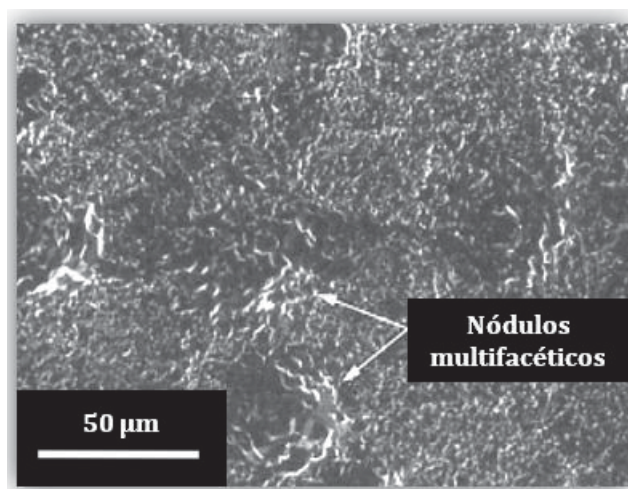


Figura 2.22 Micrografías de MEB de la superficie del compuesto Ni/Al₂O₃ después de la oxidación a 1300 C por 2 días [92].

La micrografía de MEB de la fig. 2.23 muestran una vista de un corte transversal de la muestra oxidada a 1300°C por 5 días, puede observarse que no hay partículas de Ni en la región desde la superficie hasta 95 μm de profundidad. La región en donde las partículas de Ni están completamente oxidadas se define como la capa oxidada. La dispersión metálica de las partículas de Ni ha sido completamente oxidada en esta región. El compuesto de Al₂O₃ no

es fracturado por la oxidación de las partículas de Ni. La capa superficial tiene un color diferente a la matriz de alúmina y es similar a la dispersión oxidada en la región oxidada. La capa superior y la dispersión oxidada se identificaron como NiAl_2O_4 basadas en los resultados de DRX. Los granos de NiAl_2O_4 son de forma irregular comparados con las partículas de Ni. También se observan huecos en la dispersión de NiAl_2O_4 localizada en la zona oxidada. Entre la capa oxidada y la región no oxidada, existe una región intermedia la cual consiste de partículas de Ni parcialmente oxidadas.

Desde la superficie, hay tres regiones con (1) partículas de Ni completamente oxidadas, (2) partículas parcialmente oxidadas, y (3) partículas de Ni donde no se observa una capa de óxido. La región (1) es la capa oxidada [92].

Para los compuestos de Al_2O_3 con 5% vol. de partículas de Ni dispersas, la profundidad de la capa oxidada, x , es función del tiempo, t . El crecimiento de la región oxidada obedece un comportamiento parabólico:

$$x^2 = k_p t \quad (2.9)$$

donde k_p es la constante parabólica,

x es el espesor de la capa de oxidación

t es el tiempo.

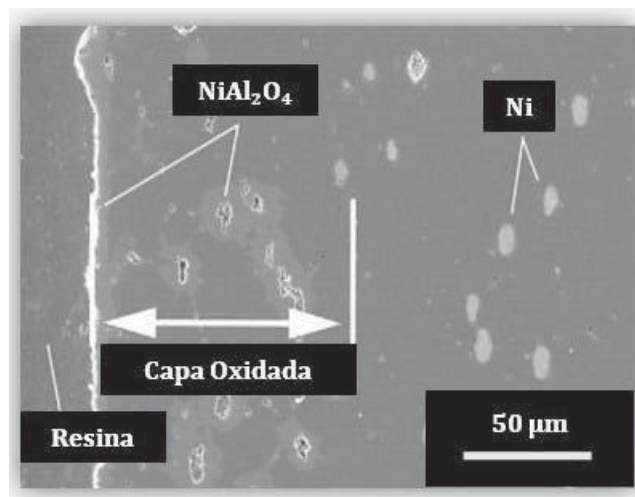


Figura 2.23 Micrografías de MEB de la sección transversal del compuesto $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ después de la oxidación a 1300°C por 5 días [92].

Debido a que la región oxidada es densa, el transporte de masa a través de la capa oxidada es el proceso predominante para el crecimiento de la región de oxidación. La resistencia de oxidación de los compuestos base Al_2O_3 con 5% vol. de partículas de Ni dispersas es menor que la de los compuestos de Al_2O_3 con SiC disperso [94].

Como se mencionó antes, la espinela NiAl_2O_4 se forma en la superficie original. Esta morfología significa que la superficie multifacética, está compuesta de NiAl_2O_4 desarrollado por la difusión hacia el exterior de los cationes a lo largo de los límites de grano.

El mecanismo de crecimiento de la capa oxidada se muestra en la [fig. 2.24](#). El crecimiento de la capa de oxidación es predominantemente un proceso de transporte de masa a lo largo de los límites de grano. En el caso donde los cationes no fueron suministrados del interior, la superficie del material debería ser plana después de la oxidación. Tal morfología superficial también se observó en la oxidación a elevada temperatura la Al_2O_3 con aleaciones donde se desarrolló una capa Al_2O_3 debido a una gran contribución de difusión hacia el exterior de Al a lo largo de los límites de grano [95-98]. Los huecos en la NiAl_2O_4 dentro de la capa de oxidación también se forman debido a la difusión hacia fuera de los cationes. Debido a que la expansión de la dispersión por la oxidación es compensada con la difusión de los cationes hacia el exterior, no ocurre la fractura de la capa de oxidación ([fig. 2.24](#))

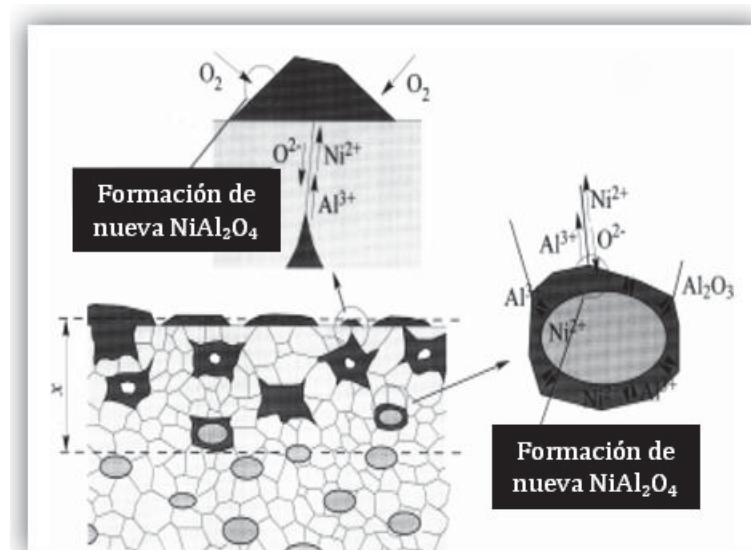


Figura 2.24 Ilustración esquemática de una propuesta del mecanismo de oxidación a elevada temperatura de los compuestos Ni/Al₂O₃ [92].

Luthra y Park [94] describen tres posibles situaciones para la oxidación basándose en los resultados obtenidos de la oxidación de compuestos de óxidos cerámicos con SiC disperso (fig. 2.25), los cuales sólo dependen de las velocidades relativas de difusión o permeabilidades del oxígeno a través de la matriz de óxido y los productos de reacción:

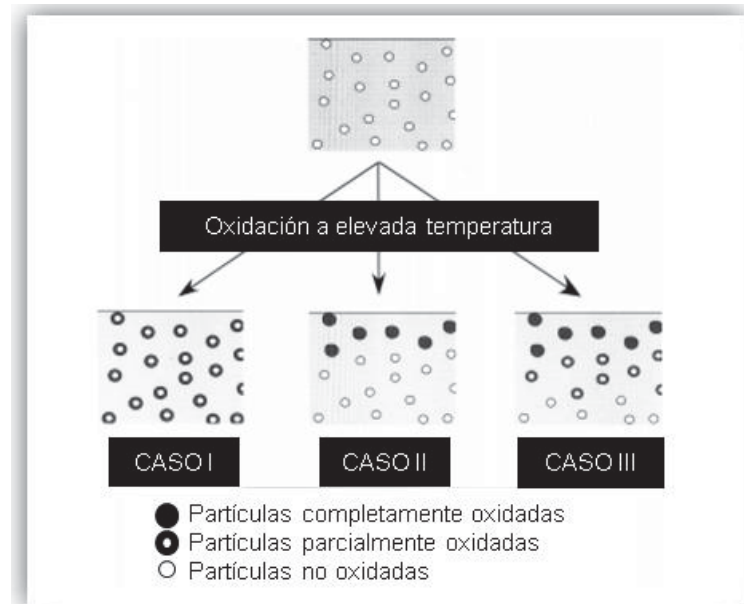


Figura 2.25 Ilustración esquemática de los modos de oxidación de los compuestos cerámicos [94].

Caso 1; la velocidad de difusión del oxígeno a través de la matriz de óxido es mucho mas rápida que la velocidad de producción de óxido.

Caso 2; la velocidad de difusión del oxígeno a través del producto de oxidación es comparable o más rápida que a través de la matriz de óxido, y

Caso 3; una situación intermedia entre ambos casos.

La oxidación de los compuestos base Al_2O_3 con 5% vol. de partículas de Ni dispersas corresponde al caso 3. La forma de los granos de NiAl_2O_4 es irregular. Se observa la formación de NiAl_2O_4 a lo largo de los granos de la matriz de Al_2O_3 en la capa de oxidación. La espinela se forma debido a la velocidad de suministro de oxígeno a los granos de Ni, lo que ocurre en el caso 2 y 3. Para disminuir la distancia de difusión del oxígeno, la espinela NiAl_2O_4 crece a lo largo de los límites de grano de la matriz de Al_2O_3 .

La oxidación a elevada temperatura de nanocompuestos de Al_2O_3 con 5% vol. de partículas nanométricas de Ni dispersas [99] muestra un comportamiento a la oxidación no muy diferente de los compuestos macro-métricos [92] mencionadas anteriormente.

En la muestra de nano-Ni/ Al_2O_3 oxidada a 1300°C por 3 días, de la [fig. 2.26](#), se puede apreciar que desde la superficie hasta $200\ \mu\text{m}$ de profundidad, no se observan partículas de Ni, pero si granos más grandes que los de Ni. En esta región, también aparecen huecos finos submicrónicos. Al igual que en el caso anterior una capa continua en la superficie, la cual tiene el mismo color de los granos dispersos en la región a $200\ \mu\text{m}$ de profundidad también es visible. Basados en los resultados de DRX, la capa superficial y los granos localizados en esta región están formados por la espinela NiAl_2O_4 , la cual, es el producto de oxidación de las partículas de Ni y la matriz de Al_2O_3 . La zona de oxidación es similar a la del macro-compuesto de Ni/ Al_2O_3 . Con el incremento en el tiempo de oxidación, el espesor de la capa oxidada también aumenta. Por otro lado, con el incremento de la temperatura, la capa de oxidación también aumenta.

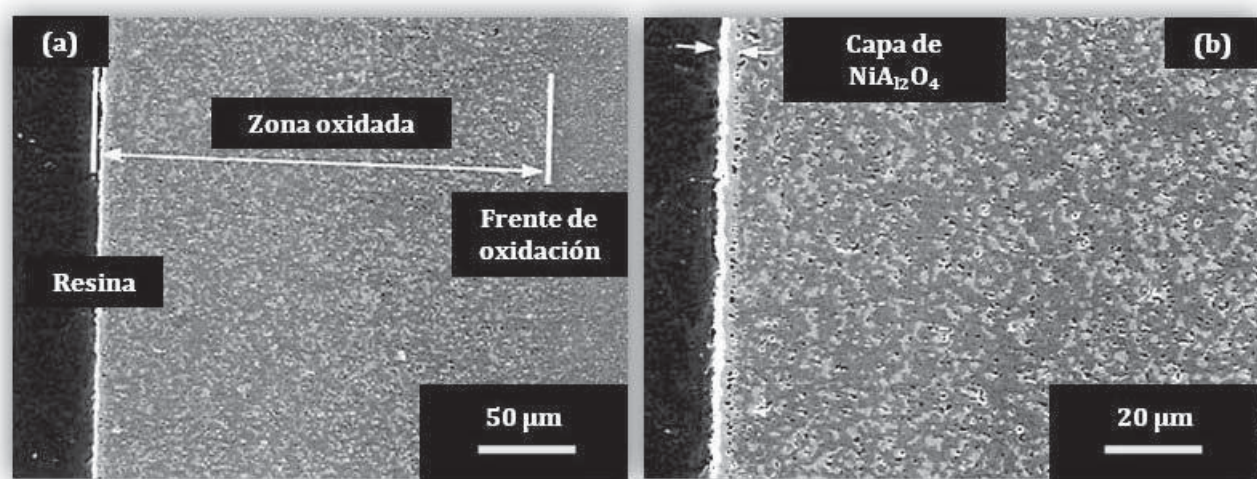


Figura 2.26 Micrografías de MEB de las muestras nano-Ni/ Al_2O_3 oxidadas a 1300°C por 3 días (a) baja amplificación, (b) alta amplificación cerca del borde [99].

La única diferencia entre la oxidación de los compuestos macro y nano-métricos es que la velocidad de oxidación en los nanocompuestos de Ni/ Al_2O_3 es 3 veces más rápida que la de los macro-compuestos. En general, los nanocompuestos base cerámico que consisten en una fina dispersión metálica tienen un tamaño de grano más fino debido a que la dispersión actúa como inhibidor del crecimiento de grano de la matriz durante la sinterización. La

difusión a lo largo del límite de grano de la zona oxidada, la cual es principalmente Al_2O_3 , son los factores que controlan el proceso de crecimiento de la zona oxidada. El flujo de la difusión en el límite de grano es proporcional al recíproco del tamaño de grano. Una oxidación más rápida de los nanocompuestos de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es probablemente causada por granos más finos de la matriz de Al_2O_3 de la zona oxidada que en los macro-compuestos [99,100].

El proceso de oxidación de los compuestos $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es principalmente un proceso de difusión, los iones de níquel difunden hacia fuera y los de oxígeno difunden hacia dentro [101]. La difusión del oxígeno hacia el interior que pasa a través de la zona de oxidación resulta en una expansión volumétrica de la dispersión metálica por la oxidación y genera esfuerzos en la matriz durante la oxidación a elevada temperatura [83]. Este esfuerzo finalmente resultaría en la fractura del cerámico de la matriz. Sin embargo, la existencia de la difusión hacia el exterior de los cationes a través de la zona oxidada disminuye la expansión volumétrica de la dispersión metálica debido a la oxidación. Una mayor contribución de la difusión de los cationes durante la oxidación a elevada temperatura de los compuestos de matriz cerámica con dispersión metálica conduce a la formación de huecos en la zona oxidada.

En el caso del $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, no se generaron grietas por la oxidación a elevada temperatura. La formación de los huecos dentro de la zona oxidada es evidencia directa de la difusión hacia el exterior de los cationes para disminuir el volumen de expansión de las partículas de Ni por la oxidación.

Para los compuestos $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, la relación de difusión hacia el interior y el exterior no es muy clara. Asumiendo que el flujo de Al^{3+} es igual al flujo de O^{2-} , el valor del cambio de volumen total es calculado como -1.13 [83]. El valor negativo significa una contracción de volumen, es decir, la formación de hueco en el interior de la zona oxidada. Entonces, los huecos deben crearse después de la oxidación del $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La capa superficial de NiAl_2O_4 es también una buena evidencia de la difusión hacia el exterior de los cationes, en particular, los iones de Ni.

Para el diseño de materiales compuestos con metal disperso, se prefiere una matriz con significativa contribución de difusión de cationes para prevenir la formación de grietas debido a la oxidación a elevada temperatura. La dispersión de partículas metálicas de tamaños submicrónicos y nanométricos reduce el tamaño de los huecos en la zona oxidada. Cuando los huecos son muy finos se espera que se reduzca la degradación en la resistencia mecánica del compuesto debido a la oxidación a elevada temperatura. Varios autores han sugerido que, el movimiento de un límite de grano en un óxido policristalino requiere de la difusión del catión y del oxígeno a través del límite de grano en una proporción estequiométrica a la superficie en crecimiento, lo que significa que la difusión en el límite de grano en los óxidos es $D_{GB,oxígeno} \ll D_{GB,catión}$ para un amplio rango de temperaturas [102]. La energía de activación para la difusión en el límite de grano en un compuesto Ni/Al₂O₃ es 343 kJ/mol. [103, 104].

Capítulo III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El presente capítulo comprende la descripción del procedimiento de fabricación y evaluación de los compuestos Ni/Al₂O₃, los cuales fueron procesados por el método de solución acuosa. Se describen también las diferentes técnicas de caracterización que se utilizaron, entre ellas: microscopia electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX) las cuales fueron usadas para la evaluación del efecto de eliminación de grietas. El diagrama general de la experimentación se describe en la [fig. 3.1](#).

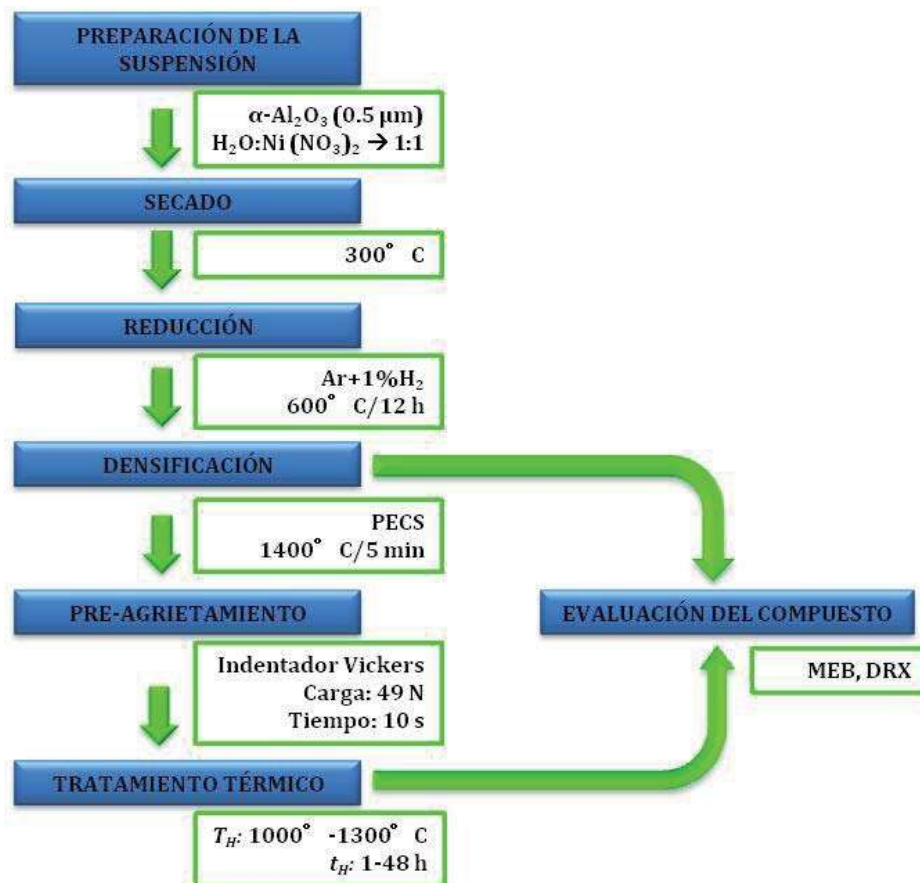


Figura 3.1 Diagrama esquemático del desarrollo experimental

3.1 PREPARACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO

Para la preparación de los polvos de Ni/Al₂O₃, se seleccionaron polvos de α -alúmina y nitrato de níquel (Ni (NO₃)₂·6H₂O), este último como precursor de las partículas de Ni. Los compuestos fueron preparados por el método de solución acuosa [25]. El contenido de Ni en el compuesto final se fijó en 5% en volumen. La [tabla 3.1](#) muestra las especificaciones de los distribuidores de los materiales iniciales. En la [fig. 3.2 \(a\)](#) se muestra una representación esquemática del proceso de preparación de los compuestos.

Tabla 3.1 Especificaciones de los materiales de inicio.

