



Azcapotzalco

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales

NOMBRE DEL PROYECTO
"OBTENCIÓN DE MATERIALES
COMPÓSITOS BASE MULLITA,
REFORZADOS CON PARTÍCULAS DE
PLATA"

TESIS

Que presenta

Ing. Industrial Santiago Arellano Mora

Para obtener el grado de

**Maestro en Ciencias e Ingeniería de
Materiales**

Asesor

Dra. Jessica J. Osorio Ramos.

Agradecimientos

Agradezco a **DIOS** y a la **VIRGENCITA DE GUADALUPE** por estar conmigo en todo momento.

Este trabajo es la culminación de un gran esfuerzo en mi vida, que afortunadamente no lo realice solo y agradezco a:

Mi mamá; **Patricia Arellano Mora** por darme la vida y sobre todo por su infinito amor y apoyo al hacer todo esto posible.

A mis abuelos, tíos y hermanos por estar siempre apoyándome y dándome ánimos para salir adelante.

A la **Dra. Jessica J. Osorio Ramos** por su apoyo, comprensión y sobre todo por la motivación.

A mi novia y a mi preciosa hija por todo su amor y felicidad, por entender y alentarme hasta terminar los estudios de posgrado.

A la **Dra. Deyanira Ángeles Beltrán** y al **Dr. Enrique Rocha Rangel** por el apoyo en la realización de esta investigación.

A la **Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco** por permitirme realizar con éxito esta investigación y que siempre la recordare.

Al **CONACYT** por el apoyo económico brindado para la realización de los estudios de posgrado.

A la **UAEM** por permitirme utilizar sus instalaciones para llevar a cabo parte de la experimentación.

Y a todos mis compañeros del posgrado por haberme acompañado en esta etapa.

Ing. Industrial Santiago Arellano Mora

Contenido

Resumen.....	10
1. Introducción	11
2. Antecedentes y estado del arte.....	15
3. Justificación	19
4. Objetivos.....	20
4.1 Objetivo General.....	20
4.2 Objetivos Específicos	20
5. Hipótesis	21
6. Metodología	22
6.1 Fabricación de las probetas de los materiales compósitos mullita-Ag	24
6.1.1 Molienda	24
6.1.2 Compactación	26
6.1.3 Sinterización.....	28
6.2 Caracterización de los materiales compósitos mullita-Ag.....	29
6.2.1 Determinación del porcentaje de contracción	29
6.2.2 Determinación de la densidad volumétrica.....	29
6.2.3 Determinación del porcentaje de porosidad abierta	30
6.2.4 Características microestructurales por microscopia óptica (MO)	31
6.2.5 Determinación de la Dureza Vickers (HV).....	32
6.2.6 Determinación de la tenacidad a la fractura K_{IC}	33
6.2.7 Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX)	36
6.2.8 Características microestructurales por microscopia electrónica de barrido (MEB).36	
7. Resultados y Discusión	37
7.1 Porcentaje de contracción	38
7.1.1. Probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1500°C por 1, 2 y 3h	38
7.1.2. Probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1400 y 1600°C por 3h	41
7.1.3. Comparación del porcentaje de contracción de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1400, 1500 y 1600°C.....	42
7.2 Densidad volumétrica	44
7.2.1. Probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1500°C por 1, 2 y 3h	44
7.2.2. Probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1400 y 1600°C por 3h	45
7.2.3. Comparación de la densidad de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1400, 1500 y 1600°C.....	46

7.3 Porcentaje de porosidad abierta	48
7.3.1. Probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1500°C por 1, 2 y 3h	48
7.3.2. Probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1400 y 1600°C por 3h	49
7.3.3. Comparación del porcentaje de porosidad abierta de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1400, 1500 y 1600°C.....	50
7.4 Microestructuras obtenidas por Microscopia Óptica (MO)	52
7.4.1. Probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1500°C por 1, 2 y 3h	52
7.4.2. Comparación de las microestructuras de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1400, 1500 y 1600°C.....	59
7.5 Dureza Vickers	67
7.5.1. Probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1500°C por 1, 2 y 3h	67
7.5.2. Probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1400 y 1600°C por 3h	68
7.5.3. Comparación de la Dureza Vickers de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1400, 1500 y 1600°C.....	69
7.6 Tenacidad a la fractura	70
7.7 Difracción de Rayos X (DRX).....	72
7.8 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	75
8. Conclusiones.....	79
Referencias	81

Fórmulas en texto

1) % *contracción de las probetas* = $(\Phi_i - \Phi_f / \Phi_i) \times 100$ pág. 29

2) $\rho_{vol.} = \frac{m}{V}$ pág. 29

3) % $P_{abierta} = \frac{W_c - W_s}{W_c - W_i} \times 100$ pág. 31

4) $K_{IC} = 0.16 \times \left(\frac{c}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \times \left(H \times a^{\frac{1}{2}}\right)$ pág. 35

Índice de Figuras y Tablas

Figuras

Figura 1. Representación gráfica del diagrama esfuerzo-deformación de los cerámicos	12
Figura 2. Representación gráfica del diagrama esfuerzo-deformación de los metales.....	14
Figura 3. Evolución de la mullita 3:2 y de las mullitas con concentraciones de cromo en función de la temperatura	17
Figura 4. Balanza electrónica	24
Figura 5. Molino de alta energía tipo planetario y recipiente de acero inoxidable.....	25
Figura 6. Balanza digital	26
Figura 7. Dado de acero	26
Figura 8. Prensa hidráulica “Porter”	27
Figura 9. Vernier digital.....	28
Figura 10. Mufla de alta temperatura “Nabertherm”	28
Figura 11. Ciclo de sinterización para la obtención de los compósitos mullita-Ag contemplando los ciclos de calentamiento: 1500°C por 1, 2 y 3h; 1400 y 1600°C por 3h	29
Figura 12. Campana de vacío con bomba	30
Figura 13. Peso muestra sumergida o inmersa en agua	31
Figura 14. Desbastadora	32
Figura 15. Pulidora	32
Figura 16. Microdurómetro Vickers Micromet 2003	33
Figura 17. Microdurómetro Dura Scan Emco&Test.....	34
Figura 18. Representación de la huella de indentación Vickers y grietas generadas en el vértice de la huella por la indentación.....	34
Figura 19. Determinación de las medidas “a” y “c”	35
Figura 20. Probetas de los compósitos mullita-Ag en verde	37
Figura 21. Probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1500°C por 1, 2 y 3h	38
Figura 22. Porcentaje de contracción de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1500°C por 1, 2 y 3h con diferentes concentraciones de Ag	40
Figura 23. Probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1400 y 1600°C por 3h	41
Figura 24. Porcentaje de contracción de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1400, 1500 y 1600°C por 3h.....	42
Figura 25. Densidad volumétrica de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1500°C por 1, 2 y 3h con diferentes concentraciones de Ag	45

Figura 26. Densidad volumétrica de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1400, 1500 y 1600°C por 3h.....	46
Figura 27. Porcentaje de porosidad abierta de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1500°C por 1, 2 y 3h con diferentes concentraciones de Ag.....	49
Figura 28. Porcentaje de porosidad abierta de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1400, 1500 y 1600°C por 3h.....	50
Figura 29. Microscopio Óptico.....	52
Figura 30. Microestructuras de las probetas testigo <i>mullita-0% Ag</i> , sinterizadas a 1500°C por: a) 1h; b) 2h y c) 3h a 100x.....	53
Figura 31. Microestructuras de las probetas <i>mullita-0.5% Ag</i> , sinterizadas a 1500°C por: a) 1h; b) 2h y c) 3h a 100x.....	54
Figura 32. Microestructuras de las probetas <i>mullita-1% Ag</i> , sinterizadas a 1500°C por: a) 1h; b) 2h y c) 3h a 100x.....	56
Figura 33. Microestructuras de las probetas <i>mullita-2% Ag</i> , sinterizadas a 1500°C por: a) 1h; b) 2h y c) 3h a 100x.....	57
Figura 34. Microestructuras de las probetas <i>mullita-3% Ag</i> , sinterizadas a 1500°C por: a) 1h; b) 2h y c) 3h a 100x.....	58
Figura 35. Microestructuras de las probetas testigo <i>mullita-0% Ag</i> , sinterizadas por 3h a: a) 1400°C; b) 1500°C y c) 1600°C a 100x.....	60
Figura 36. Microestructuras de las probetas <i>mullita-0.5% Ag</i> , sinterizadas por 3h a: a) 1400°C; b) 1500°C y c) 1600°C a 100x.....	61
Figura 37. Microestructuras de las probetas <i>mullita-1% Ag</i> , sinterizadas por 3h a: a) 1400°C; b) 1500°C y c) 1600°C a 100x.....	63
Figura 38. Microestructuras de las probetas <i>mullita-2% Ag</i> , sinterizadas por 3h a: a) 1400°C; b) 1500°C y c) 1600°C a 100x.....	64
Figura 39. Microestructuras de las probetas <i>mullita-3% Ag</i> , sinterizadas por 3h a: a) 1400°C; b) 1500°C y c) 1600°C a 100x.....	65
Figura 40. Dureza Vickers de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1500°C por 1, 2 y 3h con diferentes concentraciones de Ag.....	67
Figura 41. Dureza Vickers de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1400, 1500 y 1600°C por 3h.....	69
Figura 42. Tenacidad a la fractura de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1400, 1500 y 1600°C por 3h con diferentes concentraciones de Ag.....	71
Figura 43. Difractómetro de Rayos X.....	72

Figura 44. Patrones de DRX de los compósitos mullita con 0, 0.5, 1, 2 y 3% en peso de Ag sinterizados a 1600°C por 3h	73
Figura 45. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	75
Figura 46. Micrografías obtenidas por MEB a 3000x, sinterizadas a 1600°C por 3h de los compósitos mullita con: a) 0; b) 0.5; c) 1; d) 2 y e) 3% en peso de Ag.....	77
Figura 47. Espectro EDS correspondiente al compósito 3% en peso de Ag del análisis puntual realizado en las partículas claras ubicadas en la matriz de mullita	78

Tablas

Tabla 1. Coeficientes lineales de expansión térmica y factores de anisotropía	17
Tabla 2. Porcentaje de contracción de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1500°C por 1, 2 y 3h.....	39
Tabla 3. Porcentaje de contracción de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1400 y 1600°C por 3h	42
Tabla 4. Densidad volumétrica de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1500°C por 1, 2 y 3h	44
Tabla 5. Densidad volumétrica de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1400 y 1600°C por 3h	46
Tabla 6. Porcentaje de porosidad abierta de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1500°C por 1, 2 y 3h.....	48
Tabla 7. Porcentaje de porosidad abierta de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1400 y 1600°C por 3h.....	49
Tabla 8. Dureza Vickers de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1500°C por 1, 2 y 3h.....	67
Tabla 9. Dureza Vickers de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1400 y 1600°C por 3h.....	68
Tabla 10. Tenacidad a la fractura de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1400, 1500 y 1600°C por 3h	70

Resumen

La mullita es un aluminio-silicato que se emplea en aplicaciones refractarias tradicionales, presenta elevado punto de fusión (1850°C), excelente resistencia a la fluencia y buena estabilidad química; la mullita al ser reforzada con partículas de plata, que son dúctiles y tenaces, mejora su comportamiento físico y mecánico.

Los materiales compósitos base mullita fueron obtenidos por técnicas de polvos en composiciones que van del 0.5, 1, 2 y 3 % en peso de Ag y un testigo para comparación. Estos compósitos fueron sinterizados a 1400, 1500 y 1600°C a diferentes tiempos, encontrando que las mejores condiciones de tiempo, temperatura y concentración de partículas de plata fueron a 3h, 1600°C y 3% en peso de Ag respectivamente; considerando que este compósito presenta los mayores valores de: porcentaje de contracción, densidad, dureza y tenacidad a la fractura, al mismo tiempo que exhibe el menor porcentaje de porosidad abierta. Por otra parte la microestructura observada por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido presenta una matriz de mullita homogénea con partículas de plata como una segunda fase bien dispersas en la matriz, situación que fue comprobada por análisis de espectroscopia de energía dispersiva (EDS). Así mismo, la fase mullita conservó su estructura, lo cual fue corroborado por difracción de rayos-X.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales son definidos en tres grupos: metales, cerámicos y polímeros; un cuarto grupo sería los llamados **compósitos** que son una mezcla de los tres principales grupos. En la actualidad se realiza mayor investigación sobre los materiales de ingeniería compósitos que son sistemas formados por dos o más fases distintas físicamente cuya combinación produce propiedades diferentes a las de sus componentes^[1]. Los compósitos poseen tres categorías principales: Compósitos Matriz Metálica (**CMM**), Compósitos Matriz Polimérica (**CMP**) y Compósitos Matriz Cerámica (**CMC**)^[2]. Estos compósitos se procesan mediante técnicas de polvos donde se incluyen pasos tales como: molienda, compactación y sinterización^[1].

Los Compósitos Matriz Metálica^[1,2], incluyen mezclas cerámicas y metálicas, y constan de una matriz metálica reforzada por una segunda fase dispersa. Comúnmente esta segunda fase incluye partículas cerámicas y metálicas (molibdeno, tungsteno, aluminio y magnesio) entre otras^[1].

Los Compósitos Matriz Polimérica, presentan una fase primaria de polímero en la que está incrustada una fase secundaria comúnmente formada por fibras^[1], estas fibras son resistentes y rígidas; sin embargo, las estructuras de plástico reforzado tienen mayor tenacidad que las hechas de plásticos no reforzados, dichas estructuras son relativamente fáciles de diseñar, fabricar y reparar^[2].

Los Compósitos Matriz Cerámica^[1,2], consisten en una matriz cerámica reforzada con partículas cerámicas, metálicas o fibras. Los materiales cerámicos empleados como matrices incluyen: alúmina (Al_2O_3), carburo de boro (B_4C), nitruro de boro (BN), carburo de silicio (SiC), nitruro de silicio (Si_3N_4), carburo de titanio (TiC) y varios tipos de vidrio^[1] entre otros.

Se ha estudiado el comportamiento de compósitos matriz cerámica, poniendo énfasis en los mecanismos de refuerzo, pues es muy importante el tamaño de la inclusión metálica y la homogénea distribución de la misma en la matriz, para asegurar la obtención de un material compósito con buenas propiedades de tenacidad^[3,5]. Por lo tanto, se deben hacer los estudios necesarios para establecer las condiciones óptimas de procesamiento y de esta manera obtener compósitos con la microestructura y propiedades deseadas^[6,8,9,12].

La investigación que se ha realizado sobre este tipo de materiales compósitos abarca diferentes elementos que conforman la matriz cerámica como la alúmina, el carburo de silicio, el nitruro de silicio, la zirconia, entre otros. Determinando por ejemplo que al utilizar fibras de carbono como refuerzo en alguna de estas matrices, se incrementa la tenacidad a la fractura del compósito^[17,18,6]. Además, los materiales cerámicos de acuerdo a estudios muy recientes se pueden hacer más tenaces (mejorar su tenacidad a la fractura) mediante la incorporación, en su matriz, de partículas finas de metales. Esta situación ha sido

exitosamente empleada en diferentes sistemas como $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}_3\text{Al}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zr}$, entre otros^[8-16], donde se han reportado los siguientes valores de tenacidad a la fractura: 4.4 ± 0.1 , 6.9 ± 0.2 y 4.2 ± 0.1 respectivamente^[11].