COMPONENTE	DISTRIBUIDOR
α -Al ₂ O ₃	(Sumitomo Chemical Co., AA-04, tamaño de partícula promedio 0.5 μ m, y pureza de 99.99%)
Níquel	(Ni (NO ₃) ₂ · 6H ₂ O, pureza 99.9%, tamaño de partícula promedio de 200nm)

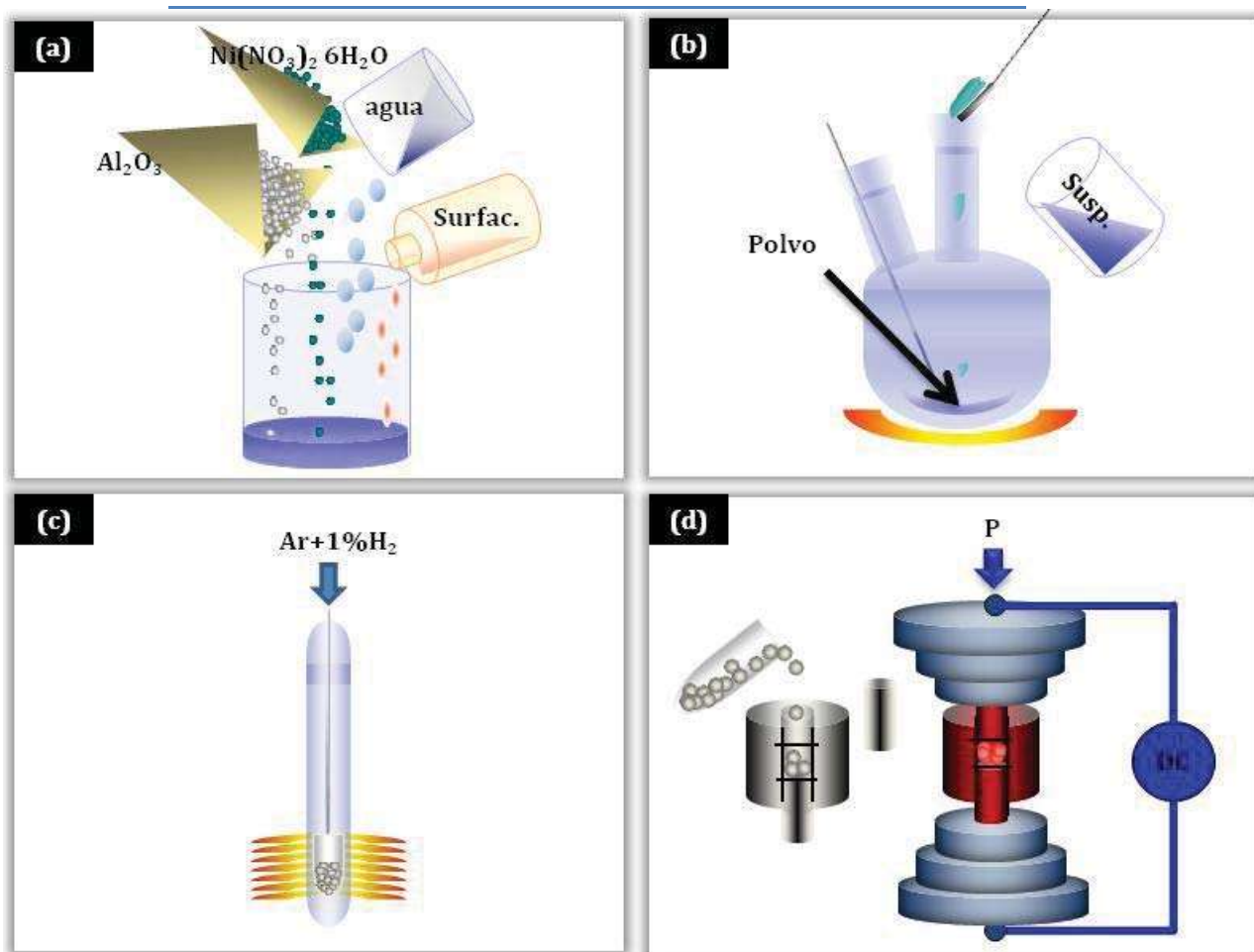


Figura 3.2 Ilustración esquemática de la preparación del compuesto Ni/Al₂O₃ (a) preparación de la suspensión, (b) secado de la suspensión a 300°C, (c) reducción de los polvos a 600°C por 12 h en Ar+1%H₂, (d) sinterizado por PECS a 1400°C por 5 min en vacío con una presión de 45 MPa.

3.1.1 Preparación de la suspensión

Para obtener una muestra de 3 mm x 15 mm de diámetro final una vez sinterizados, los polvos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, [tabla 3.1](#), fueron pesados en una balanza analítica *Mettler Toledo AG10*. Los polvos de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con agua destilada se mezclaron en cantidades iguales (11.642 g) de forma manual y por ultrasonido por 5 min. Una vez que la solución estaba bien integrada, se adicionaron los polvos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (20 g) y el surfactante (0.44 g de jabón líquido convencional). Este último se adicionó con una concentración del 1% masa. del compuesto final. La suspensión fue mezclada manualmente por 5 min y después por ultrasonido durante 10 min ([fig. 3.3](#)). Los cálculos correspondientes se muestran en el [anexo I](#).



Figura 3.3 Tina ultrasonido empleada en la preparación de la suspensión precursora del compuesto $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

3.1.2 Secado

La suspensión de los polvos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua fue secada en un calentador tipo *Heating Mantle* a una temperatura que se fijó a 300°C para eliminar los aditivos y la humedad.

La suspensión se vació en pequeñas cantidades colocando el termopar de manera que estuviera en contacto con uno de sus lados.

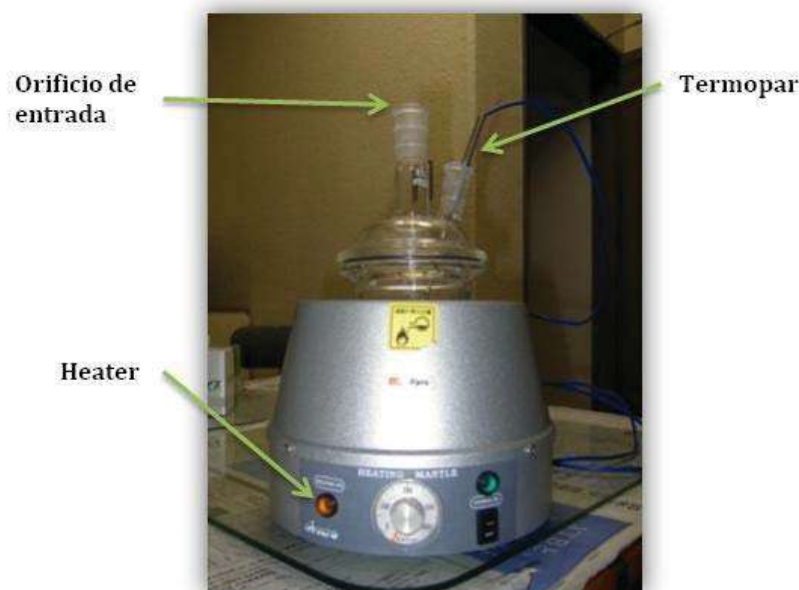


Figura 3.4 Secador tipo Mantle empleado para el secado de la suspensión del compuesto $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ cuando el heater esta encendido, la temperatura se incrementa, cuando el heater está apagado, la temperatura disminuye.

3.1.3 Reducción

Los polvos blancos obtenidos después del secado fueron reducidos en un horno, armado manualmente, en el cual fue incrementada la temperatura hasta 600°C con una velocidad de calentamiento de $400^\circ\text{C}/\text{h}$, en una atmósfera de $\text{Ar}+1\% \text{H}_2$ con un flujo de $1.5 \text{ L}/\text{min}$ por 12 horas con el objetivo de asegurar que los polvos resultantes fueran solamente partículas de Al_2O_3 y Ni .

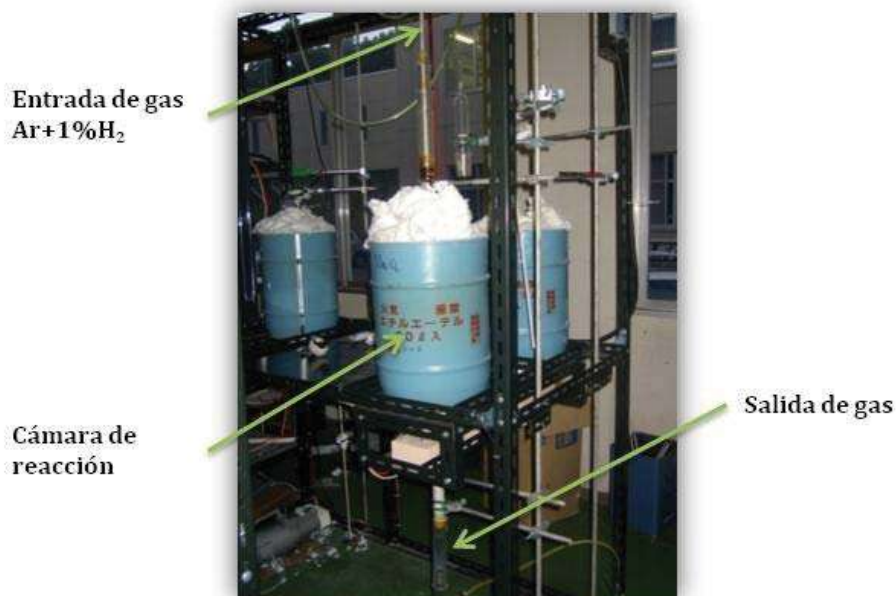


Figura 3.5 Horno eléctrico usado para la reducción de los polvos del compuesto $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

3.1.4 Densificación

Los polvos color gris oscuro resultantes fueron sinterizados usando PECS, correspondiente a las siglas en inglés para Pulse Electric Current Sintering o Sinterización por Pulsos de Corriente Eléctrica (fig. 3.6).

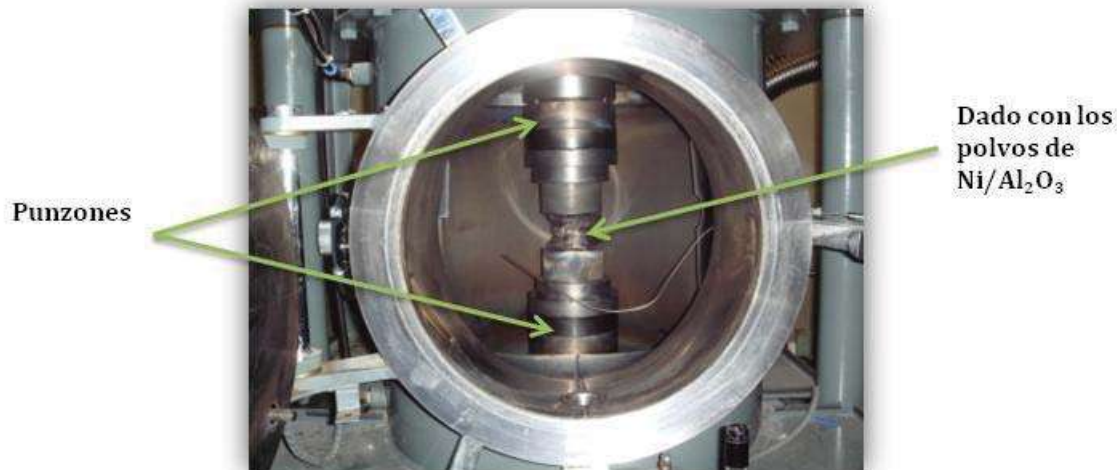


Figura 3.6 Equipo de sinterizado Pulse Electric Current Sintering usado para densificación de los polvos del compuesto $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Las dimensiones del barril del dado de grafito y del diámetro interno fueron de 40 mm y 15 mm, respectivamente. Para facilitar la extracción de la muestra después de la sinterización, se insertaron hojas de grafito entre las paredes del dado y los polvos de la muestra, así como también entre el dado y los punzones para asegurar un buen contacto eléctrico. El dado de grafito fue cubierto con lana refractaria como aislante térmico y los polvos fueron empacados en el interior del dado de grafito, como se muestra en la fig. 3.7.

Las condiciones de sinterización empleadas fueron 1400°C en vacío usando una presión uniaxial de 45 MPa por 5 minutos, siguiendo una velocidad de calentamiento específica. La temperatura del dado se midió con un pirómetro óptico el cual estaba dirigido a la superficie del dado.

Una representación esquemática del procesamiento del compuesto se muestra en la fig. 3.2 (d). La rampa de calentamiento que se usó durante la sinterización se muestra en la fig. 3.8.

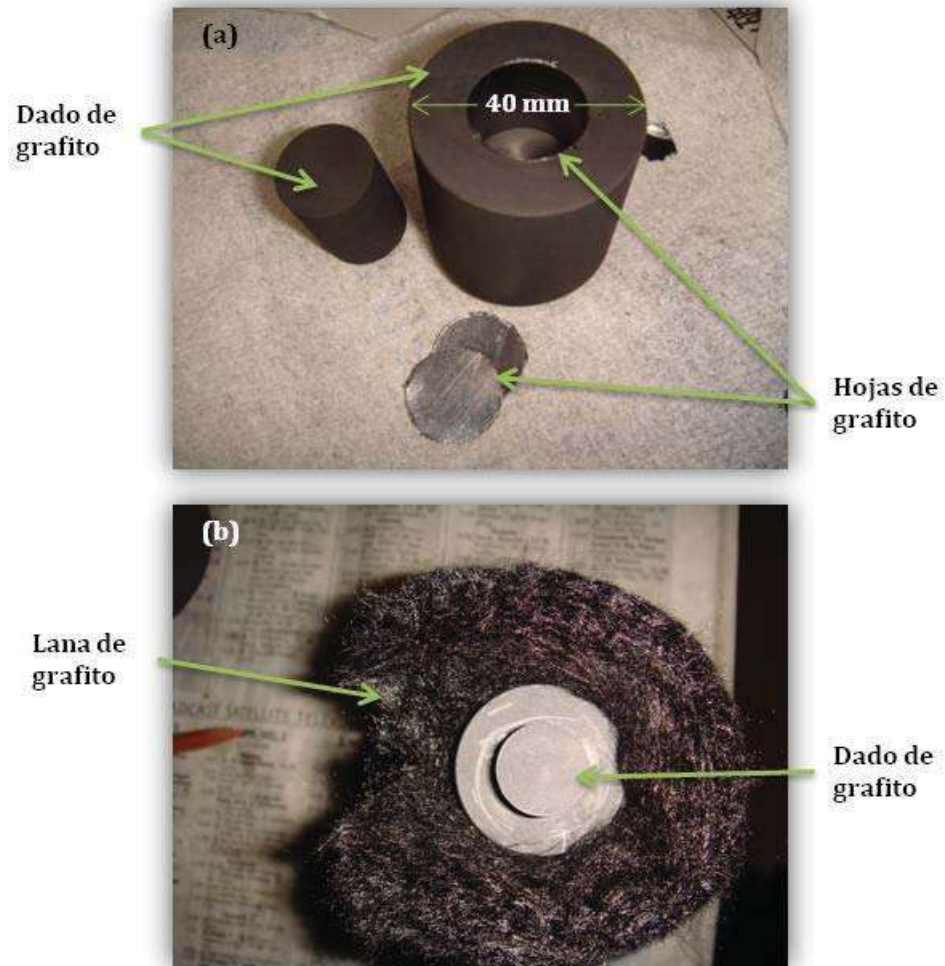


Figura 3.7 (a) Dado y hojas de grafito y (b) lana refractaria de grafito para proteger el dado usados en el proceso de sinterización en PECS.

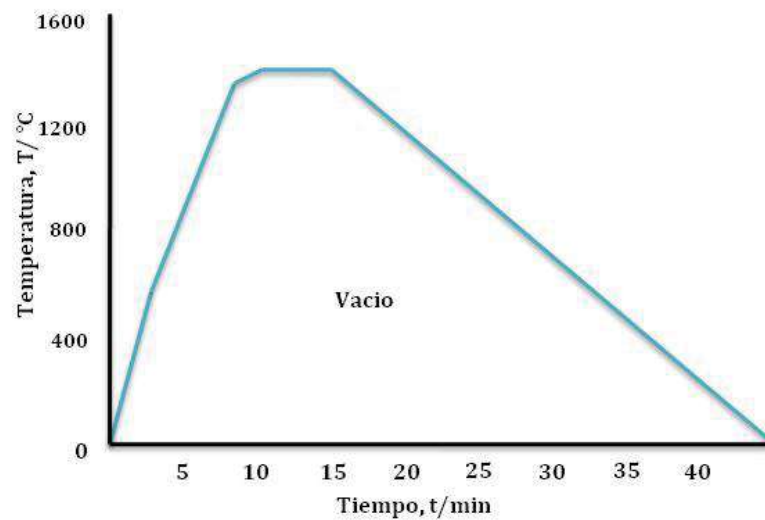


Figura 3.8 Ilustración del esquema de calentamiento durante el sinterizado por PECS.

3.1.5 Indentación Vickers para la producción de las grietas (pre-agrietamiento)

Las muestras fueron desbastadas con papel abrasivo de SiC de 100, 320, 600, 1000 y 1200. Posteriormente fueron pulidas a espejo con una solución de diamante. Las muestras de 4 mm de espesor y 15 mm de diámetro (fig. 3.9) fueron cortados en una cortadora de disco de diamante, en especímenes rectangulares de aproximadamente 3 mm x 15 mm (fig. 3.10)

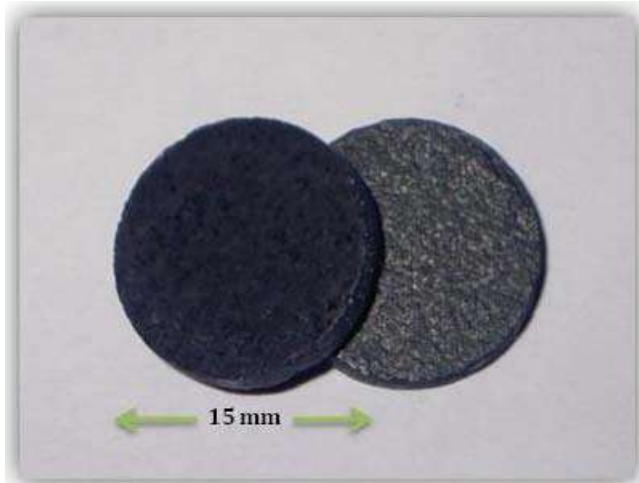


Figura 3.9 Muestra original sinterizada usando pulse electric current sinterin.

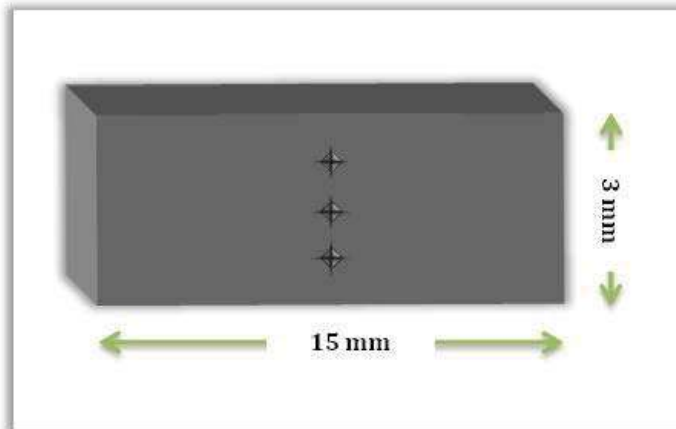


Figura 3.10 Dimensiones de las muestras para la indentación vickers del compuesto Ni/Al₂O₃

Se indujeron tres grietas en la superficie de las muestras, como se ve en la fig. 3.10, usando una técnica de indentación con un indentador de dureza Vickers. La carga de empleada fue de 49.03 N (5 Kg) por 10 segundos. El equipo de indentación nos permitió tanto producir las grietas superficiales como medir las dimensiones necesarias para realizar los cálculos de tenacidad posteriores.

La indentación se uso solo con el objetivo de introducir las grietas superficiales que serían posteriormente tratadas (fig. 3.11). Cada muestra contiene un número total de 12 grietas en su superficie ya que cada indentación produce un número total de 4 grietas (fig. 3.10 y 3.11).

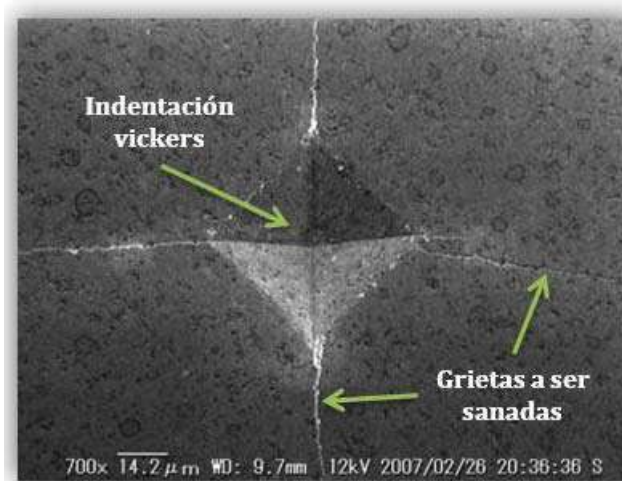


Figura 3.11 Micrografía de barrido que muestran las grietas después de la indentación vickers en $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

3.2 TRATAMIENTO TÉRMICO PARA LA ELIMINACIÓN DE GRIETAS

Una vez que las muestras fueron pre-agrietadas, los experimentos de eliminación de grietas se realizaron en un horno mufla Motoyama tipo *Super Burn* con temperatura máxima de 1600°C como el que se observa en la fig. 3.12.



Figura 3.12 Horno eléctrico en el que se someten las muestras de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a tratamiento térmico

Las muestras, previamente limpiadas por ultrasonido en una solución de alcohol etílico, por 10 min, fueron colocadas en un crisol de mullita en el centro del horno las cuales fueron sometidas a las diferentes condiciones de eliminación de grietas establecidas

como 1000°, 1100°, 1200° y 1300°C como temperatura de eliminación (T_H), y de 1, 3, 6, 12, 24 y 48 horas como tiempo de eliminación (t_H) en base a los reportes de oxidación de estos compuestos [83, 92, 99]. Cada espécimen fue sometido, por separado, a la rampa de calentamiento que se muestra en la [fig. 3.13](#).

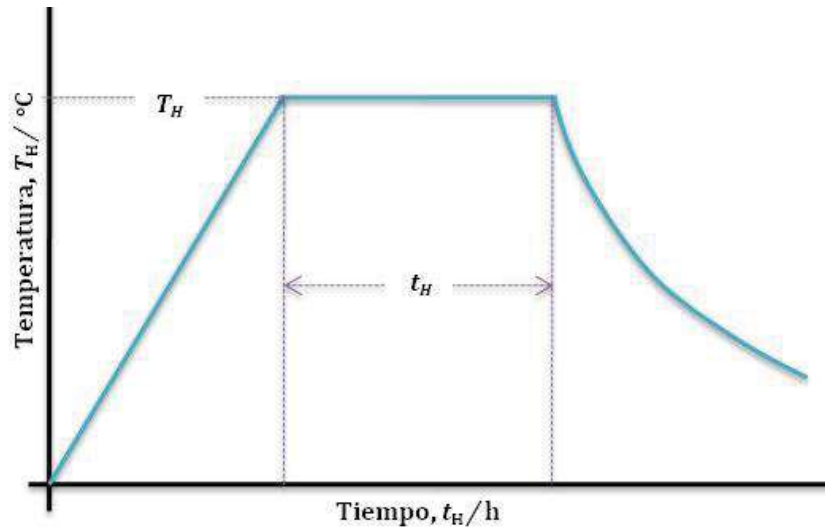


Figura 3.13 Ilustración esquemática del tratamiento térmico de eliminación de grietas al que se someten las muestras de Ni/Al₂O₃

Las muestras pre-agrietadas fueron sanadas en aire y en Ar+1%H₂ a las diferentes temperaturas y tiempos mencionados anteriormente. Para el caso de los experimentos con atmósfera de Ar+1%H₂, se emplearon los mismos hornos usados durante la reducción de los polvos para la preparación del compuesto. El arreglo empleado se muestra en la [fig. 3.14](#).



Figura 3.14 Horno eléctrico usado para el tratamiento térmico en atmósfera de Ar + 1%H₂ compuesto Ni/Al₂O₃ indentado y tratado a las diferentes condiciones de T_H y t_H

La velocidad de calentamiento en todos los experimentos, tanto en aire como en Ar+1%H₂, fue de 400°C/h, el enfriamiento se realizó dentro del horno hasta que alcanzara la temperatura ambiente.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS

A continuación se describen las técnicas de caracterización de los compuestos, la cual se realizó mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) para observar cambios morfológicos y por difracción de rayos X (DRX) para identificar las fases.

3.3.1 Densidad del compuesto

La densidad relativa de cada espécimen sinterizado fue medida por la técnica de Arquímedes usando tolueno.

Para calcular la densidad de la muestra se utilizaron los siguientes elementos: una balanza analítica, el vaso de precipitados con tolueno, un cable de cobre y las muestras.

La muestra, previamente pesada en seco, se sumergió en tolueno por 12 horas a temperatura ambiente. El arreglo usado se muestra en la [fig. 3.15](#) y se explica con detalle en el [anexo II](#). Las muestras, una a la vez, se introdujeron en el vaso sin que los mismos tocaran las paredes de éste. Se tomó entonces la lectura de la balanza, para luego medir la masa del objeto independiente del vaso con tolueno y mediante la fórmula, derivada del principio de Arquímedes, obtener su densidad;

$$\rho_s = \frac{m_d}{(m_h - m_t)/\rho_t} \quad (3.1)$$

donde ρ_s es la densidad del compuesto,

w_d es el peso de la muestra en seco,

w_h es el peso de la muestra en húmedo,

w_t es el peso de la muestra cuando está sumergida en tolueno.

ρ_t es la densidad el tolueno

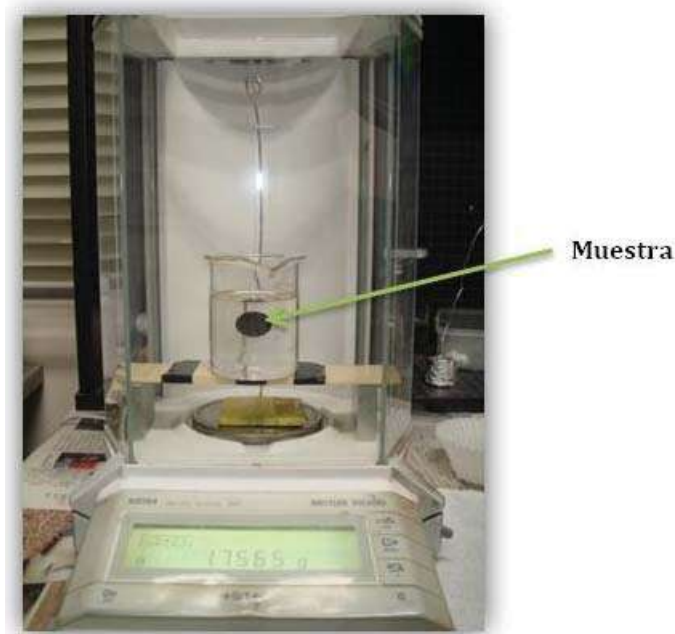


Figura 3.15 Esquema del arreglo usado para la medición de la densidad de los compuestos sinterizados Ni/Al₂O₃

3.3.2 Tenacidad a la fractura

La tenacidad a la fractura se estimó por el método de fractura de indentación mediante técnicas de la JIS R 1607, para cada espécimen con tres indentaciones, a partir de la ecuación siguiente

$$K_{1c} = 0.026 \frac{E^{0.5}(P)^{0.5}a}{C^{1.5}} \quad (3.2)$$

donde K_{1c} es la tenacidad a la fractura (MPa·m^½)

E es el módulo de Young (N/m²)

P es la carga aplicada para la indentación (N)

a es la dimensión de la indentación (m)

C es la longitud de la grieta medida del centro del patrón de indentación (m).

El módulo de Young se asumió un valor de $E = 380$ GPa para todas las muestras (ver [tabla 2.1](#)).

La [fig. 3.16](#) muestra la forma en la cual se midieron las constantes para el cálculo de la tenacidad a la fractura de los compuestos Ni/Al₂O₃.

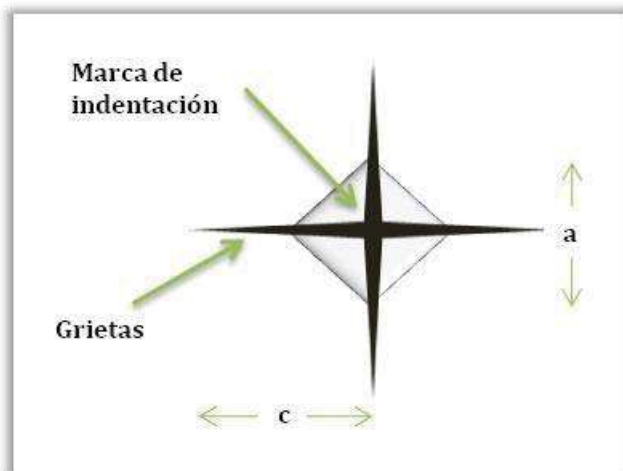


Figura 3.16 Esquema de la medición para el cálculo de la tenacidad de los compuestos sinterizados $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

3.3.3 Difracción de rayos X

La composición de las fases fue identificada usando un difractómetro de rayos X Shimadzu Lab. X, XRD-6000 (fig. 3.17). El rango de detección fue de 20° a 80° con un tamaño de paso de 0.02° y una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$. Mediante esta técnica se analizaron los polvos después del proceso de secado y reducción, así como los compuestos una vez sinterizados y tratados térmicamente.



Figura 3.17 Equipo de difracción de rayos X usado para la caracterización de los compuestos $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

3.3.4 Microscopía electrónica de barrido

El examen morfológico de los compuestos y la microestructura de la fractura se realizó por microscopía electrónica de barrido. La morfología de las muestras sinterizadas, y de las indentaciones antes y después de realizado el tratamiento térmico

de eliminación de los compuestos $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, fueron observadas en un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) *Keyence VE-7800* (fig. 3.18).

Esta técnica se utilizó, principalmente, con la finalidad de estudiar la zona de fractura de los especímenes que fueron sometidos al tratamiento térmico de eliminación de grietas.



Figura 3.18 Microscopio electrónico de barrido usado para la caracterización de los compuestos $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Capítulo IV

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 DENSIFICACIÓN DEL MATERIAL

La densidad relativa de los compuestos Ni/Al₂O₃ obtenidos por sinterización usando PECS (Pulse Electric Current Sintering) fue medida por la técnica de Arquímedes usando tolueno mediante la ecuación (3.1).

La densidad de los compuestos sinterizados por PECS alcanzó al menos el 98% del valor teórico. Los cálculos de densidades relativas arrojaron un valor promedio de 4.137 ± 0.04 gr/cm³, siendo la densidad teórica 4.2 gr/cm³ calculada de la regla de las mezclas. La buena densificación obtenida se atribuye al proceso de sinterización.

4.2 TENACIDAD A LA FRACTURA

La tenacidad a la fractura, de los compactos, se estimó por métodos indirectos usando la siguiente ecuación (3.2).

El módulo de Young se asumió un valor de $E = 380$ GPa para todas las muestras de acuerdo a la [tabla 2.1](#) (ver [Anexo III](#)).

El valor promedio de K_{Ic} de los datos evaluados es $K_{Ic} = 7.005 \pm 0.14$ MPa·m^{1/2}. Este valor es más grande que el reportado para la alúmina monolítica ($K_{Ic} = 3-5$ MPa·m^{1/2}) (ver [tabla 2.1](#)). Este incremento en el valor de la tenacidad se debe al posible refinamiento de la estructura causada por la adición de las partículas de Ni en el material y a que se logró un alta porcentaje de densificación en el material.

4.3 CARACTERIZACIÓN DEL COMPUESTO

La caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) y por difracción de Rayos X (DRX) se realizó en los compuestos después de la sinterización, con el objetivo de conocer la evolución del compuesto durante todo el proceso.

Micrográficas de barrido de una superficie fractura de Ni/Al₂O₃ (fig. 4.1(a)) nos permite observar como las partículas de Ni se encuentran distribuidas entre los granos de Al₂O₃, las cuales tienen una morfología completamente esférica (fig. 4.1 (b)). También se pueden apreciar pequeños poros que resultan de la extracción de las partículas de Ni durante la fractura.

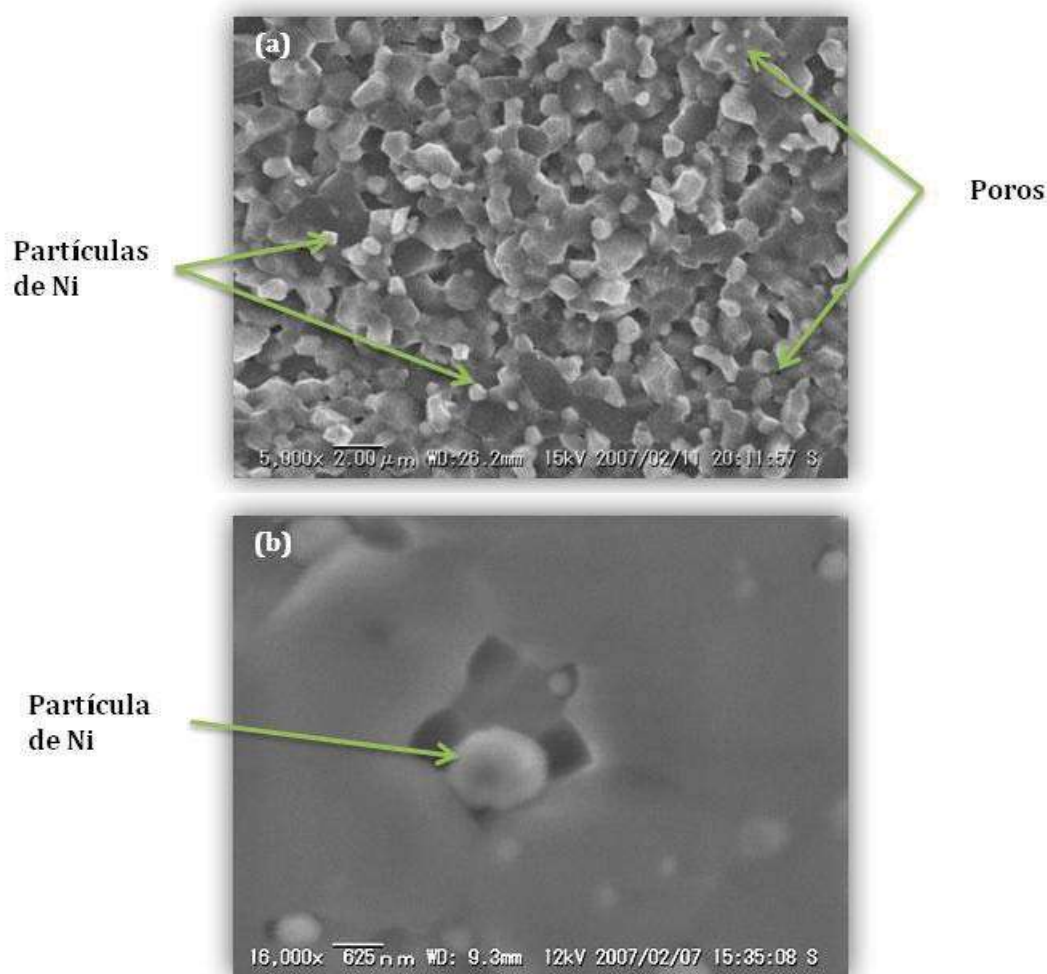
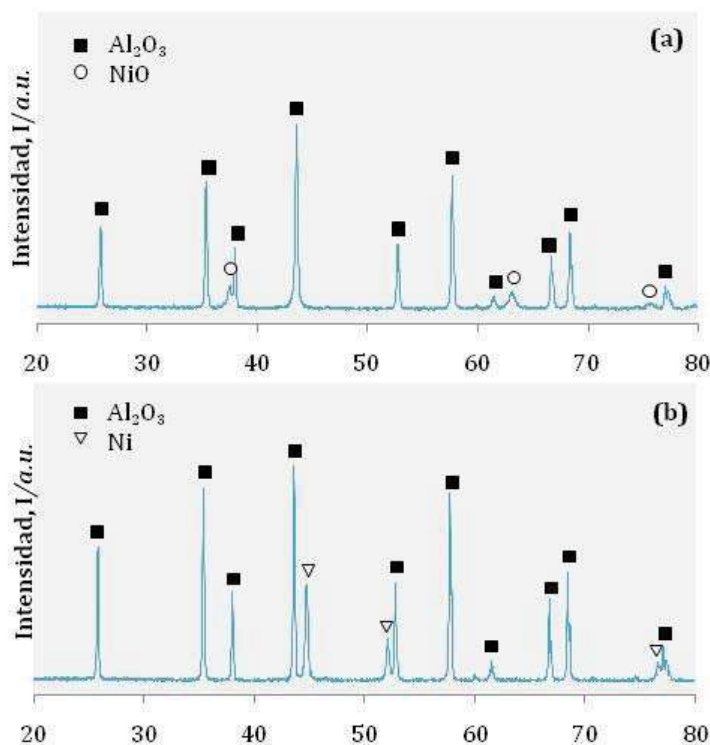


Figura 4.1 Micrografía de MEB de (a) superficie fracturada y (b) morfología esférica de las partículas de Ni del compuesto Ni/Al₂O₃.

La mayoría de estas partículas de Ni se encuentran dispersas homogéneamente localizándose principalmente en límites de grano y puntos triples de la matriz de Al_2O_3 , como ha sido reportado por varios autores [3-6, 9-11, 21, 23, 25, 27].

La técnica de difracción de rayos X se empleó durante todo el proceso de preparación del compuesto $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ final. Los patrones de difracción de los polvos que fueron secados a 300°C mostraron los picos característicos para NiO (fig. 4.2 (a)), mientras que después de la reducción con gas $\text{Ar}+1\%\text{H}_2$ a 600°C por 12 h, las reflexiones principales corresponden a los ángulos de Al_2O_3 y Ni (fig. 4.2 (b)). Los mismos resultados fueron observados para los compactos una vez sinterizados en vacío a 1400°C , los cuales también solo mostraron picos de Al_2O_3 y Ni (fig. 4.2 (c)). Esto nos permite concluir que la reducción y la sinterización en gas $\text{Ar}+1\%\text{H}_2$ y en vacío, respectivamente, permiten obtener un material formado únicamente de partículas de Ni y Al_2O_3 . Entre los diferentes métodos empleados para la producción de un material compuesto, la técnica aquí usada nos permite obtener compactos con una alta densidad y composición final desea.



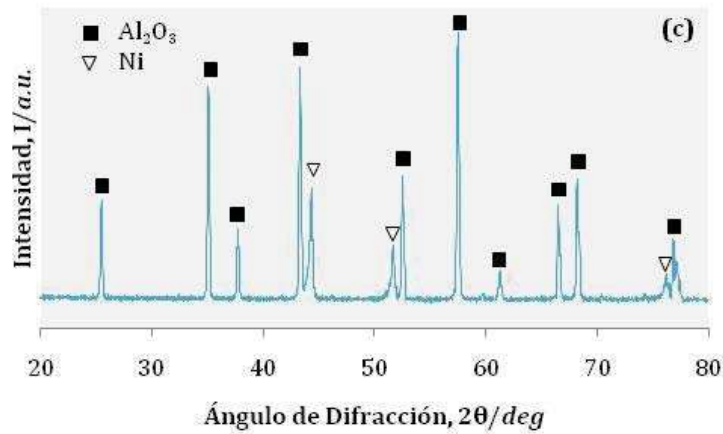
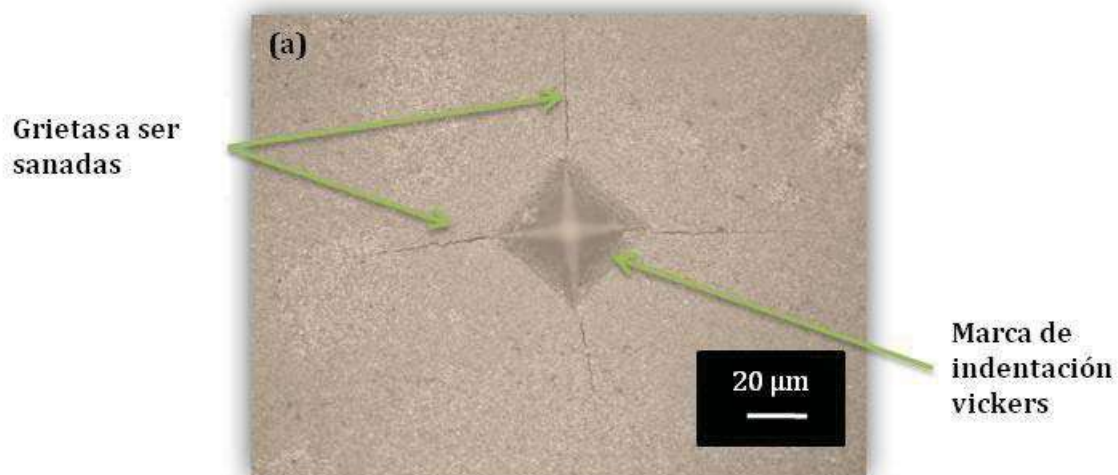


Figura 4.2 Patrones de difracción de rayos X para (a) polvos secados a 300°C, (b) polvos reducidos a 600°C por 12 h en Ar + 1% H_2 y (c) compacto sinterizado en vacío a 1400°C por 5 min.