Por otra parte, los cerámicos en relación a los materiales compósitos matriz cerámica (CMC), presentan una estructura formada por enlaces covalentes e iónicos, de naturaleza más fuertes que los metálicos, estos enlaces incrementan las propiedades mecánicas de dureza y rigidez, pero con baja ductilidad. En comparación a los metales, presentan mala conductividad térmica y eléctrica; debido a la baja presencia de electrones libres en la estructura de los cerámicos, a su estructura y a la gran porosidad inherente. Sus temperaturas de fusión son mayores que las de la mayoría de los metales, porque tienen enlaces fuertes; en cuanto a las propiedades físicas son más ligeros que los metales y más pesados que los polímeros^[1].

Ahora bien, como los materiales cerámicos en general tienden a ser rígidos y frágiles, muestran un comportamiento en la curva esfuerzo-deformación caracterizado como perfectamente elástico; como se puede apreciar en la Figura 1, en el caso particular de los materiales hechos de alúmina y mullita no son la excepción. Su resistencia a la tensión y tenacidad es relativamente baja. Asimismo, su desempeño es mucho menos predecible debido a la naturaleza aleatoria de las imperfecciones y la influencia de las variaciones en su procesamiento, en especial en los productos elaborados con cerámicos tradicionales. Además son sustancialmente más fuertes ante la compresión que ante la tensión^[2].

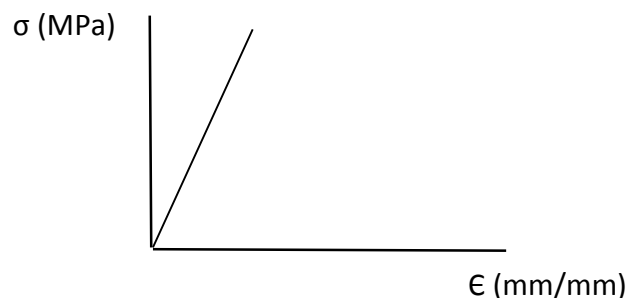


Figura 1. Representación gráfica del diagrama esfuerzo-deformación de los cerámicos.

Durante los últimos 20 años se han tenido progresos importantes en la mejora de la capacidad de los materiales cerámicos para ser empleados en aplicaciones estructurales. En particular la resistencia de ellos se ha mejorado dramáticamente, al grado de que en la actualidad algunos cerámicos pueden competir con los metales en ciertas aplicaciones en las que anteriormente hubiera sido inimaginable su uso^[19-21].

Estos logros se han obtenido gracias a los desarrollos tecnológicos que hoy en día permiten tener mayor control en todas y cada una de las etapas del procesamiento, de manera tal

que al final de la producción se tienen materiales con un buen control de todas sus características físicas, químicas y mecánicas.

Los materiales cerámicos simples son aquellos que están constituidos por combinaciones de elementos metálicos y elementos no metálicos de la tabla periódica; por ejemplo, MgO, BaTiO₃, SiO₂ y SiC. Los materiales cerámicos complejos son aquellos que incluyen la mullita, arcillas y los vidrios amorfos^[22]. Especialmente se hace referencia a la mullita, pues corresponde a la matriz cerámica empleada.

La mullita es un componente importante de los productos blancos, porcelanas, arcilla estructural y materiales refractarios^[23]; es un aluminosilicato que se utiliza ampliamente en aplicaciones refractarias tradicionales^[3], entre los silicatos aluminicos existen tres que se encuentran en la naturaleza, estos son la silimanita, la andalucita y la cianita todo estos a temperaturas elevadas producen mullita. La mullita es muy usada en los objetos artificiales así como en la porcelana, objetos a base de fire-clay (arcilla refractaria), refractarios de alto contenido en alúmina, etc.^[4]. Algunas propiedades sobresalientes de la mullita son: baja expansión térmica, excelente resistencia a la fluencia, resistencia a alta temperatura, buena estabilidad química^[3], baja conductividad térmica ($1-2 W/m \times K$), elevado punto de fusión (1850°C), un relativamente bajo coeficiente de dilatación ($\alpha = 4.5 \times 10^{-6} / ^\circ C$), baja pérdida dieléctrica y gran resistencia al ataque por ácidos^[5,24,25]. La mullita es la única fase cristalina estable en el sistema SiO₂-Al₂O₃ a presión atmosférica normal (760 mmHg o bien 1.003217atm)^[26].

Su composición química estequiométrica es denotada comúnmente como 3Al₂O₃·2SiO₂. Comercialmente se puede obtener en una composición entre 71-76% en peso de Al₂O₃, 23-24% en peso de SiO₂, y pequeñas cantidades de TiO₂, Fe₂O₃, CaO y MgO^[24]. Cristaliza en el sistema ortorrómbico, presentando soluciones sólidas con contenidos de alúmina que varían según los diferentes autores; pues hay desacuerdos en la forma de fusión de la mullita y la extensión del rango de formación de soluciones sólidas^[25].

De los resultados obtenidos por diversos autores^[27-29], en el estudio de sistemas ternarios del tipo SiO₂-Al₂O₃-óxido metálico, y fundamentalmente de los resultados del trabajo llevado a cabo^[30] en el sistema SiO₂-Al₂O₃-MgO se puede afirmar que la composición del punto invariante del subsistema mullita-alúmina, independientemente de su naturaleza, está próxima al 78% en peso de alúmina. Dicho valor está acorde con los resultados obtenidos por Aramaki y Roy^[31] y por Klug y Cols^[32] en el estudio del sistema Al₂O₃-SiO₂.

Finalmente las composiciones de mullita en equilibrio con líquidos ricos en sílice están entre 70.5 y el 71.8% en peso de Al₂O₃, según Aramaki y Roy^[31]. Y únicamente a temperaturas próximas a la de fusión (1850 ± 50°C), la composición varía significativamente hasta alcanzar el valor del 74% en peso de Al₂O₃.

Los metales por otra parte, se caracterizan por ser dúctiles y tenaces^[1], con propiedades que pueden satisfacer diversos requerimientos de diseño. Su comportamiento está

representado por una zona elástica definida, seguido de una zona plástica como se puede apreciar en la Figura 2.

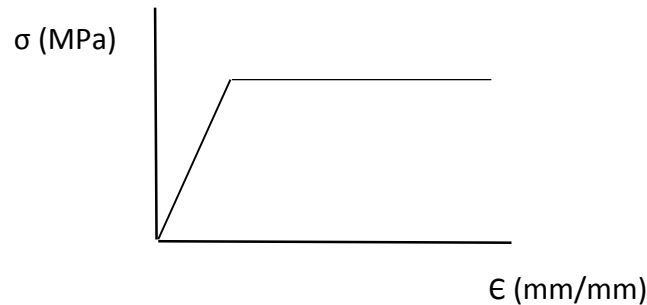


Figura 2. Representación gráfica del diagrama esfuerzo-deformación de los metales.

En virtud a su amplia gama de propiedades mecánicas, físicas y químicas^[2], los metales se clasifican en dos grupos principales^[1]: ferrosos^[1,2] los que contienen hierro como metal base^[2] y no ferrosos^[1,2], estos últimos tienen aplicaciones importantes debido a propiedades como la resistencia a la corrosión, alta conductividad térmica y eléctrica, baja densidad y facilidad de fabricación; por otra parte, cubren una amplia gama, desde los metales más comunes (Al, Cu y Mg) hasta los de alta temperatura y alta resistencia (Tg, Ta y Mo) y por lo general cuestan más que los ferrosos^[2]. Especialmente se hará referencia a la plata ya que es el material reforzante en esta investigación.

Algunas propiedades físicas de la plata son: una densidad a temperatura ambiente de 10.49 g/cm^3 , su conductividad térmica que es de $429 \text{ W/m} \times \text{K}$, su temperatura de fusión de $961.93 \text{ }^\circ\text{C}$, entre sus propiedades mecánicas destacan su dureza Vickers equivalente a 23.36 Kg/mm^2 ^[33], y su tenacidad a la fractura que oscila entre el siguiente intervalo ($40\text{-}105 \text{ MPa} \times \text{m}^{1/2}$)^[34].