4.4 EFECTO DE ELIMINACIÓN DE GRIETAS

Para entender el efecto de la temperatura y el tiempo sobre la eliminación de las grietas, las superficies de las muestras fueron analizadas por difracción de rayos X (DRX) para identificar los productos de oxidación y por microscopia electrónica de barrido (MEB) para observar cambios en la superficie. La caracterización por MEB y por DRX se realizó antes y después de los tratamientos térmicos de eliminación de grietas.

La [fig. 4.3 \(a\)](#) y [\(b\)](#) muestran imágenes tomadas por microscopia óptica que revelan que nuestro material posee la habilidad de sanar grietas. Como se puede observar en la [fig. 4.3 \(b\)](#), las muestras después del tratamiento térmico a 1300°C por 3 h adquieren un color azul, característico de la oxidación del níquel y las grietas iniciales ([fig. 4.3 \(a\)](#)) son completamente cerradas.



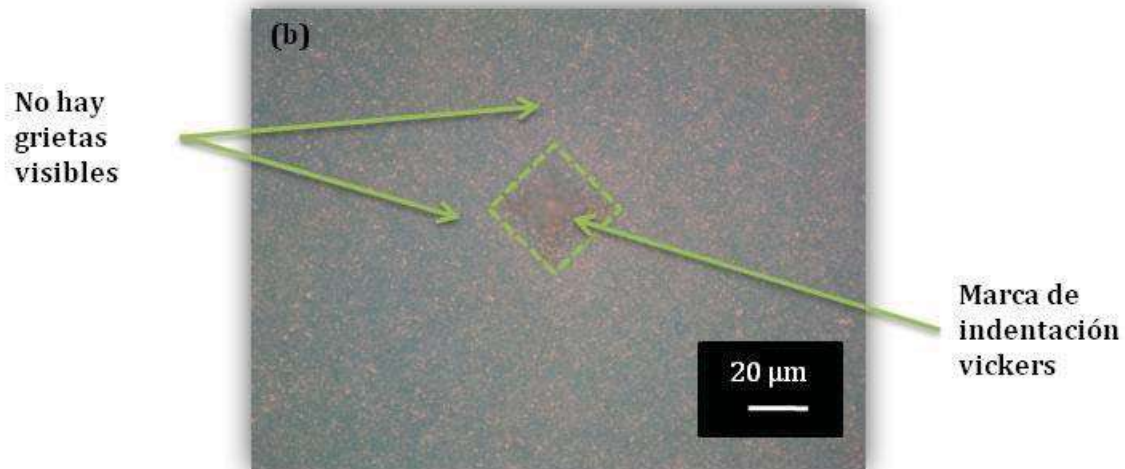
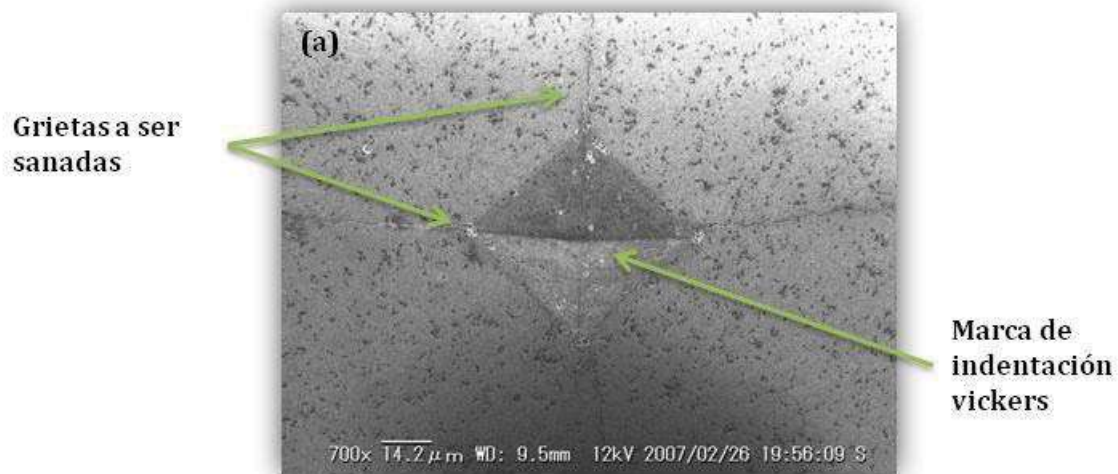


Figura 4.3 Fotografías de microscopia óptica del compuesto $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostrando (a) grietas superficiales iniciales, y (b) tratado térmicamente a 1300°C por 3 h.

Por microscopia óptica, pudimos observar que los compuestos de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, en efecto, presentan esta habilidad de eliminar grietas a elevada temperatura. Para una mejor apreciación y comprobación de este efecto, la muestra fue observada por MEB. La [fig. 4.4](#), nos permiten comprobar que el compuesto $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, mostró el efecto de eliminación de grietas que suponemos, hasta este momento, se debe a la oxidación a elevada temperatura. La [fig. 4.4](#) muestra la marca de indentación inicial y las grietas que fueron sanadas a 1300°C por 3 h, la [fig. 4.4 \(b\)](#) una vez que ha sido tratada térmicamente, no es posible observar las grietas y se dificulta identificar la marca de indentación.



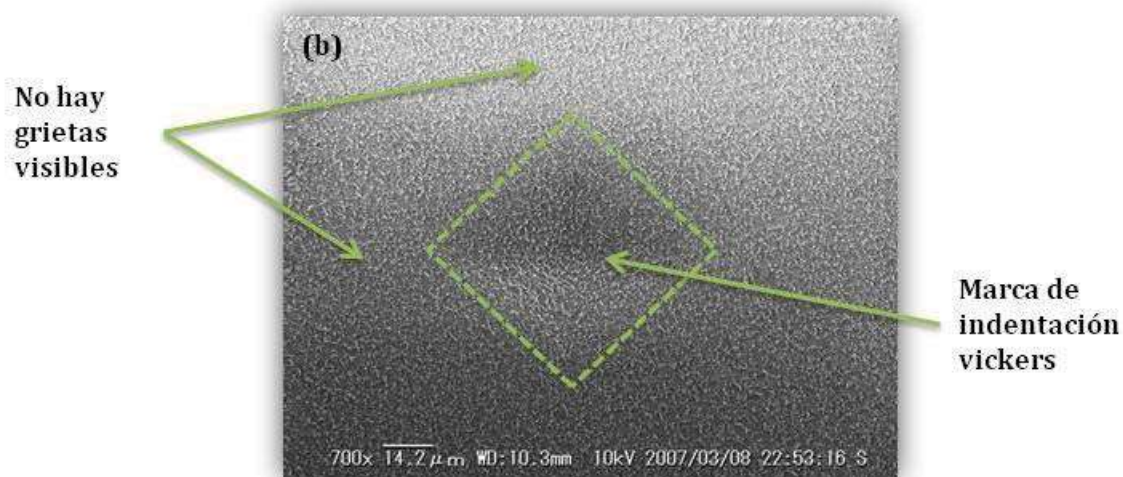


Figura 4.4 Micrografía de MEB que presenta (a) marca de indentación y grietas a sanar, y (b) la misma marca de indentación después de haber sido sanada a 1300°C por 3 h.

Las condiciones iniciales de tratamiento de la muestra fueron 1300°C por 3 h. Sin embargo, la respuesta del material fue diferente conforme se variaron las condiciones de temperatura, tiempo y atmósfera.

El efecto de la temperatura, tiempo y atmósfera de tratamiento, así como el mecanismo de eliminación de grietas serán discutidos en detalle en las siguientes secciones.

4.4.1 Resultados de eliminación de grietas

La relación que existe entre el efecto de eliminación de grietas con la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico se muestran en la [tabla 4.1](#). Las muestras fueron sometidas a los diferentes tiempos, t_H , y temperaturas, T_H , mencionados en la sección 2.2.

Tabla 4.1 Condiciones usadas en este estudio para la eliminación de grietas y sus resultados donde (●) es 90-100% de grietas eliminadas, (▲) es 60-90% de grietas eliminadas, y (■) es 0-60% de grietas eliminadas

	grietas eliminadas					
	1 h	3 h	6 h	12 h	24 h	48 h
1000°C	■	■	■	■	■	■
1100°C	■	■	■	▲	▲	●
1200°C	■	▲	●	●	●	●
1300°C	●	●	●	●	●	●

En la tabla de resultados, se puede observar claramente que a bajas temperaturas incluso a los tiempos más largos usados, en el presente trabajo, la eliminación de grietas fue casi nula, por ejemplo, 1000°C por 48 h. Por otro lado, tenemos que a temperaturas elevadas el tiempo requerido para eliminar por completa las grietas del material se

reduce a solo una hora, 1300°C por 1 h.

Los resultados obtenidos en esta [tabla 4.1](#) fueron calculados con una ecuación sencilla, en la que se relacionan el número de grietas cerradas con el número total de grietas en cada espécimen tratado. Esta ecuación se expresa como sigue:

$$\%C_H = \frac{H_c}{T_c} \times 100 \quad (4.3)$$

donde $\%C_H$; el porcentaje de eliminación de grietas,

H_c ; el número de grietas que fueron sanadas completamente en el espécimen y

T_c ; el número total de grietas en la muestra

El valor de T_c es igual a 12 para todos los especímenes ya que se introdujeron 3 indentaciones con 4 grietas por indentación.

Una representación gráfica de los resultados obtenidos por el tratamiento térmico bajo las diferentes condiciones de tiempo y temperatura puede ser apreciada en la [fig. 4.5](#), la cual pretende facilitar la interpretación de los datos.

Al igual que en la [tabla 4.1](#), el círculo relleno (●) indica un porcentaje de grietas cerradas, para este espécimen, entre el 90-100%, el triángulo relleno (▲) indica un 60-89% de grietas sanadas y finalmente el cuadrado relleno (■) nos muestra las condiciones bajo las cuales solo obtendremos un porcentaje máximo del 59% de eliminación de las grietas. Otra manera de interpretar esta gráfica es mediante las líneas curvas. Cualquier condición sobre la línea continua (púrpura) proporcionará un efecto de eliminación de grietas de al menos el 90%, mientras que por debajo de la línea punteada (negra) el efecto se reduce a un valor máximo del 60%. Una buena interpretación de esta gráfica nos permitirá determinar las condiciones necesarias para obtener el porcentaje de eliminación de grietas requerido, o en su defecto, determinar el porcentaje de eliminación que se obtendrá para ciertas condiciones específicas.

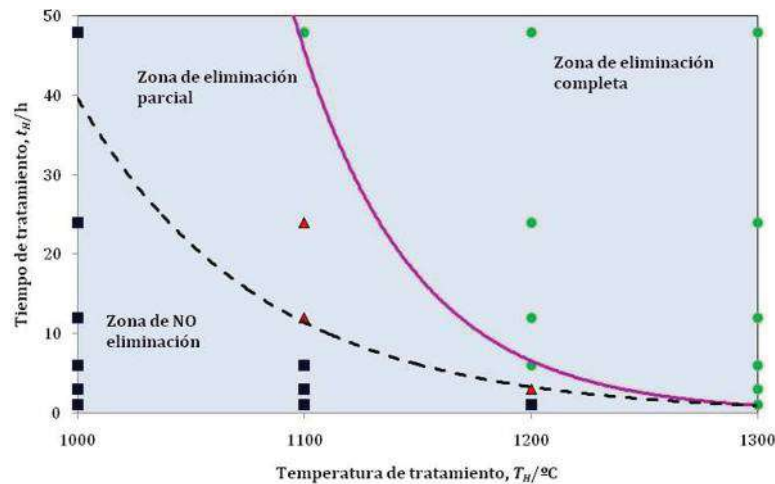


Figura 4.5 Gráfica de resultados para los compuestos de Ni/Al₂O₃ delimitando las zonas de eliminación de grietas para diferentes condiciones de tiempo y temperatura.

4.4.2 Efecto del tiempo en la eliminación de grietas

El efecto de la temperatura y el tiempo de tratamiento sobre el proceso de eliminación de grietas en las muestras pre-agrietadas fueron los principales parámetros estudiados en el presente trabajo.

La [fig. 4.6](#) ilustra el cambio en la morfología de la grieta por el tratamiento térmico en aire como función del tiempo de eliminación. Cuando las grietas fueron calentadas a 1000°C por 1h ([fig. 4.6 \(a\)](#)) el ancho de la grieta no mostró cambio, las grietas no fueron sanadas bajo estas condiciones. Incluso, cuando el tiempo de tratamiento térmico se incremento a 12 h ([fig. 4.6 \(b\)](#)), el ancho de la grieta se redujo, pero la longitud no mostró cambio significativo. Cuando el tiempo alcanzó las 24 h ([fig. 4.6 \(c\)](#)), la grieta parece estar parcialmente cubierta por la formación de un nuevo material en la superficie sin ser completamente cerradas.

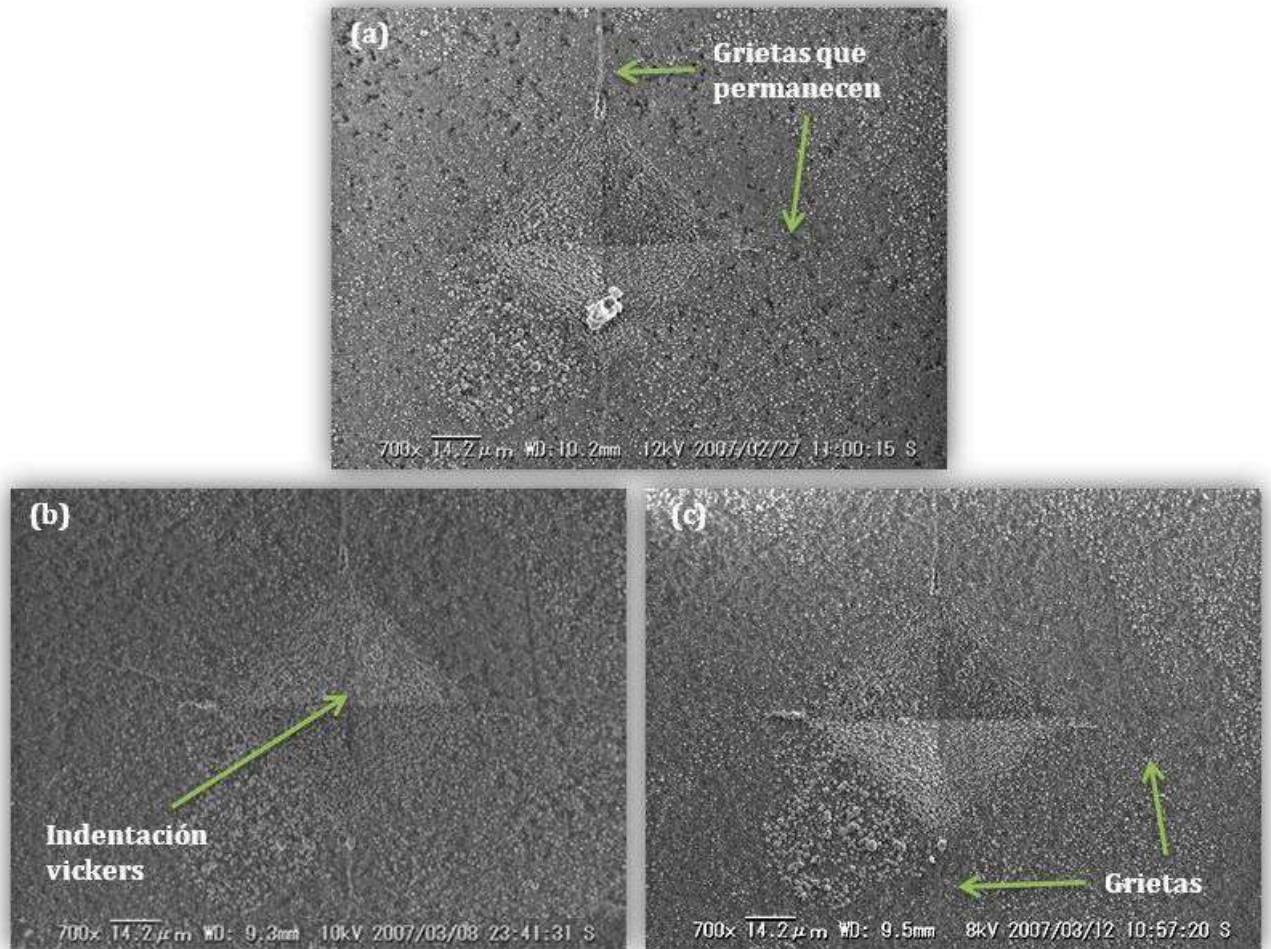


Figura 4.6 Micrografías de MEB del compuesto $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tratado a 1000°C por (a) 1 h, (b) 12 h y, (c) 24 h en aire.

Por otro lado, la [fig. 4.7 y 4.8](#) muestra el efecto del tiempo a 1300°C en aire. Aquí es posible observar el cambio morfológico con mayor facilidad, cuando las grietas fueron tratadas por 24 h ([fig. 4.8 \(a\)](#)), la morfología superficial había cambiado por completo, lo que no permitió identificar la marca de indentación o las grietas iniciales.

Después de 3 horas de tratamiento se pudo identificar la marca de indentación pero no se observaron las grietas superficiales ([fig. 4.7 \(b\)](#)). Se tuvo el mismo efecto cuando la muestras se calentó por 1 h, la única diferencia fue que el cambio en la morfología superficial no era tan obvio comparado con los demás tiempos de tratamiento a esta temperatura.

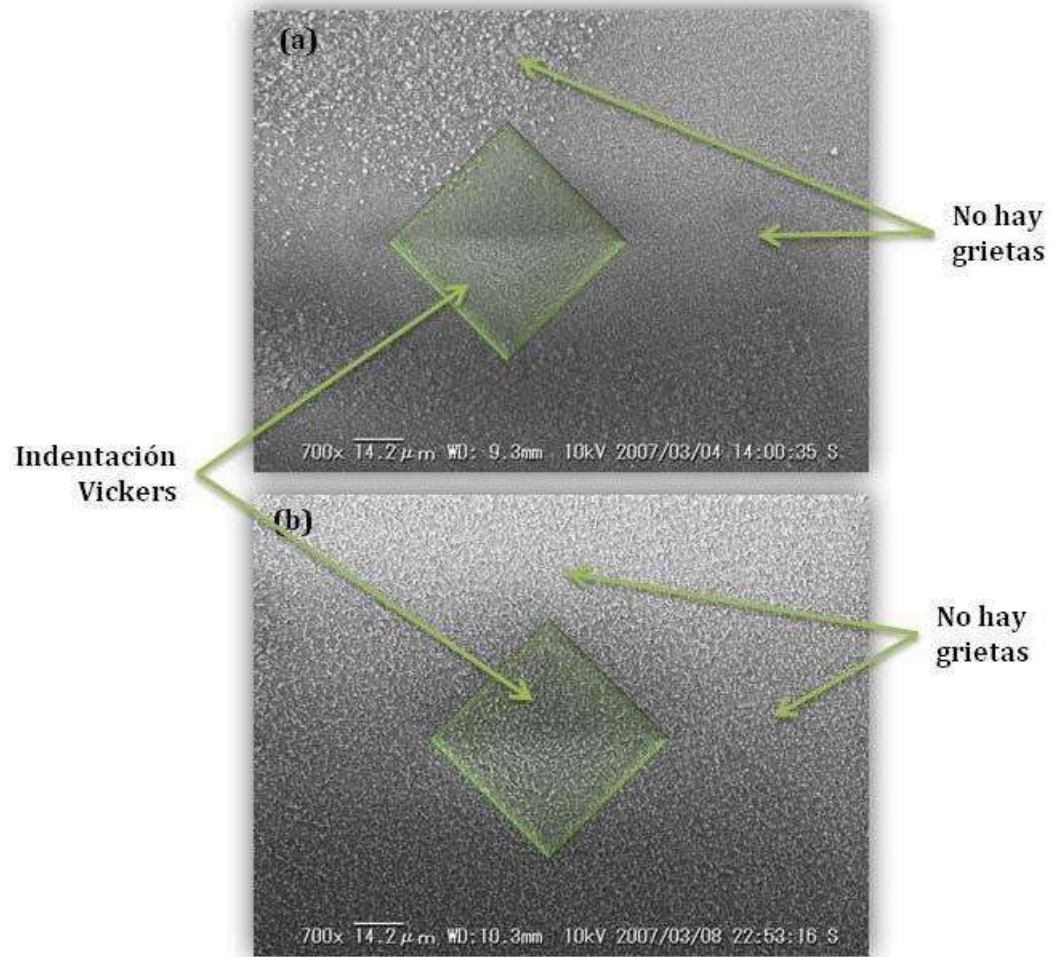


Figura 4.7 Micrografías de MEB del compuesto Ni/Al₂O₃ tratado a 1300°C por (a) 1 h, (b) 3 h.

Como puede apreciarse fácilmente en la [fig. 4.8 \(b\)](#), existe la formación de una fase diferente en la superficie del material después de haber sido tratado térmicamente en aire, esta fase parece aumentar conforme se incrementa el tiempo de calentamiento, dificultando la identificación de la marca de indentación y de las grietas superficiales.

El nuevo material formado en la superficie que parece cubrir las grietas fue caracterizado por DRX y por MEB. La [fig. 4.9](#) muestra los patrones de difracción de los especímenes (a) sin tratamiento y (b) con tratamiento térmico 1300°C por 3 h en aire. Se puede observar que, el contenido de níquel era significativo antes de los tratamientos térmicos ([fig. 4.9 \(a\)](#)), sin embargo, después de haber sido tratadas disminuye hasta considerarse despreciable. Por otro lado, los picos de la espinela NiAl₂O₄ no se detectaron hasta después de que las muestras fueron tratadas térmicamente ([fig. 4.9 \(b\)](#)).

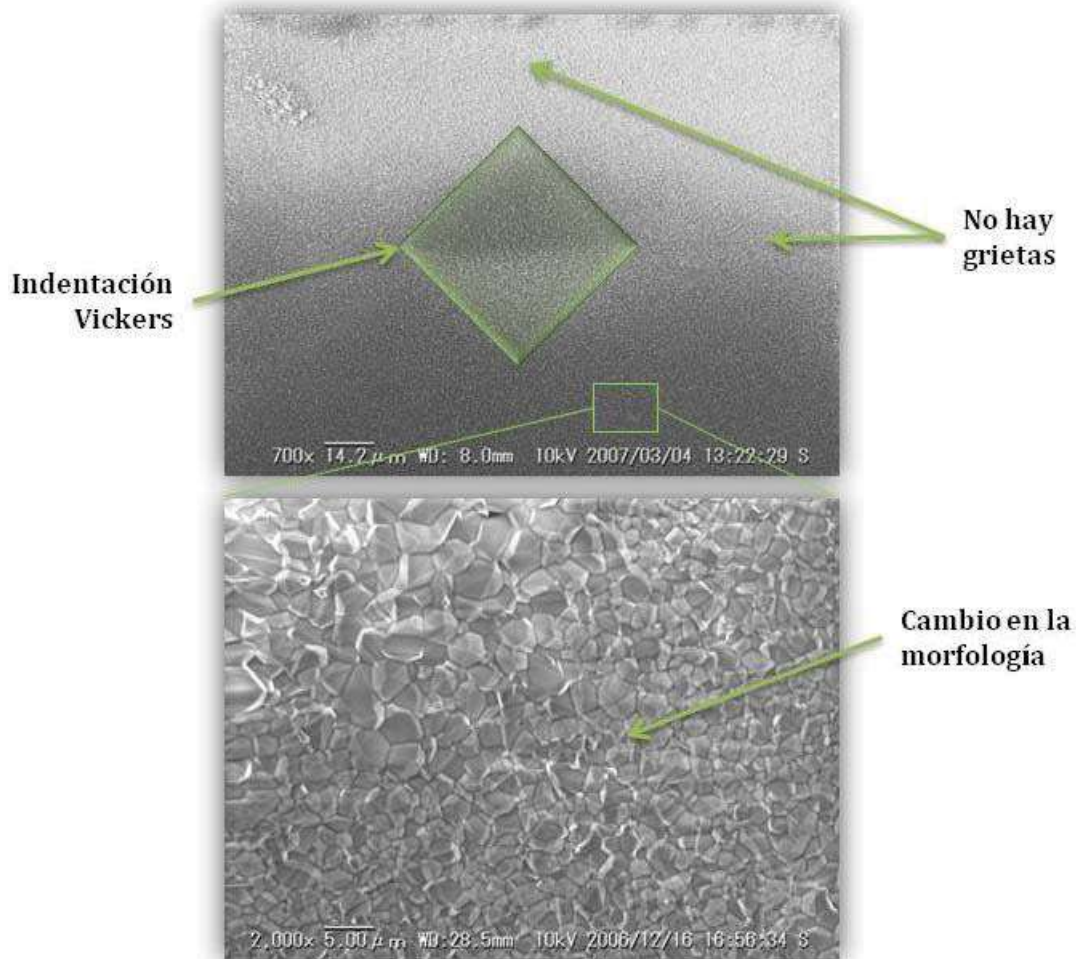


Figura 4.8 Micrografías de MEB del compuesto $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tratado a 1300°C por 24 h mostrando (a) las grietas sanadas y, (b) el cambio en la morfología después del tratamiento.

Estos resultados indican que el material que cubre las grietas es la espinela NiAl_2O_4 . Hasta aquí, no existe duda alguna de que la espinela fue producida por la oxidación de la alúmina y del níquel en la muestra, como en el caso reportado por Nanko y col. [92, 99] para la oxidación a elevada temperatura de los compuestos de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Los resultados mencionados arriba muestran que las grietas en los compuestos de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, así como en el nitruro y el carburo de silicio [61, 65], son sanadas al ser cubiertas por el producto de oxidación, en este caso, por la espinela NiAl_2O_4 producida por la oxidación del níquel y la alúmina después del tratamiento térmico en aire [13].

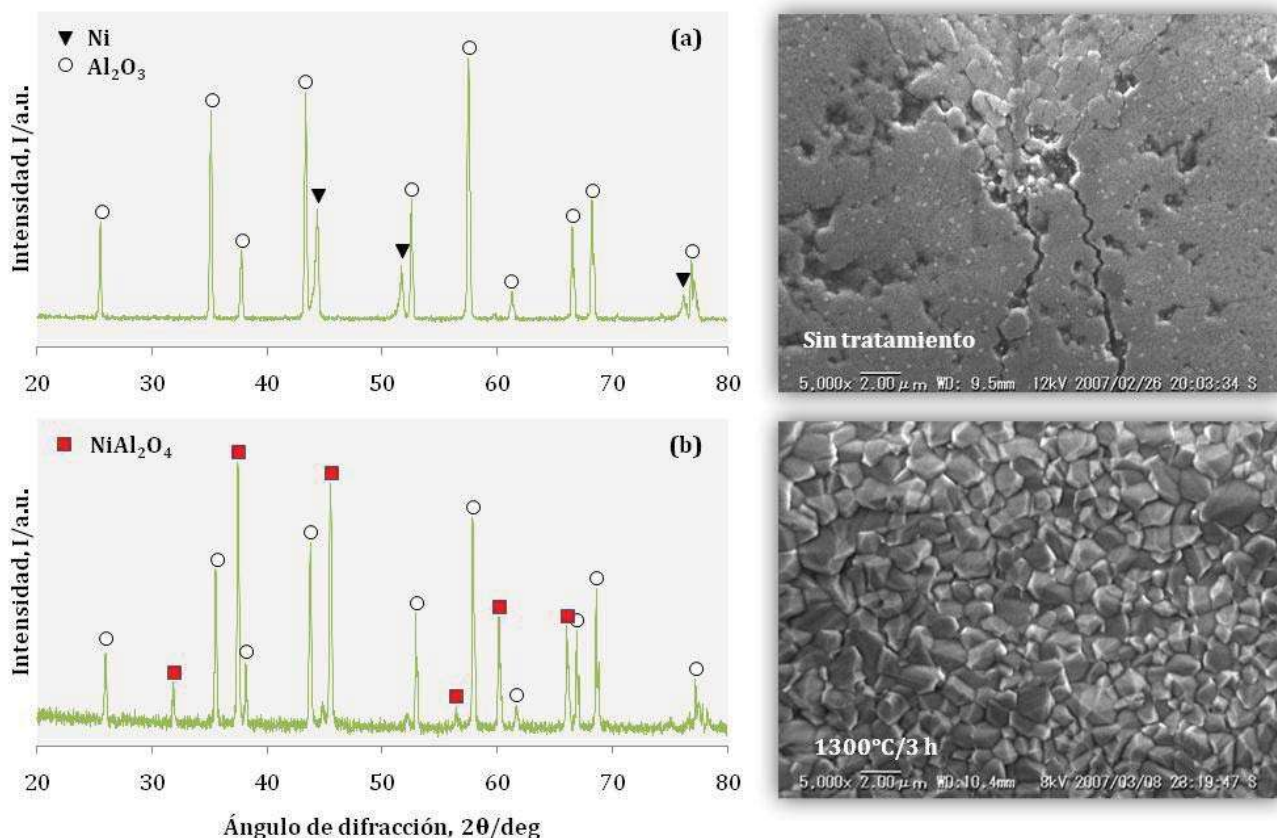


Figura 4.9 Patrones de difracción de rayos X del compuesto Ni/Al₂O₃ (a) sin tratamiento térmico mostrando los picos característicos para Ni y Al₂O₃, y (b) después de ser tratado a 1300°C por 3 h mostrando los picos de NiAl₂O₄ y Al₂O₃.

4.4.3 Efecto de la temperatura en la eliminación de grietas

Por otro lado, el efecto de la temperatura sobre el proceso de eliminación de grietas también fue analizado. Los resultados más relevantes se muestran a continuación.

La fig. 4.10 (a), (b) y (c) muestra las micrografías de MEB que ilustran el cambio en la morfología de la grieta de los especímenes que fueron tratados en aire a temperaturas entre 1000°, 1200°, y 1300°C por 6 h, respectivamente. Cuando los especímenes fueron tratados térmicamente a 1300°C (fig. 4.10 (c)), el producto de oxidación se observó muy claramente, ya que cubrió por completo la superficie de la grieta y del espécimen, haciendo difícil la identificación de la marca de indentación. Durante el tratamiento a 1000°C, las grietas permanecieron intactas, el ancho de las grietas permaneció sin cambio (fig. 4.10 (a)). Sin embargo, cuando la temperatura de tratamiento se incrementó a 1200°C, las grietas fueron parcialmente cubiertas por esta nueva fase identificada, previamente, como el producto de oxidación, NiAl₂O₄ (fig. 4.10 (b)). Conforme a los

resultados anteriores, se puede decir que, a elevadas temperaturas las grietas iniciales son completamente cerradas y para temperaturas más bajas a 1200°C, algunos poros permanecen en las grietas. Estos poros son eliminados a temperaturas mayores. Es decir, entre más alta la temperatura de tratamiento, mayor es el efecto de eliminación de grietas.

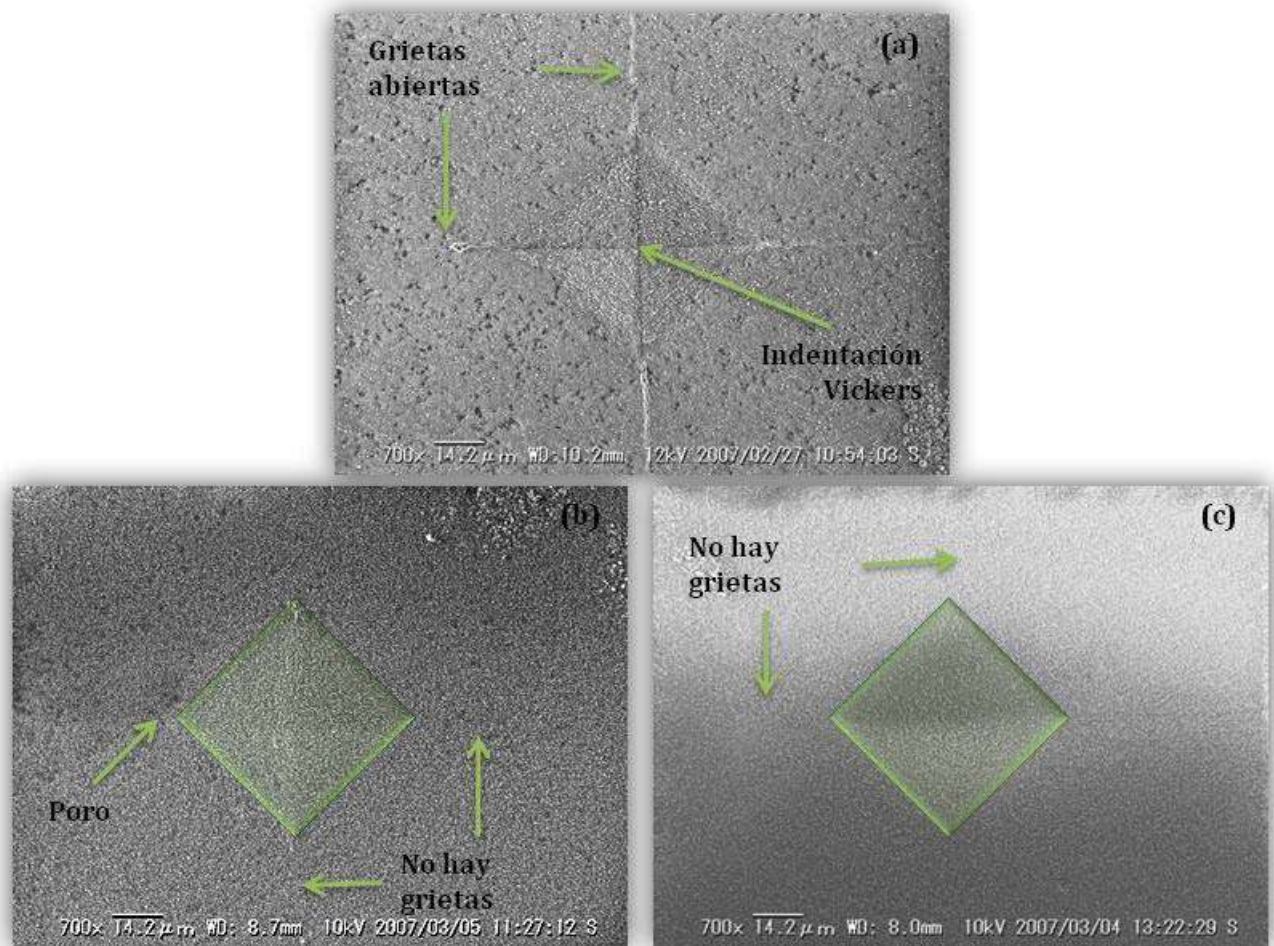


Figura 4.10 Micrografías de MEB para el compuesto $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tratado durante 6 h a (a) 1000°C, (b) 1200°C y, (c) 1300°C en aire.

Otro ejemplo, se tiene al observar las muestras que fueron tratadas por 3 h a 1100°C y 1300°C. La [fig. 4.11 \(a\)](#) muestra la respuesta del material al ser tratada a 1100°C por 3 h, bajo estas condiciones es posible observar con facilidad la grietas iniciales, las cuales no muestran un cambio en longitud o espesor apreciable. Sin embargo, al incrementar la temperatura hasta 1300°C manteniendo el tiempo en 3 h ([fig. 4.11 \(b\)](#)), las grietas son cubiertas nuevamente con la espinela, NiAl_2O_4 .

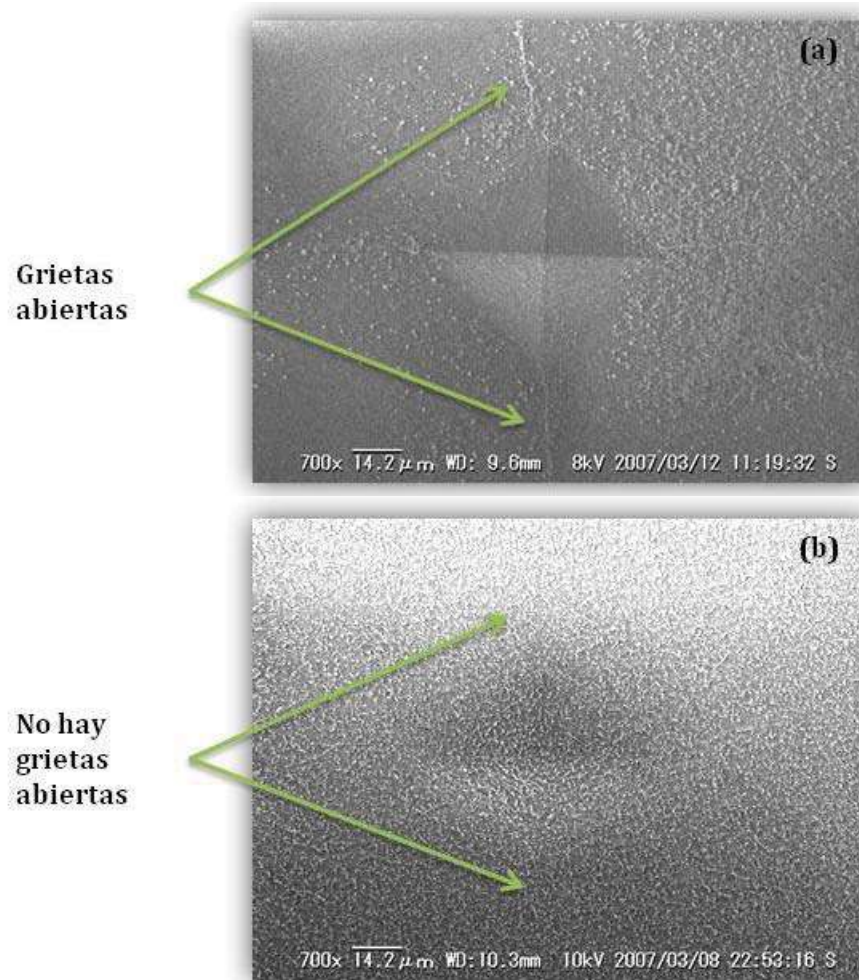


Figura 4.11 Micrografías de MEB del compuesto a $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tratado por 3 h a (a) 1100°C y (b) 1300°C en aire.

Como se observó anteriormente, el efecto de eliminación de grietas depende del tiempo y de la temperatura de tratamiento térmico, para encontrar esta relación, las muestras fueron tratadas bajo diferentes condiciones de T_H y t_H . Estas condiciones de tratamiento térmico de eliminación de grietas proporcionaron los resultados ya mostrados en la [tabla 4.1](#).

Es evidente que el efecto de la temperatura es más marcado que el efecto del tiempo, por lo que podemos suponer que el efecto de eliminación de grietas en los compuestos $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es un efecto térmicamente activado.

4.4.4 Efecto de la atmósfera de trabajo en la eliminación de grietas

Hasta aquí, se tiene que el efecto de eliminación de grietas es causado por la formación de la espínela en la superficie del material durante los tratamientos térmicos en aire, la cual cubre las grietas.

Con el afán de comprobar que la habilidad de eliminar de grietas en nuestro compuesto, es en efecto, producto de un proceso de oxidación, las muestras fueron tratadas bajo las mismas condiciones de temperatura y tiempo pero en una atmósfera de gas Ar +1% H_2 .