Para producir grandes cantidades de materiales compósitos (cerámico-metal) con microestructuras homogéneas y propiedades mecánicas mejoradas se deben usar técnicas convencionales de procesamiento que sean simples y económicas^[35-38].

Debido a lo cual se obtendrán los compósitos cerámico-metal por una técnica de polvos^[6-15], donde los polvos se mezclan en un contenedor con elementos de molienda para homogeneizar las partículas, posteriormente se realiza un prensado, de tal forma que las probetas obtenidas puedan ser sinterizadas^[8], y de esta forma obtener cerámicos matriz mullita reforzados con partículas de plata. Cabe señalar que a pesar de que hay trabajos de compósitos matriz mullita, no se ha encontrado evidencia de haber sido reforzados con partículas de plata.

2. ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE

Los materiales cerámicos han sido utilizados ampliamente desde las épocas prehistóricas, donde los vestigios más antiguos datan alrededor del año 2500 a. C. A finales del siglo XX, además de hablar de los materiales cerámicos tradicionales se ha puesto énfasis en el desarrollo de nuevos cerámicos conocidos como ingenieriles, que pueden ser aplicados en industrias tan vanguardistas como la aeroespacial, de blindaje de turbinas, fibras ópticas y electrónica^[39], matrices de extrusión y piezas mecánicas para trabajo en caliente expuestas a agentes corrosivos, marcos de circuitos integrados, componente de tubos de microondas y materiales refractarios para la construcción de todo tipo de hornos, entre otros^[40].

Para el desarrollo de estos nuevos materiales ingenieriles se investiga la relación entre los diferentes tipos de materiales, para obtener nuevos materiales compósitos que combinen las propiedades de cada uno de los elementos participantes, de tal forma que se pueda reducir por ejemplo la fragilidad de los materiales cerámicos al adicionar partículas metálicas que corresponden a un elemento más dúctil.

En consecuencia, la tendencia es obtener nuevos materiales combinando las propiedades de los cerámicos con la de los metales, que presentan alta conductividad térmica, eléctrica, resistencia mecánica, junto con su buena resistencia a los medios de corrosión. Lo anterior ha hecho que se desarrollen nuevos sistemas de materiales con matriz cerámica, reforzados con partículas metálicas y además manufacturados por métodos de procesamiento emergentes. En estudios recientes se ha demostrado en general que los materiales cerámicos se pueden hacer más tenaces mediante la incorporación homogénea en su matriz de partículas finas de metales dúctiles^[16, 19, 35-36].

Para generar materiales compósitos cerámico-metal se ha trabajado con diferentes técnicas de procesamiento como la de sol gel, donde se ha utilizado un intervalo de temperaturas de sinterizado entre 1590°C y 1650°C^[38]; también se ha usado el prensado en caliente de mezclas de polvos preparadas por rutas químicas^[41].

Así mismo, existe el procesamiento de materiales compósitos matriz cerámica reforzada con diferentes contenidos de partículas, obtenidos por procesos de metalurgia de polvos^[37,42], donde se han estudiado materiales compósitos, CMM (compósito matriz metálica) y CMC (compósito matriz cerámica)^[1,2].

No obstante, se ha estudiado el uso de técnicas convencionales de procesamiento, como métodos relativamente simples y económicos tal como el aleado mecánico, para producir grandes cantidades de materiales compósitos cerámico-metal con un comportamiento microestructural, densidad y propiedades mecánicas aceptables.

Uno de los sistemas más estudiados ha sido el de la alúmina, donde se han ocupado diferentes elementos reforzantes como: las partículas de Ag y las nanopartículas de Ti (NPs-Ti) en diferentes composiciones que van del: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.5$ al 10% en peso de partículas del elemento reforzante^[43,44]. En algunos de estos estudios se reportan ciertas propiedades

como la densidad, la microestructura analizada por: microscopia óptica y microscopia electrónica de barrido (presentando distribuciones muy finas y homogéneas de partículas de plata en una matriz de alúmina), además de los resultados obtenidos por difracción de rayos-X, mostrando en los materiales resultantes una tendencia ascendente en los valores de densidad ($2-4 \text{ g/cm}^3$)^[43]; no obstante, un análisis que aborde el comportamiento y las propiedades mecánicas de estos materiales no ha sido presentado en ninguno de estos estudios. Así mismo, información relativa al sistema mullita-Ag tampoco ha sido encontrado.

Por ejemplo, uno de los sistemas estudiados hasta ahora es el de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ ^[45], donde la base del estudio del sistema consistió en usar diferentes técnicas en el mezclado de polvos como fuerza centrífuga^[46] o presión inducida^[45,47-48], considerando que esta generalmente se realiza por medio de molinos de alta energía.

Los cerámicos base mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) poseen algunas propiedades favorables como son: buena resistencia mecánica, estabilidad química y térmica, además de que pueden conservar gran parte de su comportamiento mecánico cuando se les calienta^[19]. Sin embargo, sus aplicaciones se ven limitadas ya que presentan una elevada fragilidad; es decir, no se deforman fácilmente bajo la acción de una carga debido a los altos valores de su módulo de elasticidad. Por causa de esta particularidad los cerámicos son sensibles a mínimas imperfecciones en su microestructura, las cuales actúan como concentradores de esfuerzos que pueden considerarse como precursores de grietas^[20].

En el sistema cerámico-cerámico, cordierita-mullita donde la matriz de 70% de cordierita fue reforzada con 30% de mullita. Ambos polvos fueron molidos y mezclados mecánicamente a 1045 rpm por 8 y 32h agregando alcohol isopropílico, después los polvos obtenidos fueron compactados uniaxialmente a 20 MPa y sinterizados a 1450°C por 2h. De tal forma que se obtuvo un incremento en la dureza, (de 7.2 a 8.1 y de 7.4 a 9GPa), lo cual se atribuyó a la influencia de la disminución de la porosidad y a la presencia de una mayor cantidad de mullita; también se registró un incremento de la tenacidad a la fractura (pasando de 2.03 a $2.10 \text{MPa} \times \text{m}^{1/2}$) siendo ligeramente superiores a los $2.00 \text{MPa} \times \text{m}^{1/2}$, de la cordierita pura^[49].

Respecto a los sistemas cerámico-cerámico donde la matriz es la mullita, material de mayor interés para este estudio, se ha reportado refuerzos como la cromita (Cr_2O_3) y la zirconia (ZrO_2) en diferentes composiciones que van del 1 al 10%^[37,38] en peso del cerámico reforzante. Los polvos fueron molidos a 350 rpm por 12h^[37], y posteriormente compactados a 300MPa y sinterizados en un intervalo de temperaturas de 1400-1590°C^[37,38] por 1 hora en atmósfera de gas nitrógeno^[37].

Para el caso del sistema mullita- Cr_2O_3 , los resultados obtenidos indican que al utilizar diferentes concentraciones de Cr_2O_3 en la mullita, se modifica el comportamiento físico y mecánico. Se puede observar que conforme se incrementó el contenido del cerámico de refuerzo (1, 3, 6 y 9% en peso de Cr_2O_3) disminuyó el coeficiente de expansión térmica α ($\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) de 3.19, 2.35, 2.57 a 1.88 respectivamente; y aumentó el factor de anisotropía

A ($\times 10^{-6}$) de 6.44, 6.72, 5.60 a 7.34 respectivamente y únicamente la muestra con un 6% en peso de Cr_2O_3 presentó un factor de anisotropía similar al blanco de estudio como se muestra en la Tabla 1. Por otra parte, en el gráfico de la Figura 3 para un contenido de 3% en peso de Cr_2O_3 el comportamiento de la mullita con la temperatura resultó significativo, al marcar diferencias en la dilatación a temperaturas superiores a 800°C, y por último los valores de las gráficas a y b tienden a confluir a la temperatura más elevada (1500°C)^[38].

Tabla 1. Coeficientes lineales de expansión térmica y factores de anisotropía^[38].