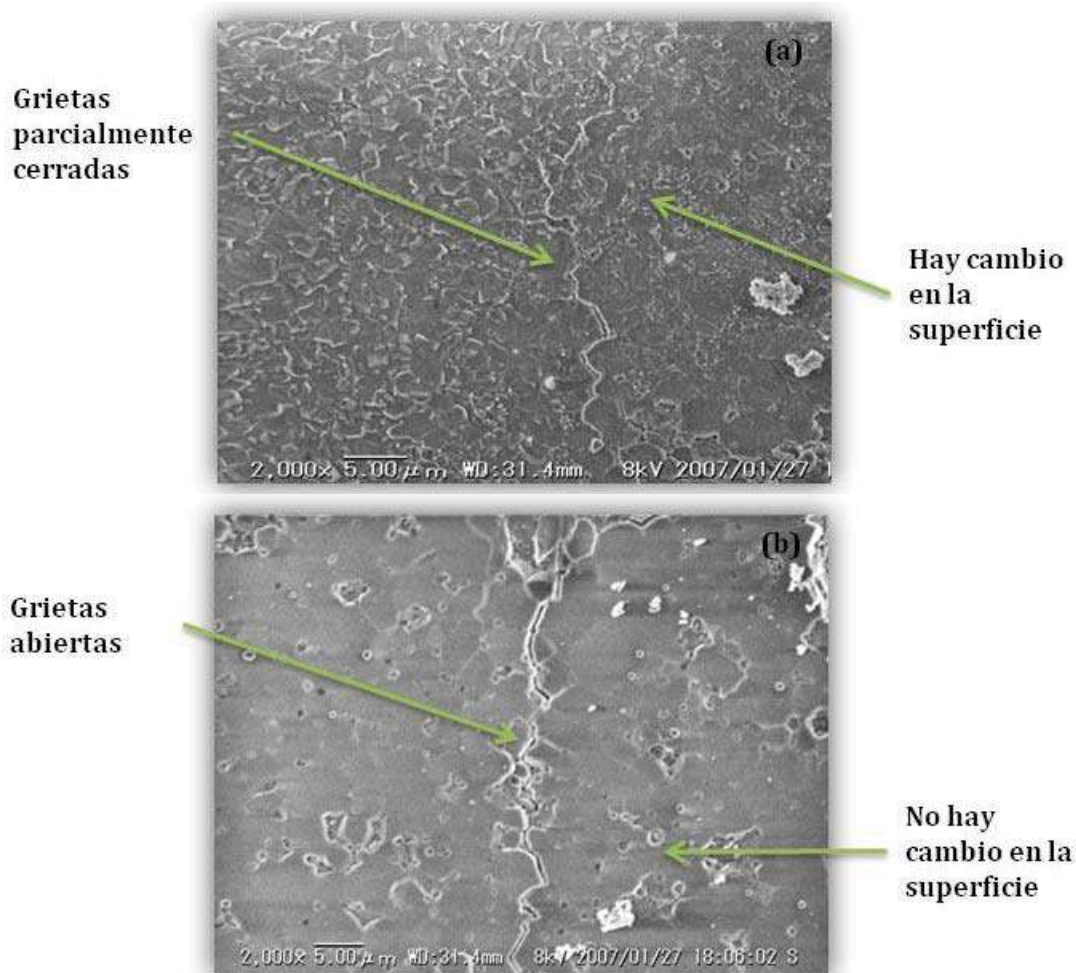


Figura 4.12 Micrografías de MEB del compuesto a Ni/Al_2O_3 tratado a $1200^{\circ}C$ por 12 h en (a) aire y (b) en $Ar+1\%H_2$.

Cuando las muestras fueron tratadas térmicamente bajo una atmósfera de $Ar+1\%H_2$, las grietas en el compuesto Ni/Al_2O_3 permanecieron intactas, no se observó cambio alguno en la morfología superficial del material ni en las dimensiones de las grietas, como puede

observarse en la [fig. 4.12 \(b\)](#) en muestras tratadas a 1200°C por 12 h. Las grietas permanecieron sin ser cubiertas, sin importar el incremento en la temperatura de tratamiento térmico. A diferencia del espécimen que fue tratado bajo las mismas condiciones en aire, el cual mostró el cambio en la morfología característico y una reducción en las dimensiones de la grieta ([fig. 4.12 \(a\)](#)).

Al igual que en los casos anteriores, se realizó un análisis de difracción de rayos X, en el cual no se detectaron picos del producto de oxidación, NiAl_2O_4 , en ningún espécimen tratado térmicamente en $\text{Ar} + 1\%\text{H}_2$ ([fig. 4.13 \(b\)](#)). Es posible suponer que la formación de la espinela en estas condiciones no es suficiente para ser detectada por el difractómetro. Por lo tanto, con esta información, podemos afirmar que el oxígeno es necesario para el efecto de eliminación de las grietas de nuestro material ([fig. 4.13 \(a\)](#)), ya que bajo condiciones reductoras, las grietas en el material permanecieron sin cambio alguno.

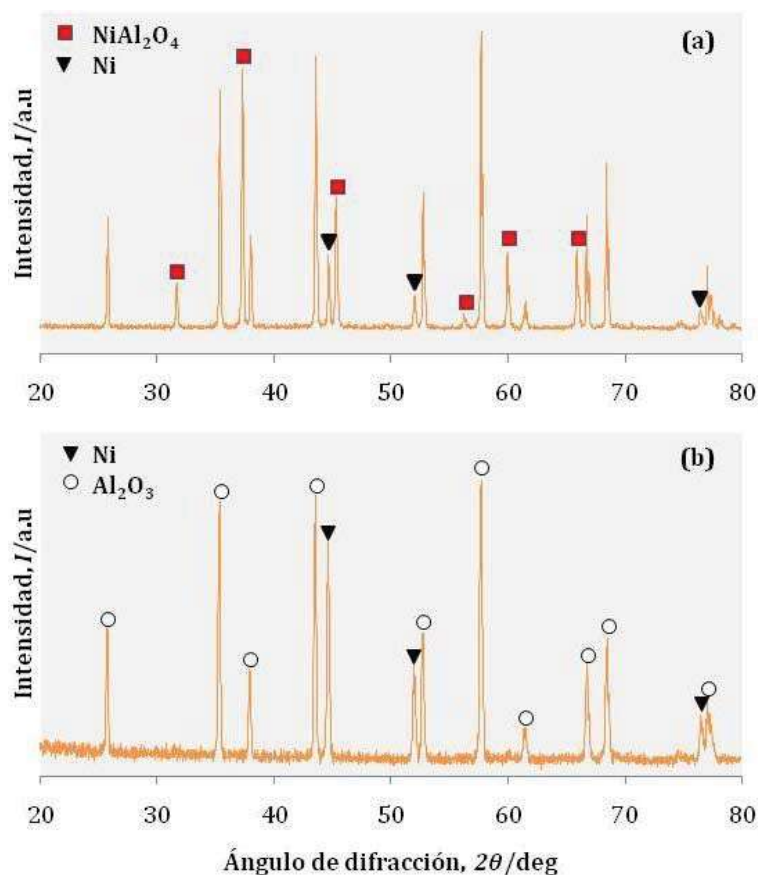


Figura 4.13 Patrones de difracción de rayos X para los especímenes de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ que fueron tratados a 1200°C por 12 h en (a) aire y (b) en $\text{Ar} + 1\%\text{H}_2$.

La necesidad del oxígeno para eliminar grietas ya había sido reportado por Houjou y col., (2004) cuando describió que para la eliminación de grietas en el nitruro de silicio, el oxígeno del aire es necesario para producir SiO_2 [71] y cuando Nakao y col., (2005) establecieron que se requería el oxígeno para eliminar las grietas en los compuestos SiC/alúmina [78].

De esta manera podemos decir que, si la superficie de la grieta es expuesta al aire atmosférico a elevadas temperaturas, entonces los granos de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se oxidarán permitiendo que las grietas superficiales sean cubiertas con el producto de oxidación siendo este el efecto de eliminación de grietas de nuestro material.

Los datos presentados en estas secciones son los datos más significativos que se obtuvieron durante la experimentación, y los que se consideraron que serían más ilustrativos para demostrar el efecto de eliminación de grietas que es de interés en esta investigación.

4.4.5 Mecanismo de eliminación de grietas

Aunque el efecto de eliminación de grietas ha sido estudiado por muchos años, no existe un consenso general en los mecanismos de operación de eliminación de grietas. Se ha sugerido por varios autores [58, 71, 78] que el cierre de las grietas ocurre cuando las grietas son cubiertas por el producto de oxidación. En base a los resultados obtenidos, en el presente trabajo, proponemos el siguiente mecanismo de eliminación de grietas para los compuestos de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Podemos decir que, si la superficie de la grieta es expuesta al aire atmosférico a elevadas temperaturas, entonces los granos de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se oxidarán. Debido a que los análisis de difracción de rayos X de los compuestos tratados térmicamente (fig. 4.9 (a) y (b)) no detectaron picos de NiO , se espera que la reacción de oxidación de las partículas de Ni en la matriz de Al_2O_3 siga la reacción de equilibrio establecida por Tuan y Brook (1992) [13]:



$$\Delta H_f = -467.93 \text{ kJ/mol}$$

Por lo tanto, el efecto de eliminación de grietas en las muestras de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es el resultado de la formación de una capa de espinela, NiAl_2O_4 , sobre la superficie debido a la oxidación a elevada temperatura siguiendo la reacción de equilibrio mostrada en la [ec. 4.4](#). A elevada temperatura las superficies reaccionan con el oxígeno en el aire, hasta entonces las grietas son completamente sanadas por el producto de oxidación.

El proceso de oxidación de los compuestos $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es principalmente un proceso de difusión [101]. Nanko y col., reportaron que, para los nanocompuestos de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, la formación de la NiAl_2O_4 sobre la superficie inicial ocurre por la difusión hacia el exterior de los cationes y la difusión hacia el interior de los iones de oxígeno a lo largo del límite de grano [99].

Para los compuestos $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, la relación de difusión hacia el interior y el exterior no es muy clara, Nanko y col., [99, 100] suponen que la formación de los huecos dentro de la zona oxidada es evidencia directa de la difusión hacia el exterior de los cationes para disminuir el volumen de expansión de las partículas de Ni por la oxidación. Mientras que la formación de la capa superficial de NiAl_2O_4 es también una buena evidencia de la difusión hacia el exterior de los cationes, en particular, los iones de Ni. De otra manera, la existencia de la difusión hacia el exterior de los cationes a través de la zona oxidada, proponen, disminuye la expansión volumétrica de la dispersión metálica debido a la oxidación. Una mayor contribución de la difusión de los cationes durante la oxidación a elevada temperatura de los compuestos de matriz cerámica con dispersión metálica conduce a la formación de huecos en la zona oxidada.

La [fig. 4.14](#) muestra una micrografía de barrido del corte de la sección transversal de los compuestos $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tratada a 1300°C por 24 h. La muestra fue previamente desbastada con papel de SiC de 100 a 1200 y pulida con suspensión de diamante hasta una terminación a espejo, con la finalidad de poder observar las diferentes capas de oxidación reportadas en la bibliografía.

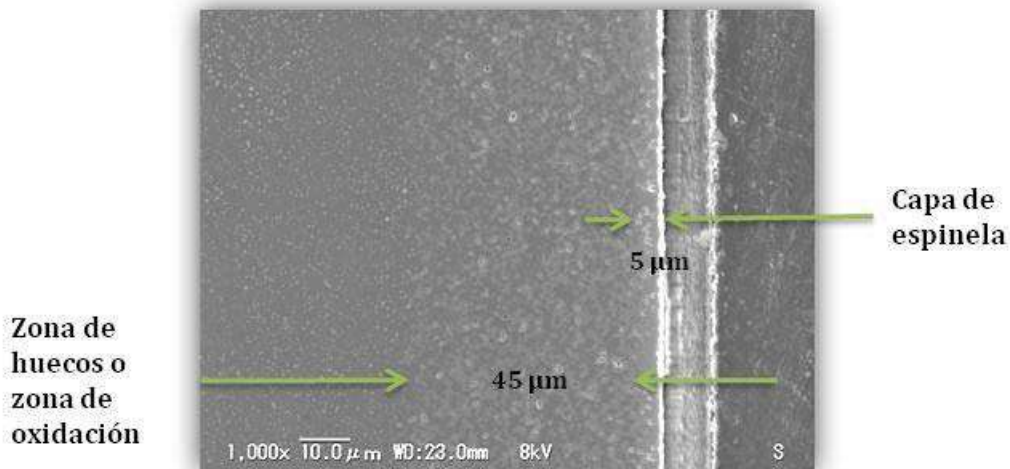


Figura 4.14 Micrografía de MEB de la sección transversal del compuesto $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tratado a 1300°C por 24 h.

Afortunadamente se encontró que, en la región de la superficie hasta una profundidad de $50\ \mu\text{m}$, no se observan partículas de Ni, pero son apreciables granos de mayor tamaño que las partículas de Ni. En esta región se pueden observar huecos de tamaño fino que corresponden a la difusión de los cationes hacia la superficie del material. Sobre la superficie se puede apreciar una delgada capa del mismo color que los granos en el interior en la zona oxidada. Esta capa es la espinela NiAl_2O_4 , la cual es el producto de oxidación de las partículas de Ni y la matriz de Al_2O_3 . La capa superficial fue identificada por DRX y, en base a los reportes [83, 92, 99], los granos localizados en la región oxidada tienen la misma composición.

Basándonos en este análisis, el mecanismo de eliminación de grietas propuesto, establece que las grietas son sanadas al ser cubiertas con el producto de oxidación, NiAl_2O_4 . Como ya mencionamos, la espinela se forma durante el tratamiento térmico por la reacción de oxidación ya que el oxígeno es capaz de penetrar en el material y reaccionar con los cationes que difunden hacia el exterior, formando la capa de espinela en la superficie del material (fig. 4.15), dejando a su paso huecos, hasta que la grieta es completamente cubierta y no es posible observarla. Como se puede apreciar en las micrografías de barrido, existe la presencia de huecos en nuestro material, así como también de esta nueva superficie que se posiciona sobre la grieta y sobre toda la superficie.

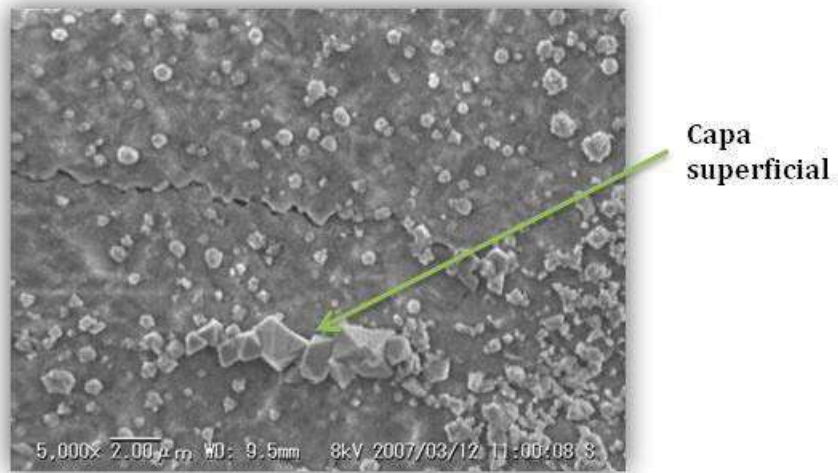


Figura 4.15 Micrografía de MEB del compuesto Ni/Al₂O₃ tratado a 1000°C por 24 h.

La [fig. 4.16](#) ilustra el mecanismo de eliminación propuesto.

- Primero, el material está formado de una distribución uniforme de partículas de níquel en los límites de grano de alúmina a temperatura ambiente ([fig. 4.16 \(a\)](#)).
- Segundo, el oxígeno atmosférico, al elevar la temperatura, reacciona con los cationes que viajan hacia el exterior conforme este viaja hacia el interior ([fig. 4.16 \(b\)](#)).
- Tercero, la reacción del oxígeno con los cationes forma una capa de espinela en la superficie y a lo largo de algunos granos de alúmina y de los huecos dejados por las partículas de níquel que emigraron hacia el exterior para formar la capa de espinela ([fig. 4.16 \(c\)](#)).

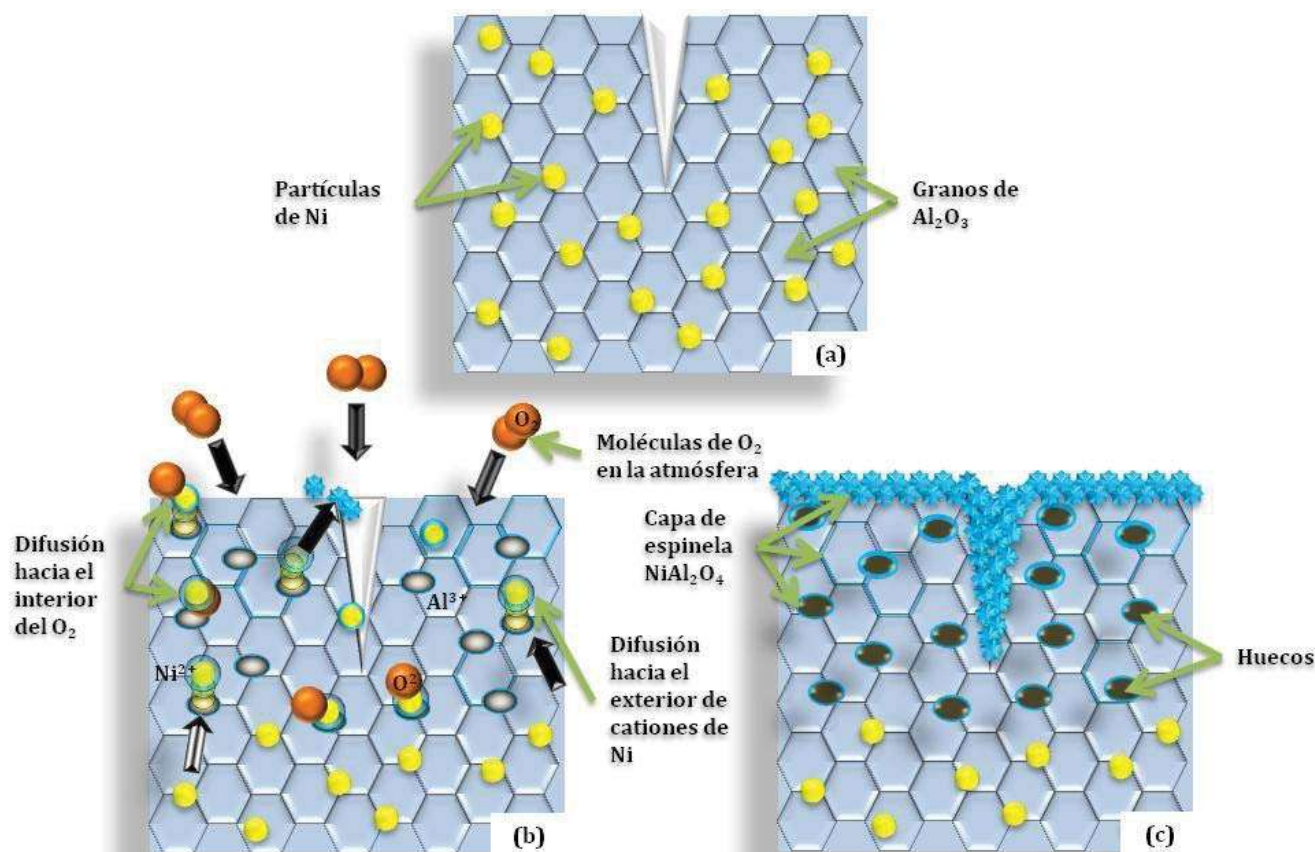


Figura 4.16 Esquema del mecanismo de eliminación de grietas propuesto para los compuestos de 5% Ni/Al₂O₃ donde (a) compuesto a temperatura ambiente, (b) compuesto al elevarse la temperatura mostrando la difusión de los cationes y iones de oxígeno, (c) compuesto al final del tratamiento térmico en el cual la grieta ha sido completamente cerrada.

4.4.6 Energía de activación del proceso de eliminación de grietas

El mecanismo de eliminación propuesto establece que a elevadas temperaturas la superficie de los compuestos Ni/Al₂O₃ reacciona con el oxígeno del aire y entonces las grietas son completamente restauradas por los productos de oxidación. Nanko y col., [99] reportaron que, para los compuestos Ni/Al₂O₃, el crecimiento de la capa de oxidación es predominantemente un proceso de transporte de masa a lo largo del límite de grano en la zona de oxidación. La formación de la espinela ocurre sobre la superficie original debido a la difusión hacia el exterior de los cationes y de los iones oxígeno a lo largo del límite de grano. Como Nanko y col. reportaron, [83, 92, 99], el crecimiento de la zona oxidada sigue un comportamiento parabólico, el cual puede ser expresado por:

$$x^2 = k_p t \quad (4.5)$$

donde x es el espesor de la capa oxidada (m)

t es el tiempo (h)

k_p es la constante de velocidad parabólica.

Cuando las grietas son llenadas con la NiAl_2O_4 con un espesor x_H^* , la ecuación (4.5) puede ser reescrita como:

$$x_H^{*2} = k_p t_H^* \quad (4.6)$$

donde t_H^* significa el tiempo para completar la eliminación de las grietas.

De ahí tenemos que si:

$$\frac{x_H^{*2}}{t_H^*} = k_p = k'_p \exp\left(-\frac{Q_H}{RT_H}\right) \quad (4.7)$$

Entonces se puede obtener la relación siguiente:

$$t_H^{*-1} = \frac{k_p}{x_H^{*2}} = \frac{k'_p}{x_H^{*2}} \exp\left(-\frac{Q_H}{RT_H}\right) \quad (4.8)$$

donde Q_H es la energía de activación aparente para la eliminación de grietas,

R es la constante de los gases y

T_H es la temperatura absoluta de tratamiento térmico.

La [fig. 4.17](#) muestra la relación entre t_H^{*-1} y la T_H . En pocas palabras, $T_H = 1300^\circ\text{C}$ es para $t_H^* = 1$ h, $T_H = 1200^\circ\text{C}$ es para $t_H^* = 6$ h, y $T_H = 1100^\circ\text{C}$ es para $t_H^* = 48$ h. La sensibilidad de la velocidad de eliminación de grietas sobre la temperatura incrementa con el incremento de Q_H . El valor de Q_H calculado para los compuestos $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es 345 kJ/mol. Este resultado está en acuerdo con la energía de activación para la difusión en el límite de grano del níquel en los granos de alúmina reportado por Komatsu (1976) [103]. Por lo tanto, el tiempo mínimo de eliminación de grietas puede ser calculado como función de la temperatura de eliminación usando la ec. (4.8) y la energía de activación como sigue:

$$\frac{t_H^{*-1}}{h^{-1}} = 2.9 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{345 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT_H}\right) \quad (4.9)$$

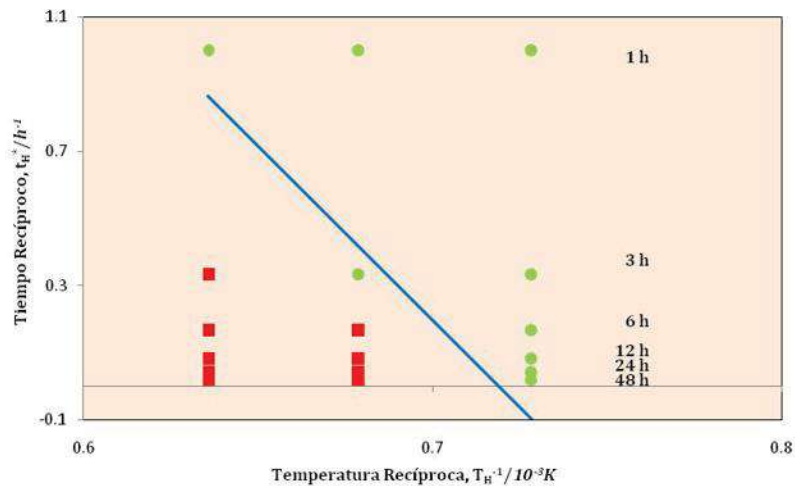


Figura 4.17 Gráfica de la relación entre el tiempo y la temperatura de tratamiento, t_H^* y T_H respectivamente, sobre el efecto de eliminación de grietas de los compuestos $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

El valor de Q_H es más grande que la energía de activación necesaria para el SiC (135 kJ/mol) para la oxidación a 1000-1400°C [105].

Estos resultados indican que la eliminación de grietas en los compuestos $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es más sensible a la temperatura de tratamiento que el SiC, pero muy similar al de los compuestos de alúmina reforzados con SiC (334 kJ/mol) (ver [tabla 2.5](#), sección 2.3).

Sin embargo, el efecto de eliminación de grietas para la SiC/mullita es mucho más sensible a la temperatura, su energía de activación es de 413 kJ/mol ([fig. 4.18](#)).

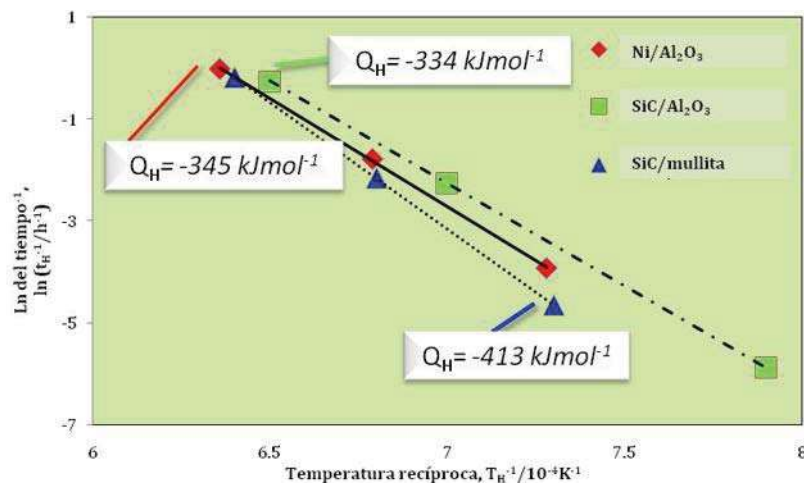


Figura 4.18 Gráfica de la relación entre el tiempo y la temperatura de tratamiento, t_H^* y T_H respectivamente, sobre el efecto de eliminación de grietas de los compuestos $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{SiC}/\text{Mullita}$.

A partir de los resultados experimentales obtenidos y de la [ec. \(4.9\)](#) podemos establecer las condiciones óptimas para una eliminación completa de las grietas, en el material compuesto de Ni/Al₂O₃, como 1300°C por 1 h, 1200°C por 6 h y 1100°C por 48 h.

Capítulo V

CONCLUSIONES

Los compuestos de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostraron un efecto de eliminación de grietas por la formación de un compuesto producto de la oxidación de los componentes del material.

Los resultados experimentales revelaron que al alcanzar temperaturas y tiempos arriba de los $1100^\circ\text{C}/48\text{ h}$, $1200^\circ\text{C}/6\text{ h}$, y $1300^\circ\text{C}/1\text{ h}$, las grietas en los compuestos son completamente eliminadas. Debajo de estas temperaturas el porcentaje de eliminación de grietas disminuye considerablemente.

El efecto de eliminación de grietas se logró cuando las muestras fueron tratadas térmicamente en aire al ser llenadas con el producto de oxidación, el cual fue identificado por difracción de rayos X como la espinela NiAl_2O_4 . La espinela es formada por la oxidación de la matriz de alúmina y las partículas de níquel.

Las mismas condiciones de temperatura y tiempo fueron estudiadas en una atmósfera de $\text{Ar}+1\%\text{H}_2$ para comprobar que el oxígeno es necesario para activar este efecto. Los resultados fueron los esperados, ninguna grieta fue sanada en estas condiciones, el efecto de eliminación de grietas no fue observado. Este cerámico puede sanar las grietas en aire pero no en gas $\text{Ar}+1\%\text{H}_2$.

Se concluyó, que los compuestos $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ necesitan el oxígeno del aire para producir la espinela NiAl_2O_4 , mediante la difusión a elevada temperatura de los cationes hacia el exterior y de los iones oxígeno hacia el interior de la muestra. La evidencia de la difusión hacia el exterior de los cationes es la formación de una fase nueva en la superficie del material, así como también la presencia de poros en una zona, llamada zona de oxidación, dentro del material.

El mecanismo de eliminación de grietas se basa en que a elevada temperatura el oxígeno puede penetrar en el material y reaccionar con los cationes que difunden hacia afuera formando la espinela. Este producto de oxidación, es el material que se encarga de llenar las superficies de las grietas cubriéndolas por completo al igual que toda la superficie de la muestra.

Los resultados mostraron que el efecto de eliminación de grietas depende de la temperatura y el tiempo de tratamiento, siendo más sensible a los cambios de temperatura. Es necesario suficiente tiempo y temperatura para lograr una completa eliminación de las grietas, sin embargo, se puede asumir que un incremento en la temperatura de tratamiento sería más útil que un incremento en el tiempo.

La energía de activación calculada para este compuesto corrobora lo aquí expuesto, ya que entre más grande es este valor, más sensible es a los cambios de temperatura. El valor calculado de la energía de activación de los compuestos de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es 345 kJ/mol, valor comparable con la energía de activación para la difusión en el límite de grano del Ni en Al_2O_3 reportado por varios autores.

El efecto de eliminación de grietas en los compuestos $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ha demostrado que puede mejorar la tenacidad y la confiabilidad en servicio del material, ya que si el material es fracturado durante el maquinado, este puede ser tratado térmicamente y recuperar sus propiedades iniciales. Si fractura durante servicio a bajas temperaturas solo es necesario tratarlo nuevamente para eliminar estos defectos. Mientras que, si el material es usado a elevadas temperaturas en ambientes oxidantes, esto podría asegurar un buen desempeño del material e incrementar su tiempo de vida.

RECOMENDACIONES

Con la finalidad de tener material para comparar, se recomienda evaluar el efecto de eliminación de grietas cuando el material es sometido a esfuerzos de fatiga estáticos y cíclicos, éste análisis puede considerarse un factor importante para la realización de trabajos futuros, así como la evaluación mecánica de este antes y después de los esfuerzos.

El material de refuerzo juega un papel importante en el efecto de eliminación de grietas, por lo que se considera importante determinar el efecto que tendría la variación en la cantidad de refuerzo en el compuesto.

Sabemos por conclusión que, el efecto de eliminación de grieta en este material es causado por la formación de la espinela en la superficie del material debido a la reacción de las partículas de níquel y los granos de alúmina, pero lo que sucedería con este efecto si las partículas de níquel no fueran suficientes es un problema a considerar, así como también determinar si el efecto de eliminación de grietas se presentará nuevamente una vez que se ha formado la capa de espinela en la superficie mientras se tengan partículas de Ni sin reaccionar.

También es importante determinar cuál es la distancia máxima que pueden viajar los cationes hacia el exterior del material

Se puede estudiar el efecto de eliminación de grietas si el material trabaja a elevadas temperaturas conteniendo un gas inerte o reductor, pero rodeado con oxígeno en su parte exterior y saber la posibilidad de que éste sane sus grietas.

Para complementar el presente trabajo se recomienda que se evalúe el efecto de eliminación de grietas en tiempos prolongados dado que los procesos de oxidación ocurren en tiempos más largos que los aquí tratados.

Las propiedades mecánicas del material antes y después de los tratamientos térmicos, tales como tenacidad a la fractura y la resistencia a la flexión, son parámetros a considerar para trabajos futuros.

Anexo I

CÁLCULO DE CANTIDADES

1.A. PREPARACIÓN DE LA SUSPENSIÓN

El método de solución acuosa precisa de la determinación las cantidades de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, agua destilada y surfactante (jabón líquido convencional) necesarias para la preparación de la suspensión. Los cálculos realizados se muestran a continuación.

Se determinó el volumen molar de la Al_2O_3 y del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ necesarios partiendo de sus densidades y sus pesos molares.

$$\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3.99 \text{ g/cm}^3$$

$$w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 101.96 \text{ g}$$

$$\rho_{\text{Ni}} = 8.9 \text{ g/cm}^3$$

$$w_{\text{Ni}} = 58.7 \text{ g}$$

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 20.00 \text{ g}$$

$$w_{\text{Nitrato}} = 290.72 \text{ g}$$

a. Cantidad de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$\frac{V_{\text{Ni}}}{V_{\text{Al}_2\text{O}_3} + V_{\text{Ni}}} = 5 \text{ (\% vol)} \quad (1.A.1)$$

Si $\rho = \frac{m}{V}$ y $m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 20.00 \text{ g}$, entonces

$$V_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{20}{3.99} = 5.013 \text{ cm}^3$$

De ahí tenemos que

$$\frac{V_{\text{Ni}}}{5.013 + V_{\text{Ni}}} = 0.05$$

Despejando

$$0.05(5.013 + V_{Ni}) = V_{Ni}$$

$$0.25065 + 0.05V_{Ni} = V_{Ni}$$

$$0.25065 = V_{Ni} - 0.05V_{Ni}$$

$$V_{Ni} = 0.2638 \text{ cm}^3$$

$$\text{Si } \rho = \frac{m}{V}$$

$$m_{Ni} = (0.2638 \text{ cm}^3)(8.9 \text{ g/cm}^3)$$

$$m_{Ni} = 2.3482 \text{ g}$$

Para los gramos de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$\frac{m_{Ni}}{w_{Ni}} = \frac{m_{nitrato}}{w_{nitrato}} \quad (1.A.2)$$

$$\frac{2.3482}{58.7} = \frac{m_{nitrato}}{290.72}$$

$$m_{nitrato} = \frac{(290.72 \text{ g/mol})(2.3482 \text{ g})}{58.7 \text{ g/mol}}$$

$$m_{nitrato} = 11.638 \text{ g}$$

b. Cantidad de surfactante

Para 1% en masa de surfactante del compuesto final se tiene que

$$m_{nitrato} + m_{agua} + m_{Al_2O_3} = m_{compuesto} \quad (1.A.3)$$

$$m_{compuesto} = 11.64 \text{ g} + 11.64 \text{ g} + 20.00 \text{ g}$$

$$m_{compuesto} = 43.28 \text{ g}$$

De ahí

$$\frac{m_{surf}}{m_{compuesto} + m_{surf}} = 1\%m \quad (1.A.4)$$

$$\frac{m_{surf}}{43.28 + m_{surf}} = 0.01$$

Despejando

$$m_{surf} = 0.01(43.28 + m_{surf})$$

$$m_{surf} - 0.01m_{surf} = 0.4328$$

$$m_{surf} = \frac{0.4328}{0.99}$$

Entonces,

$$m_{surf} = 0.43717 \text{ g}$$

Anexo II

CÁLCULO DE DENSIDAD

Con la regla de las mezclas es posible predecir la densidad teórica de un material compuesto, de acuerdo a la siguiente ecuación,

$$\rho_s = f_m \rho_m + f_i \rho_i \quad (2.A.1)$$

donde ρ_s es la densidad del material compuesto

f_m es la fracción volumétrica de la matriz

ρ_m es la densidad de la matriz

f_i es la fracción volumétrica del refuerzo

ρ_i es la densidad del refuerzo

Para nuestro compuesto tenemos que,

$$f_m = 0.95 \quad \rho_m = 3.9 \text{ g/cm}^3$$

$$f_i = 0.05 \quad \rho_i = 8.89 \text{ g/cm}^3$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación 2.A.1

$$\rho_s = (0.95)(3.9) + (0.05)(8.89)$$

$$\rho_s = 4.15 \text{ g/cm}^3$$

Por otro lado, la densidad relativa de los especímenes sinterizados fue medida por la técnica de Arquímedes usando tolueno. Para calcular la densidad de la muestra se utilizaron los siguientes elementos: una balanza analítica, el vaso de precipitados con tolueno, un cable de cobre y las muestras. El arreglo usado se muestra en la [fig. 2.A.1](#).

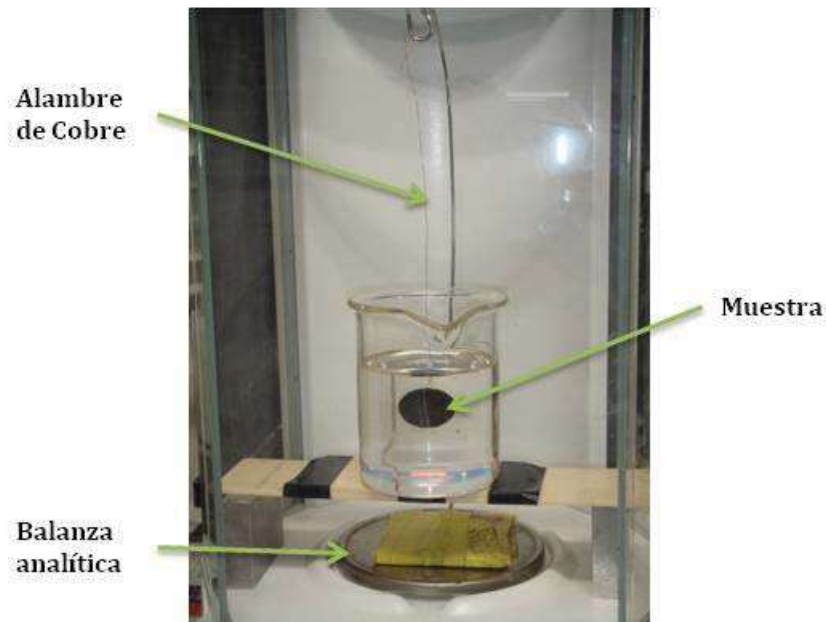


Figura 2.A.1 Arreglo de la muestra para medir densidad.

La muestra, previamente pesada en seco (m_d), se sumergió en tolueno por 12 horas a temperatura ambiente. Una vez cumplidas las 12 horas, fue pesada nuevamente en húmedo (m_h). Las muestras, una a la vez, se introdujeron en el vaso de precipitados sin que los mismos tocaran las paredes de éste suspendidas en el tolueno con un alambre de Cu. Se tomó entonces la lectura de la balanza (m_t), y mediante la fórmula, derivada del principio de Arquímedes, obtener su densidad. La porosidad abierta (ρ_{op}), la porosidad cerrada (ρ_{cp}) y la densidad del compuesto (ρ_s) se obtienen de la siguiente manera:

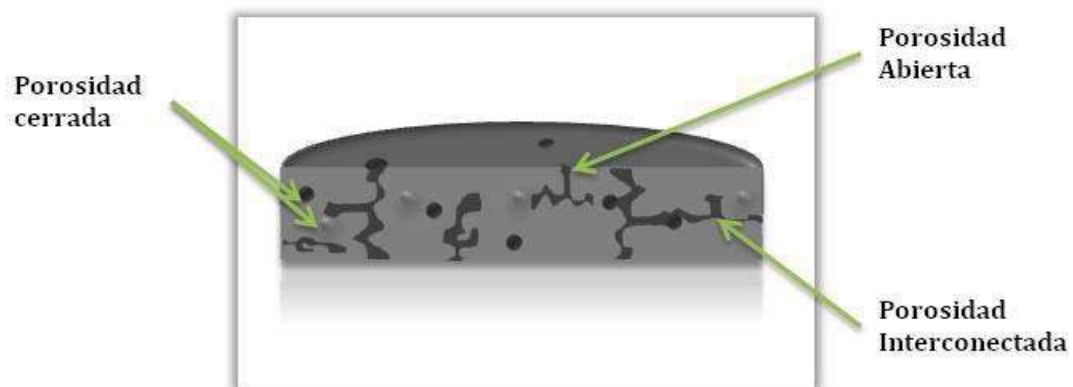


Figura 2.A.2 Tipos de porosidad presente en las muestras sinterizadas

Si $\rho = \frac{m}{v}$, entonces, $m = \rho v$

Por lo tanto,

$$m_d = \rho_s v_s \quad (2.A.2)$$

$$m_h = \rho_s v_s + \rho_l v_{op} \quad (2.A.3)$$

$$m_t = \rho_s v_s - (\rho_l v_s + \rho_l v_{cp}) \quad (2.A.4)$$

donde v_s es el volumen de la muestra,

v_{op} es el volumen de los poros abiertos

v_{cp} es el volumen de los poros cerrados

ρ_s es la densidad de la muestra

ρ_l es la densidad del líquido.

De acuerdo con la relación existente entre del empuje y del peso de la muestra cuando esta es sumergida en el líquido, se tiene que,

$$m_h - m_t = (\rho_s v_s + \rho_l v_{op}) - (\rho_s v_s - \rho_l (v_s + v_{cp}))$$

$$m_h - m_t = (\rho_l v_{op} + \rho_l (v_s + v_{cp}))$$

$$m_h - m_t = \rho_l (v_{op} + v_s + v_{cp}) \quad (2.A.5)$$

Por otro lado,

$$m_h - m_d = \rho_s v_s + \rho_l v_{op} - \rho_s v_s$$

$$m_h - m_d = \rho_l v_{op} \quad (2.A.6)$$

Ahora

$$\frac{m_h - m_d}{m_h - m_t} = \frac{\rho_l v_{op}}{\rho_l (v_{op} + v_s + v_{cp})} \quad (2.A.7)$$

Como $\frac{m_h - m_d}{m_h - m_t} = \rho_{op}$, tenemos para la porosidad abierta,

$$\rho_{op} = \frac{v_{op}}{(v_{op} + v_s + v_{cp})} \quad (2.A.8)$$

Y la porosidad cerrada,

$$\rho_{cp} = \frac{v_{cp}}{(v_{op} + v_s + v_{cp})} \quad (2.A.9)$$

Y para la densidad del compuesto

$$\rho_s = \frac{v_s}{(v_{op} + v_s + v_{cp})} \quad (2.A.10)$$

En este caso el medio de inmersión empleado es tolueno, por lo que la densidad del tolueno debe considerarse en la formula. Al igual que con las demás sustancias, la densidad del tolueno varia con la temperatura, por lo que

$$\rho_t = \rho_{t_{20^\circ C}} - 9.23 \times 10^{-4} T_t \quad (2.A.11)$$

Donde ρ_t es la densidad del tolueno a T_t (g/cm³),

T_t es la temperatura del tolueno al momento de la medición (°C)

$\rho_{t_{20^\circ C}}$ es la densidad del tolueno a 20°C (g/cm³).