Material	Coeficientes lineales de expansión térmica ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)				A ^b
	$\alpha(a)$	$\alpha(b)$	$\alpha(c)$	$\alpha(V)^a$	
Testigo	4.13	6.83	6.09	5.68	5.40
1% Cr_2O_3	3.19	6.30	6.41	5.30	6.44
3% Cr_2O_3	2.35	5.71	5.16	4.41	6.72
6% Cr_2O_3	2.57	4.95	5.37	4.30	5.60
9% Cr_2O_3	1.88	4.11	5.55	3.85	7.34

^a Coeficiente lineal de expansión volumétrico medio, dado por $\alpha(V) = [\alpha(a) + \alpha(b) + \alpha(c)]/3$

^b Factor de anisotropía, $A = (|\alpha(b) - \alpha(c)| + |\alpha(b) - \alpha(a)| + |\alpha(c) - \alpha(a)|) \times 10^{-6}$

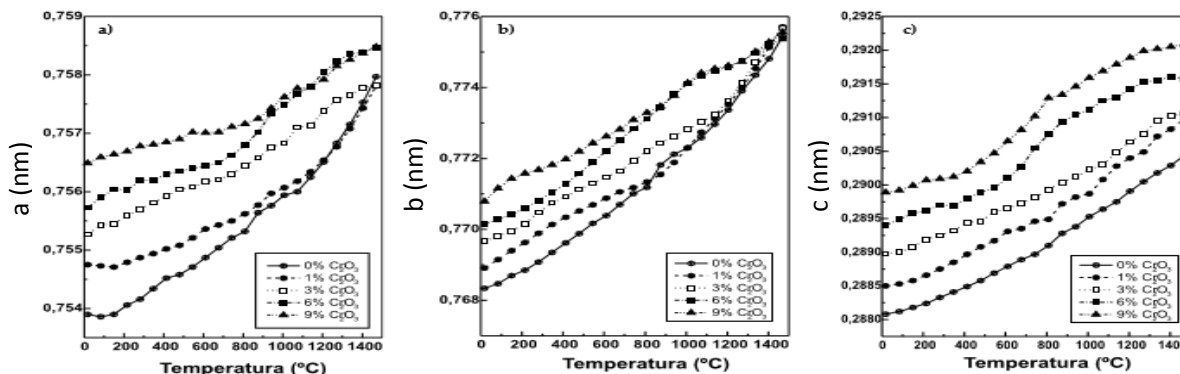


Figura 3. Evolución de la mullita 3:2 y de las mullitas con concentraciones de cromo en función de la temperatura^[38].

Los resultados del compuesto mullita- ZrO_2 bajo las mismas condiciones de trabajo, tiempo y temperatura, resultó con favorables propiedades de densificación (90.6%) y dureza Vickers (110 HV)^[37]. Por otra parte, teniendo en cuenta sistemas cerámico-metal, los cuales son particularmente especiales por servir de antecedente directo a los materiales compósitos a desarrollar en este proyecto, se ha reportado el uso de elementos metálicos de refuerzo en matrices de mullita y alúmina, tales como: Co, Ti, Ni y Cu en una composición del 10% en peso y en volumen respectivamente. Los polvos fueron molidos por 12h a una velocidad de 300-350 rpm, para después ser compactados utilizando una presión de 300 MPa y sinterizados en un intervalo de temperaturas de 1400°C - 1500°C, ocupando tiempos de 1 a 2h^[37,50] en atmósfera de nitrógeno^[37].

En estos compósitos base mullita se reportó una distribución homogénea de las partículas metálicas de los refuerzos de Co, Ti y Ni en la matriz del cerámico. Los resultados indican que el compósito reforzado con partículas de Cu exhibe mayor densificación (94.6%), y a la vez una mayor dureza Vickers de 700HV^[37] con una tenacidad a la fractura ($3.2MPa \times m^{1/2}$)^[50], obteniendo mejores comportamientos cuando se usa Cu^[37] y Ti^[50] que cuando se utiliza un refuerzo cerámico^[37,38,49] bajo las mismas condiciones de trabajo.

Por lo que a pesar de haber encontrado evidencia de la fabricación de compósitos mullita-metal, no se ha encontrado evidencia de investigaciones que relacionen a la mullita con la Ag como elemento reforzante, por esta razón y debido a la posibilidad que plantea la Ag como material de refuerzo, en esta propuesta se plantea una metodología emergente de procesamiento de un nuevo tipo de material compósito a base de mullita, y por consiguiente la caracterización mecánica del mismo.

3. JUSTIFICACIÓN

Las propiedades como la dureza, resistencia a la compresión, estabilidad química y térmica en el cerámico mullita son altas, además de que puede retener un buen porcentaje de estas características cuando se le calienta a elevadas temperaturas. Sin embargo, hay limitaciones en cuanto a sus posibles aplicaciones como material estructural debido principalmente a su baja tenacidad a la fractura.

Diversos estudios para mejorar las propiedades de los materiales cerámicos sugieren el uso de partículas como material de refuerzo. No obstante, no se ha encontrado evidencia sobre el procesamiento de materiales cerámico mullita reforzados con partículas de plata; la cual es uno de los materiales más dúctiles y tenaces, motivo por el cual surge el interés de investigar el efecto que tendría sobre la tenacidad a la fractura de este cerámico la incorporación de este tipo de partículas, ya que la gran ductilidad de la plata sugiere que podría mejorar la tenacidad a la fractura de la mullita.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo General

- Establecer las condiciones de procesamiento para la manufactura de materiales compósitos matriz mullita reforzados con partículas de Ag a través de técnicas de procesamiento de polvos.

4.2 Objetivos Específicos

- i. Determinar la concentración de plata, el tiempo y la temperatura de sinterización que permita obtener la mayor densidad, dureza y tenacidad a la fractura posible en el compuesto mullita-Ag.
- ii. Mejorar la tenacidad a la fractura de una matriz de mullita mediante la incorporación de partículas de Ag.
- iii. Caracterizar los compósitos mullita-Ag mediante análisis por Microscopía Óptica (MO), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Difracción de Rayos X (DRX).
- iv. Desarrollar una ruta de manufactura sencilla y económica de materiales compósitos mullita-Ag.

5. HIPÓTESIS

La incorporación de partículas de plata en una matriz cerámica de mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) puede dar origen a la formación de un material compósito con tenacidad a la fractura mejorada.

6. METODOLOGÍA

Para comprobar la hipótesis anterior se utilizó una técnica de polvos en la fabricación de los compósitos mullita-Ag, este proceso implicó las etapas de: molienda, compactación y sinterización. La elección de esta técnica coadyuvará a la obtención de las características del producto final deseado como son: mejorar las propiedades físicas (densidad y porosidad), propiedades mecánicas (dureza Vickers HV y tenacidad a la fractura). La modificación de la microestructura se basa en la incorporación de Ag como un mecanismo de refuerzo, en donde es muy importante el tamaño de la inclusión metálica, la homogeneidad y distribución de la misma en la matriz cerámica, para asegurar la obtención de un material compuesto con buenas propiedades. Por lo tanto, para conseguir las mejores microestructuras y propiedades en un compuesto base mullita, este debe ser cuidadosamente preparado desde la etapa de síntesis del polvo para establecer las condiciones óptimas de procesamiento. Esta técnica es conveniente debido a su relativo costo inferior en comparación con otras técnicas convencionales.

Dentro del proceso de fabricación de los compósitos mullita-Ag se considerarán tres variables que son la composición, la temperatura y el tiempo de sinterizado, pues estas 3 variables modifican el comportamiento de los compósitos mullita-Ag obtenidos. Por lo general las temperaturas de sinterización se encuentran entre el 70 y 90% de la temperatura de fusión del principal componente del sistema^[1,2], en este caso la mullita; por lo que al tener como punto de fusión de la mullita 1850°C, se considerarán temperaturas de sinterizado de 1400, 1500 y 1600 °C, las cuales están aproximadamente en un intervalo entre el 75 y el 87% de su punto de fusión, intervalo que se encuentra dentro del reportado en la literatura. Los tiempos y temperaturas para cada ciclo de sinterizado se eligieron tomando en cuenta trabajos previos^[42,46-47,51], además de las concentraciones que mejores resultados generan, para una mejor difusión entre las partículas.

En la primera etapa del proyecto se consideró la fabricación de los compósitos mullita-Ag en las siguientes composiciones (0.5, 1, 2 y 3% en peso de Ag), sinterizándolos a una temperatura constante de 1500°C, contemplando tres diferentes tiempos (1, 2 y 3h) para obtener 15 diferentes compósitos; y determinar el mejor tiempo en función a sus propiedades físicas (densidad y porosidad), a su dureza y a su caracterización microestructural por Microscopía Óptica (MO).

En la segunda parte del proyecto considerando las mismas composiciones y el mejor tiempo de sinterizado (obtenido en la primera etapa) se evaluaron dos temperaturas de sinterizado 1400 y 1600°C para determinar el mejor compuesto en función a los mismos parámetros previamente establecidos en la primera parte del proyecto como son: densidad, porosidad, dureza y a su caracterización microestructural por MO, incorporando 10 nuevos compósitos. Así mismo se determinó su tenacidad a la fractura para todas las 3 temperaturas de sinterización.

El compuesto mullita-Ag que obtuvo los mejores resultados en las dos primeras etapas, esto es: mayor porcentaje de contracción, densidad, dureza y tenacidad a la fractura; así como un menor porcentaje de porosidad abierta y un buen comportamiento microestructural (una matriz de mullita homogénea con partículas de plata bien dispersas en la matriz), se caracterizó por análisis por Difracción de Rayos X (DRX) para determinar la presencia de plata y mullita en los compósitos mullita-Ag, así mismo se observó la microestructura de los mismos por medio de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). Cabe hacer mención que en cada una de las etapas se realizó una comparación con el blanco 100% mullita, mencionado previamente.

Para poder relacionar estos compósitos mullita-Ag con las condiciones de trabajo se empleó una nomenclatura de 3 dígitos, donde el primero corresponde a la composición (0, 0.5, 1, 2 y 3% en peso de Ag), el segundo a cada una de las 3 temperaturas de estudio en forma ascendente (1400, 1500 y 1600°C) y el tercero al tiempo de procesamiento (1, 2 y 3h), también en forma ascendente.

6.1 Fabricación de las probetas de los materiales compósitos mullita-Ag.

6.1.1 Molienda

Los polvos de mullita (325 Mesh, Dillwyn Virginia USA) y Ag (Aldrich), con tamaño de partícula menor a 100 nm y pureza de 99.5% fueron pesados en una balanza electrónica marca A&D, USA modelo CEN92, con resolución de 10 milésimas de gramo, como la que se muestra en la Figura 4, considerando diferentes contenidos de Ag como refuerzo metálico (0.5, 1, 2 y 3% en peso de Ag) y el blanco de comparación 100% mullita.



Figura 4. Balanza electrónica.

Una vez pesados los polvos de mullita con los diferentes contenidos de plata, se introdujeron en un recipiente de acero inoxidable con capacidad de 500 ml, y se mezclaron por 3 h a 250 rpm, con esferas de ZrO_2 como elementos de molienda en una relación de 1:12 indicando que por cada gramo de polvo se le adicionaron 12 gr de Zirconia^[42,46-47,51]. El mezclado y molienda se realizó en un molino de alta energía tipo planetario (marca Retsch, Alemania modelo PM100) como el que se puede observar en la Figura 5.

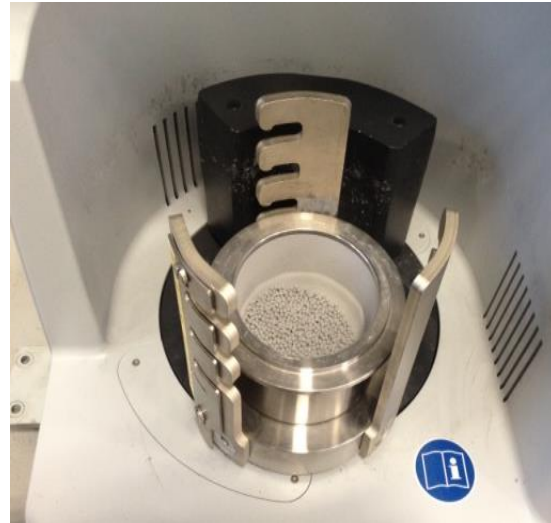


Figura 5. Molino de alta energía tipo planetario y recipiente de acero inoxidable.

6.1.2 Compactación

Se pesaron 2gr de los polvos obtenidos de la molienda de cada composición en una balanza digital marca Ohaus Pioneer modelo CS200 (Figura 6), y se introdujeron a un dado de acero de tres piezas como el mostrado en la Figura 7.



Figura 6. Balanza digital.



Figura 7. Dado de acero.

Colocando el dado en una prensa hidráulica “Porter” (Figura 8), se fabricaron probetas cilíndricas de aproximadamente 2 cm de diámetro por 0.3 cm de espesor, aplicando una carga uniaxial con una presión de 200 MPa.



Figura 8. Prensa hidráulica “Porter”.

Durante el prensado se debe aplicar la carga lentamente, hasta alcanzar la presión deseada (200 MPa), manteniéndola entre 5–10 s, para evitar una recuperación elástica del material; la velocidad de expulsión de la probeta deberá ser también lenta para evitar dañarla. Esta probeta debe ser cuidadosamente manejada pues por estar en verde o en crudo su resistencia es muy baja y se pueden desmoronar o dañar con mucha facilidad.

Después de la compactación, se procedió a realizar la medición de cada probeta en verde, con un Vernier Digital Mitutoyo Model No. CD-6" GS como el mostrado en la Figura 9.



Figura 9. Vernier digital.

6.1.3 Sinterización

Para la sinterización de los materiales compósitos mullita-Ag se empleó una mufla de alta temperatura marca Nabertherm (Alemania), modelo LT 15/13 con capacidad de calentamiento de 30 a 1800°C, como el que se muestra en la Figura 10.



Figura 10. Mufla de alta temperatura “Nabertherm”.

En la Figura 11 se muestra el ciclo de calentamiento a 1500°C para la sinterización de los compósitos mullita-Ag considerando 3 diferentes tiempos 1, 2 y 3h; en la misma Figura se presentaron los ciclos de calentamiento a 1400 y 1600°C donde se sinterizaron los compósitos mullita-Ag por 3h con un posterior enfriamiento lento dentro del horno. El proceso se realizó en presencia de una atmósfera protectora de nitrógeno, utilizando un flujo de 10 ft³/min, calentando el horno hasta los 500°C y manteniendo esta temperatura por 10 minutos, con un posterior incremento a 1000°C, conservando esta por otros 10 min, con un último incremento hasta la temperatura deseada (1400, 1500 y 1600°C).

Para determinar el mejor tiempo, temperatura y composición de estos materiales, se analizan sus propiedades físicas (densidad y porosidad), sus propiedades mecánicas (tenacidad a la fractura y dureza Vickers (HV)), y sus características microestructurales observadas por: microscopia óptica (MO) y microscopia electrónica de barrido (MEB). Además se realizó la difracción de rayos-X (DRX) para comprobar la presencia de plata después de la etapa de sinterización.