De la ecuación 2.A.10 tenemos que,

$$\rho_s = \frac{m_d}{(m_h - m_t)/\rho_t} \quad (2.A.12)$$

Donde, como ya se mencionó ρ_s es la densidad del compuesto, m_d es el peso de la muestra en seco, m_h es el peso de la muestra en húmedo, m_t es el peso de la muestra cuando está sumergida en tolueno.

El porcentaje de densidad (% ρ) alcanzado se obtiene de la densidad teórica $\rho_{th}=4.15$ g/cm³ con la siguiente ecuación,

$$\% \rho = \frac{\rho_s}{\rho_{th}} \times 100 \quad (2.A.13)$$

Por ejemplo, para calcular la densidad del compuesto Ni/Al₂O₃ mostrado en la [fig. 2.A.1](#) tenemos,

$$m_d = 2.0752 \text{ g} \quad m_h = 2.0836 \text{ g}$$

La muestra suspendida en el tolueno fue pesada 3 veces para evitar un error mayor durante el cálculo:

$$m_{t1}=1.6421\text{ g}$$

$$m_{t2}=1.6417\text{ g}$$

$$m_{t3}=1.6419\text{ g}$$

Sacando promedio, tenemos

$$m_t=1.6419\text{ g}$$

de la ecuación (2.A.11)

$$\rho_t = 0.8669 - 9.23 \times 10^{-4}(11.5)$$

$$\rho_t = 0.8558$$

sustituyendo en la ec. (2.A.12)

$$\rho_s = \frac{2.0752}{(2.0836 - 1.6419)/0.8558}$$

$$\rho_s = 4.0209\text{ g/cm}^3$$

A partir de la ec. (2.A.13)

$$\% \rho = \frac{4.0209}{4.15} \times 100$$

$$\% \rho = 96.8885$$

Anexo III

CÁLCULO DE TENACIDAD A LA FRACTURA

La tenacidad a la fractura se estimó por el método de fractura de indentación mediante técnicas de la JIS R 1607

$$K_{Ic} = 0.026 \frac{E^{0.5}(P)^{0.5}a}{C^{1.5}} \quad (3.A.1)$$

donde K_{Ic} es la tenacidad a la fractura ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$), E es el módulo de Young (N/m^2), P es la carga aplicada para la indentación (49.03 N), a es la dimensión de la indentación (m) y C es la longitud de la grieta medida del centro del patrón de contacto (m). El módulo de Young se asumió un valor de $E = 380 \text{ GPa}$ para todas las muestras (tabla 2.1).

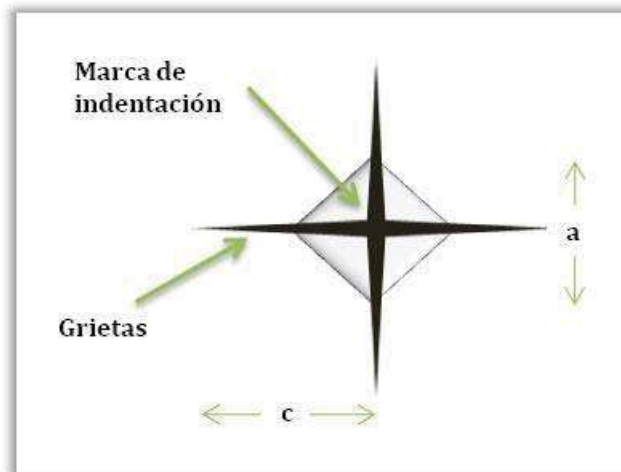


Figura 3.A.1 forma de medir las constantes para calcular la tenacidad de los compuestos sinterizados Ni/Al₂O₃

La fig. 3.A.1 muestra la forma en la cual se midieron las constantes para el cálculo de la tenacidad a la fractura de los compuestos Ni/Al₂O₃.

Cada muestra tiene tres indentaciones vickers en su superficie, lo que equivale a 12 grietas en total por espécimen. El cálculo de a y c se realizó en ambas direcciones para cada indentación obteniendo un promedio el cual fue sustituido en el ec. (3.A.1).

La [fig. 3.A.2](#) muestra una fotografía de microscopia óptica con una indentación y sus longitudes las cuales fueron evaluadas directamente del indentador Vickers empleado en esta experimentación.

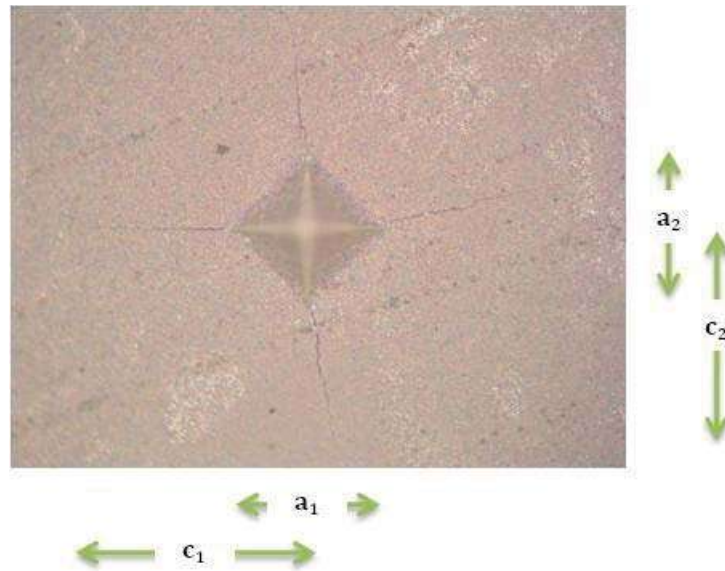


Figura 3.A.2 Indentación Vickers mostrando las constantes necesarias para la evaluación de la tenacidad

Por ejemplo, los valores de la [fig. 3.A.2](#) son

1. Indentación

$$a_1 = 78.5 \times 10^{-6} \text{ m}$$

$$c_1 = 161.1 \times 10^{-6} \text{ m}$$

$$a_2 = 75 \times 10^{-6} \text{ m}$$

$$c_2 = 157.5 \times 10^{-6} \text{ m}$$

2. Indentación

$$a_1 = 77.3 \times 10^{-6} \text{ m}$$

$$c_1 = 198.4 \times 10^{-6} \text{ m}$$

$$a_2 = 72.7 \times 10^{-6} \text{ m}$$

$$c_2 = 147.7 \times 10^{-6} \text{ m}$$

3. Indentación

$$a_1 = 72.2 \times 10^{-6} \text{ m}$$

$$c_1 = 165.4 \times 10^{-6} \text{ m}$$

$$a_2 = 76.0 \times 10^{-6} \text{ m}$$

$$c_2 = 196.8 \times 10^{-6} \text{ m}$$

De las 3 indentaciones resulta un promedio de

$$a_t = 3.76 \times 10^{-5} \text{ m}$$

$$c_t = 8.55 \times 10^{-5} \text{ m.}$$

Si $E = 3 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$ y $P = 49.03 \text{ N}$ sustituyendo en la ec. (3.A.1) se tiene

$$K_{1c} = 0.026 \frac{(3 \times 10^{11})^{0.5} (49.03)^{0.5} 3.76 \times 10^{-5}}{(8.55 \times 10^{-5})^{1.5}}$$

$$K_{1c} = \frac{3.74}{7.91 \times 10^{-5}}$$

$$K_{1c} = 4,730,667 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$$

$$K_{1c} = 4.73 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$$

Este procedimiento se siguió con cada muestra indentada, en todos los casos la tenacidad a la fractura del compuesto Ni/Al₂O₃ es mayor que el de la alúmina monolítica ver [tabla 2.1](#)).

REFERENCIAS

- [1] ©2002 Accuratus
- [2] M. Herrmann, H. Klemm, and Chr. Schubert. Handbook of Ceramic Hard Materials, Ralf Riedel (Ed.), Wiley-VCH, 2 (2000), 749-801
- [3] W. H. Tuan, R.J. Brook, J. Euro. Ceram. Soc. 6 (1990) 31-37.
- [4] T. Sekino, K. Niihara, J. Mater. Sci. 32 (1997) 3943-3949.
- [5] W.H. Tuan, H.H. Wu, T.J. Yang, J. Mater. Sci. 30 (1995) 855-859.
- [6] T. Sekino, K. Niihara, J. Euro. Ceram. Soc. 18 (1998) 31-37.
- [7] C.O. McHugh, T.J. Whalen, M. Humenik Jr., J. Am. Ceram. Soc. 49 (1966) 486-491.
- [8] L.A. Simpson, A. Wasylyshyn, J. Am. Ceram. Soc. 54 (1971) 56-57.
- [9] T. Sekino, K. Niihara, Nanostruct. Mater. 6 (1995) 663-668.
- [10] T. Sekino, T. Nakajima, K. Niihara, Mater. Lett. 29 (1996) 165-169.
- [11] M. Nawa, T. Sekino, K. Niihara, J. Mater. Sci. 29 (1994) 3185-3192.
- [12] A.G. Evans, Mat. Sci. Eng. A105/106 (1988) 65
- [13] W. H. Tuan, R.J. Brook, J. Eur. Ceram. Soc. 10 (1992) 95-100
- [14] W.C.J. Wei, S.C. Wang, F.H. Cheng, Nanostuc. Mater. 10 (1998) 965
- [15] P.K. Jena, E.A. Brocch, M.S. Motta, Mater. Sci. Eng. A313 (2001) 180.
- [16] E. Breval, G. Dodds, C.G. Pantano, Mat. Res. Bull. 20 (1985). 1191-205
- [17] E. Breval, Z. Deng, J. Mater. Sci. 27 (1992) 1464-68
- [18] E.D. Rodeghiero, O.K. Tse, Mater. Sci. Eng. A195 (1995) 151-61
- [19] R. A. Roy and R. Roy Mater. Res. Bull., 19, (1984). 169-77
- [20] R. Roy, Science, 238, (1987).1664- 69
- [21] K. Nihara, J. Ceram. Soc. Japan, 99 (1991), 974-982
- [22] L. A. Uraivan, T. Matsunaga, S. M. Choi, S. Honda, H. Awaji. Key Engineering Materials. 317-318 (2006) 607-610
- [23] W. H. Tuan. Key Engineering Materials. 280-283 (2005) 963-966

- [24] B. S. Kim, R. J. Sung, T. Sekino, T. Nakayama, T. Kusunose and K. Niihara. *Advances in Technology of Materials and Materials Processing*. 6 (2004) 200-205
- [25] T. Sekino, T. Nakajima, S. Ueda, K. Niihara. *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 1139-48
- [26] R.Z. Chen, W.H. Tuan, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 463–468.
- [27] M. Lieberthal, W.D. Kaplan, *Mater. Sci. Eng. A302* (2001) 83–91.
- [28] J. Lu, L. Gao, J. Sun, L. Gui, L. Guo, *Mater. Sci. Eng. A293* (2000) 223–228.
- [29] G.J. Li, X.X. Huang, K.J. Guo, *Mater. Sci. Eng. A352* (2003) 23–28.
- [30] R. Subramanian, E. Ustundag, S. L. Sass, and R. Dieckmann. *Solid State Ionics*, 75, (1995). 241–55
- [31] E.Ustundag, P. Ret, R. Subramanian, R. Dieckmann, and S. L. Sass *Mater. Sci. Eng. A*, A195, (1995) 39–59
- [32] E. Ustundag, R. Subramanian, R. Dieckmann, and S. L. Sass, *Acta Metall. Mater.*, 43 (1995) 383–89
- [33] T. Sekino, A. Nakahira, and K. Niihara, *Advanced Materials*. (1993) 1513–16.
- [34] F. A. Elrefaie and W.W.Smeltzer. *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 2237-42
- [35] K. P. Trumble and M. Ru hle *Acta Metall. Mater.*, 39 (1991) 1915–24
- [36] A. Nakahira and K. Niihara. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 100 (1992) 448–53
- [37] E. Breval and C. G. Pantano, *J. Mater. Sci.*, 27, (1992), 5463–69
- [38] W. Kreher and W. Pompe, *J. Mater. Sci.*, 16, (1981). 694–706
- [39] A. G. Evans and K. T. Faber, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 (1984). 255–60
- [40] C.M. Wang, F.L. Riley, *J. Eur. Ceram. Soc.* 10 (1992) 82.
- [41] G.J. Li, X.X. Huang, J.K. Guo, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 1307.
- [42] G. J. Li, R. M. Ren, X. X. Huang, J. K. Guo. *Ceramics international* 30 (2004) 977-982
- [43] Guo-jun Li, Xiao-xian Huang, Jing-kun Guo. *Materials research bulletin* 38 (2003) 1591-1600
- [44] S.C. Wang, W.C.J. Wei, *Nanostruct. Mater.* 10 (1998) 983–1000
- [45] K. Niihara, B.S. Kim, T. Nakayama, T. Kusunose, T. Nomoto, A. Hikasa, T. Sekino. *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 3419-3425
- [46] Jiao, S., Jenkins, M. L. and Davidge, R. W. *Acta Mater.*, 45, (1997), 149–156.
- [47] M. Tokita, *J. Soc. Powder Technol., Japan* 30 (1993) 790–804.
- [48] Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, M. Nygren, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 1921–1927.

- [49] S.W. Wang, L.D. Chen, T. Hirai, J. Mater. Res. 15 (2000) 982–987
- [50] T. Isobe, K. Daimon, T. Sato, T. Matsubara, Y. Hikichi, T. Ota. Ceramics international. 34, (2008), 213-217
- [51] T. Isobe, K.Daimon,K. Ito,T.Matsubara,Y.Hikichi,T.Ota, Ceramics International. 33 (2007) 1211-1215
- [52] S.M. Choi, H. Awaji, Sci. Technol. Adv. Mater. 6 (2005) 2–10.
- [53] R.G. Munro, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 1919–1928
- [54] R.Z. Chen, W.H. Tuan, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 463–468.
- [55] B.S. Kim, T. Sekino, T. Nakayama, M. Wada, J.S. Lee, K. Niihara, Mater. Res. Innov. 7 (2003) 57–61.
- [56] Ando. Eng. Mater. Struct. 21 (1998) 119– 122
- [57] K. Ando, K. Furusawa, K. Takahashi, S. Sato. J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 549-558
- [58] T. Osada, W. Nakao, K.Takahashi, K.Ando, S. Saito. J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007) 3261-3267
- [59] S. R. Choi and V. Tikare Mater. Sci. Eng. A171, (1993). 77–83
- [60] F. F. Lange, J. Am. Ceram. Soc., 53, (1970).290
- [61] S. R. Choi and V. Tikare. Scr. Metall. Mater., 26, (1992). 1263–68
- [62] T. Machida, H. Miyata, S. Usami, and H. Ohta. Current Japanese Materials Research Series. 14. 33–58
- [63] F. F. Lange and T. K. Gupta, J. Am.Ceram. Soc., 53 (1970) 54–55
- [64] T.K. Gupta, J. Am. Ceram. Soc. 59 (1976) 259– 262
- [65] J. Korous, et al, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 2788– 2792
- [66] Y. H. Zhang, L. Edwards, W. J. Plumbridge. J. Am. Ceram. Soc. 81 (1998) 1861-68
- [67] N. Dey, D. F. Socie, and K. J. Hsia, Acta Metall. Mater.,43 (1995) 2163–75
- [68] K. Jakus, J. E. Ritter, and R. H. Schwillinski, J. Am. Ceram. Soc., 76 (1993) 33–36
- [69] C. K. J. Lin and D. F. Socie. J. Am. Ceram. Soc., 74 (1992)1511–18
- [70] L. X. Han and S. Suresh. J. Am. Ceram. Soc., 72 (1989) 1233–38
- [71] K. Houjou, K. Ando, S. P. Liu, S. Sato. J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 2329-2338
- [72] B.S. Kim, K. Ando, M.C. Chu, S. Saito, J. Soc. Mater. Sci., Jpn. 52 (2003) 667–673
- [73] Furusawa, K., Furumachi, N., Takahashi, K., Saito, S., Ando, K., *In situ crack-healing behavior of mullita/SiC composite ceramics*, Jpn. Soc. Mater. Sci., 52 (2003) 998-

1005

- [74] Ando, K., Furusawa, K., Takahashi, K., Chu, M. C. Sato, S., *Crack-healing behavior of structural ceramics under constant and cyclic stress at elevated temperature*, J. Ceram. Soc. Jpn., 110 (2002) 741–747
- [75] M. C. Chu, S. J. Cho, H. M. Park, K. J. Yoon, H. Ryu. Materials letters 58 (2004) 1313-1316
- [76] S. K. Lee, W. Ishida, S. Y. Lee, K. W. Nam, K. Ando. J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 569-576
- [77] K. Ando, M. C. Chu, K. Tsuji, T. Hirasawa, Y. Kobayashi, S. Sato. J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002) 1313-1319
- [78] W. Nakao, M. Ono, S. K. Lee, K. Takahashi, K. Ando. J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 3649-3655
- [79] W. Nakao, T. Osada, K. Yamane, M. Yokouchi, K. Takahashi, K. Ando. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 888 (2006) 0888-V02-07.1 - 0888-V02-07.6
- [80] H. Z. Wu, S.G. Roberts, B. Derby, Acta Mater. 49 (2001) 507–517.
- [81] H.Z. Wu, S.G. Roberts, B. Derby, Acta Mater. 46 (1998) 3839–3848
- [82] K. Ando, Eng. Mater. Struct. 22 (1999) 897– 903.
- [83] M. Nanko, K. Matsumaru, K. Ishizaki. Adv. in Tech. of Mat. and Mat. Proc. J (ATM), 7 (2005) 5-8
- [84] Y. Oishi and W. D. Kingery, J. Chem. Phys., 33 (1960) 480-486.
- [85] A. E. Paladino and W. D. Kingery, J. Chem. Phys., 37 (1962) 957-962.
- [86] R. E. Mistler and R. L. Coble, J. Amer. Ceram. Soc., 54 (1971) 60-61.
- [87] H. A. Wang and F. A. Kröger, J. Amer. Ceram. Soc., 63 (1971) 613-619
- [88] K. Asaga and K. Hamano, Yogyo-Kyokai-Shi, 83 (1975) 136-142.
- [89] K. Messaoudi, A. M. Huntz and B. Lesage, Mater. Sci. Eng., A247 (1998) 248-262
- [90] V. K. Tolpygo and D. R. Clarke, Mater. High Temp., 20 (2003) 261-271.
- [91] P. Y. Hou, X. F. Zhang and R. M. Cannon, Scripta Mater., 50 (2004) 45-49
- [92] M. Nanko, N. D. Thuy, K. Matsumaru, K. Ishizaki. Journal of Ceramic Processing Research. 3 (2002) 132-135
- [93] A.E. McHale and R.S. Roth, The American Ceramic Society 12, (1996) 11-13.
- [94] K.L. Luthra and H.D. Park, J. Amer. Ceram. Soc. 73 (1990) 1014-1023.

- [95] T. Amano, S. Yajima and Y. Saito, J. Jpn. Inst. Met. 41 (1977) 1074-1082
- [96] J.S. Sheasby and D.B. Jory, Oxi. Met. 12 (1978) 527-539.
- [97] P. Fofstad, "High Temperature Corrosion" Elsevier (1988) 408-410
- [98] J. Jedlinski and S. Mrowec, Mater. Sci. Eng. 87 (1972) 281-287
- [99] M. Nanko, M. Mizumo, M. Watanabe, K. Matsumaru y K. Ishizaki .Adv. in Tech. of Mat. and Mat. Proc. J (ATM), 6 (2004) 240-243
- [100] P. Mogilevsky, A. Zangvil. Materials Science and Engineering A354 (2003) 58-66
- [101] T. C. Wang, R. Z. Chen and W. H. Tuan. J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) 927-934
- [102] R. Joesten. J. Am. Ceram. Soc. 68 (1985) c62-c64
- [103] K. Hirota, W. Komatsu. J. Am. Ceram. Soc. 60 (1976) 105-107
- [104] F.S. Pettit, E. H. Randklev, E. J. Felten, J. Am. Ceram. Soc. 49 (1965) 199-203
- [105] H. Nanri, A. Nagasoe, Taikabutsu, 51 (1999), 650-655.
- [106] AZoM™ - The A to Z of Materials and AZojomo - The "AZo Journal of Materials Online"