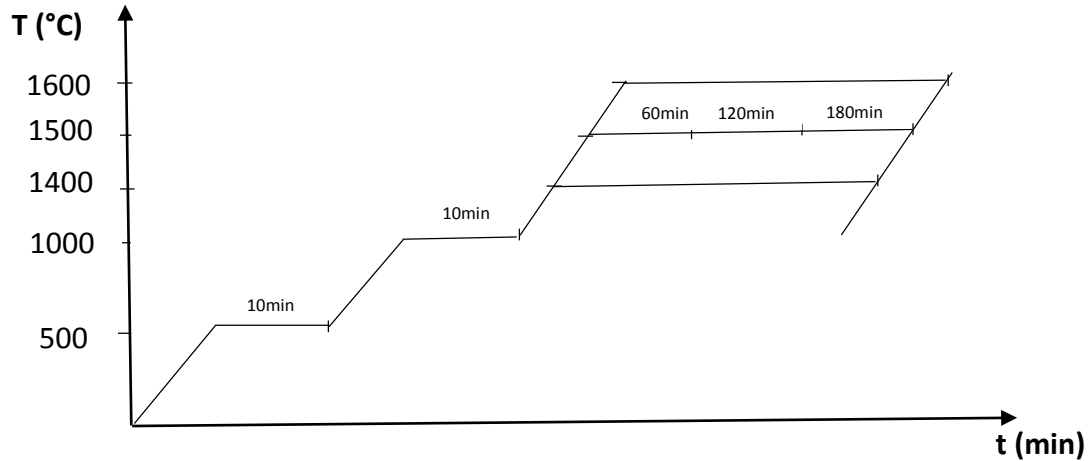


Figura 11. Ciclo de sinterización para la obtención de los compósitos mullita-Ag contemplando los ciclos de calentamiento: 1500°C por 1, 2 y 3h; 1400 y 1600°C por 3h.

6.2 Caracterización de los materiales compósitos mullita-Ag.

6.2.1 Determinación del porcentaje de contracción:

El porcentaje de contracción se determinó tomando en cuenta los diámetros de cada probeta tanto en verde como sinterizada, y una vez teniendo estos valores se determinó la diferencia del diámetro de la probeta en verde y la probeta sinterizada dividiéndolo entre el diámetro de la probeta en verde para obtener así el porcentaje de contracción de cada compacto (ec. 1).

$$\% \text{ contracción de las probetas} = (\Phi_i - \Phi_f / \Phi_i) \times 100 \dots \text{ec. 1}$$

Donde:

Φ_i = diámetro de la probeta en verde (cm)

Φ_f = diámetro de la probeta sinterizada (cm)

6.2.2 Determinación de la densidad volumétrica:

La densidad volumétrica (ρ_{vol}) se determinó considerando el peso (gr) y el volumen (cm^3) de las probetas después de la etapa de sinterizado.

$$\rho_{vol} = \frac{m}{V} \dots \text{ec. 2}$$

Donde:

ρ_{vol} = densidad volumétrica (g/cm^3)

m = masa (g)

V = volumen (cm^3)

6.2.3 Determinación del porcentaje de porosidad abierta:

El porcentaje de porosidad abierta se determinó aplicando el principio de Arquímedes, que enuncia lo siguiente: “Un cuerpo total o parcialmente sumergido en fluido en reposo, recibe un empuje de abajo hacia arriba igual al peso del volumen del fluido desalojado”; para lo cual se pesaron las probetas en seco y después se colocaron en una campana conectada a una bomba de vacío como la mostrada en la Figura 12, donde permanecieron 15 min en vacío a 10 cm Hg (3.8 in Hg), con el fin de extraer el aire atrapado en los poros presentes y sin retirarlas de la campana se les vertió agua hasta dejarlas totalmente cubiertas.



Figura 12. Campana de vacío con bomba.

Posteriormente en una balanza de densidades como la mostrada en la Figura 13 se pesaron todos los compósitos mullita-Ag, primero los sumergidos o inmersos en el agua y después los saturados, es decir fuera del agua y retirando tan solo el exceso de la misma.

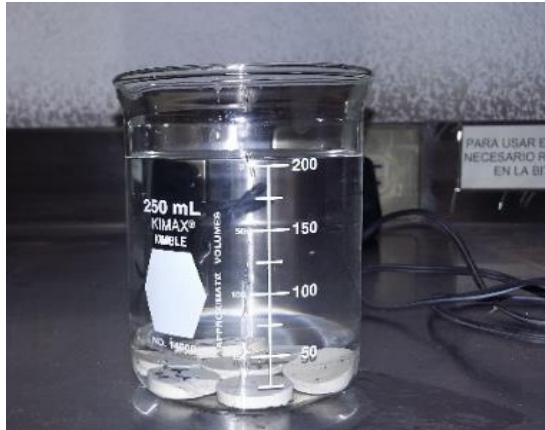


Figura 13. Peso muestra sumergida o inmersa en agua.

Una vez teniendo estos valores se calculó el porcentaje de porosidad abierta el cual se obtuvo de la diferencia del peso de la muestra saturada de agua y el peso de la muestra en seco y dividiendo entre la diferencia del peso de la muestra saturada de agua y el peso de la muestra sumergida en agua (ec. 3) [22].

$$\% P_{abierta} = \frac{W_c - W_s}{W_c - W_i} \times 100 \dots\dots\dots ec. 3$$

Donde:

W_c: peso muestra saturada de agua

W_s: peso muestra en seco

W_i: peso muestra sumergida en agua

ρ_{H2O}: densidad del agua

6.2.4 Características microestructurales por microscopía óptica (MO):

Antes de observar las características microestructurales de los compósitos mullita-Ag, se procedió a realizar la ceramografía de las probetas en una desbastadora marca Buehler, como la mostrada en la Figura 14, utilizando papel abrasivo del número 320, 400, 600, 1000

y 1200; los papeles abrasivos fueron mojados para su uso y se realiza el desbaste girando 90° cada vez que las rayas se tornaron uniformes y corrían en el mismo sentido.



Figura 14. Desbastadora.

Posteriormente se realizó el pulido de los compósitos mullita-Ag en una pulidora marca Buehler modelo MetaServ 2000, como la mostrada en la Figura 15, ocupando alúmina de 0.1 micras y una velocidad de 300 rpm. Una vez terminado el proceso cuando la superficie quedó brillante y homogénea se observó la microestructura con ayuda de un microscopio óptico marca Olympus modelo PMG 3, con interfaz a la computadora que maneja el programa Motic Images Plus 2.0, ocupando el ocular de 10X.



Figura 15. Pulidora.

6.2.5 Determinación de la Dureza Vickers (HV):

La dureza se evaluó a través de un microdurómetro Vickers marca Buehler modelo Micromet 2003, como el mostrado en la Figura 16, aplicando una precarga de 100 gf a través

de un indentador con punta de diamante y tomando en cuenta 10 valores por cada muestra para después promediarlos.



Figura 16. Microdurómetro Vickers Micromet 2003.

6.2.6 Determinación de la tenacidad a la fractura K_{IC} :

La tenacidad a la fractura se evaluó considerando la deformación plana K_{IC} con el objetivo de determinar el efecto del contenido de plata en la tenacidad del compuesto, mediante el método de fractura por indentación (FI), que consiste en determinar el factor de intensidad de esfuerzos a partir de las grietas generadas en los vértices de una huella formada por indentación.

Para medir la tenacidad a la fractura en cada uno de los compósitos mullita-Ag, se empleó un microdurómetro Dura Scan Emco&Test, como el mostrado en la Figura 17, el cual permite utilizar el método de fractura de indentación (FI), aplicando una precarga de 500 gf a través de un indentador con punta de diamante, este equipo tiene como principio de operación la aplicación de una carga P a través de un indentador piramidal con punta de diamante en un material frágil, produciendo una huella y grietas en los vértices de la misma^[51], como se muestra en la Figura 18. Una vez terminada la indentación, se procedió a determinar la medida de la distancia “a”, que es la medida promedio del centro de la huella a uno de los vértices de la misma, y la medida “c” que es la distancia promedio del centro de la huella hasta donde termina la grieta generada en el mismo vértice, como se muestra en la Figura 19.



Figura 17. Microdurómetro Dura Scan Emco&Test.

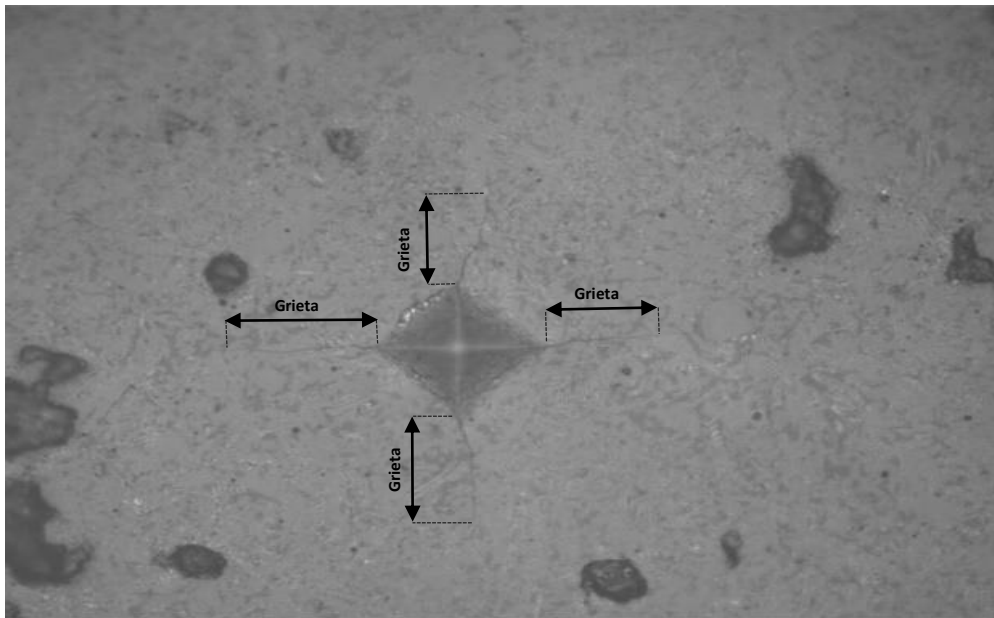


Figura 18. Representación de la huella de indentación Vickers y grietas generadas en el vértice de la huella por la indentación.

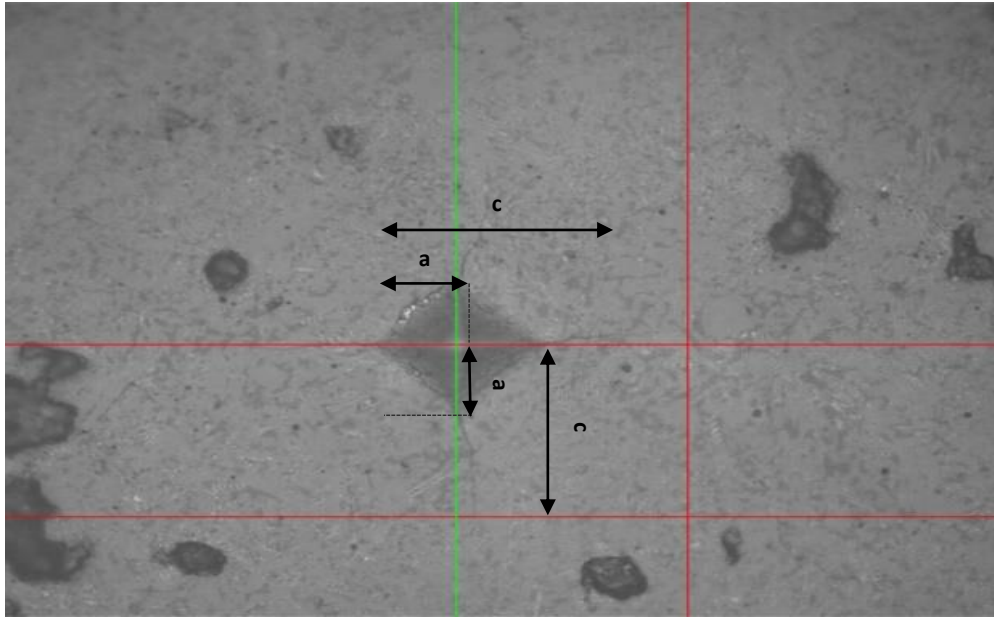


Figura 19. Determinación de las medidas “a” y “c”.

Posteriormente, a cada probeta se le realizaron 5 mediciones de las distancias “a” y “c”, para tener los valores necesarios que permitieran en base a las fórmula propuesta por Evans^[1,52] (ec. 4), estimar la tenacidad a la fractura; y así utilizar el promedio de los 5 valores de tenacidad a la fractura obtenidos.

$$K_{IC} = 0.16 \times \left(\frac{c}{a}\right)^{-\frac{3}{2}} \times \left(H \times a^{\frac{1}{2}}\right) \dots\dots\dots \text{ec. 4}$$

Donde:

K_{IC} = Tenacidad a la fractura (MPa × m^{1/2}).

H = Dureza Vickers (MPa).

E = Módulo de Young (MPa).

P = Carga de prueba en durómetro Vickers (MPa).

a = Medida promedio del centro de la huella a uno de los vértices de la misma (micras).

c = Distancia promedio del centro de la huella hasta donde termina la grieta generada en el mismo vértice (micras).

Además:

$$H = 1.8P/a^2$$

6.2.7 Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis por DRX se aplicó a los materiales compósitos mullita-Ag sinterizados a 1600°C por 3h, debido a que en estas condiciones tiempo-temperatura se obtuvieron los mejores resultados, es decir: un mayor porcentaje de contracción, dureza, tenacidad a la fractura y densidad así como un bajo porcentaje de porosidad abierta y una mayor homogeneidad en la microestructura (MO). Para este análisis se empleó un difractómetro de rayos X “D-500” con interfaz a la computadora y utilizando las siguientes condiciones de análisis: un ángulo 2θ de inicio de 10, un ángulo 2θ final de 89.88, un tiempo de paso de 0.8 seg, un tamaño de paso de 0.03° y una velocidad de barrido de 2.3°/min.

6.2.8 Características microestructurales por microscopía electrónica de barrido (MEB):

De acuerdo a las propiedades evaluadas mencionadas en el punto 6.2.7, se procedió a observar microestructuralmente las superficies de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1600°C por 3h, con ayuda de un microscopio electrónico de barrido marca Phillips modelo XL30 ESEM con interfaz a la computadora y utilizando las siguientes condiciones de análisis: electrones retrodispersos, una distancia de trabajo de 10 mm y una magnificación de 3000x.

En esta etapa se determinaron las mejores condiciones de procesamiento tiempo-temperatura, con el fin de obtener un compósito con mayor tenacidad, misma que está relacionada con la adición de partículas de plata, las cuales modificaron el comportamiento del compósito, incrementando la densidad y dureza y reduciendo su porosidad, además de propiciar un buen comportamiento microestructural, al tener una matriz homogénea que conserva su estructura, lo cual se verificó por DRX, y una segunda fase de plata dispersa, comprobada por EDS.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para relacionar los compósitos mullita-Ag con las condiciones de fabricación, se empleó una nomenclatura de 3 dígitos, donde el primero corresponde a la **Composición (C: 0, 0.5, 1, 2 y 3% en peso de Ag)**, el segundo a cada una de las 3 **Temperaturas de estudio en forma ascendente (T: 1400, 1500 y 1600°C)** y por último el dígito que corresponde al **tiempo de procesamiento (t: 1, 2 y 3h, también en forma ascendente)**. Por ejemplo el compósito "0 1 1" indica que su composición es el 0% en peso de Ag sinterizada a 1400°C por 1h.

Para calcular el porcentaje de contracción de las probetas de los compósitos mullita-Ag, se consideró el diámetro de cada probeta tanto en verde como sinterizada (sección 6.2.1). En la Figura 20 se muestran las probetas en verde a las diferentes composiciones (% en peso de Ag), donde "M-0% Ag" significa un probeta matriz mullita con 0% en peso de Ag (probeta testigo), y así para las probetas sinterizadas a las otras 4 diferentes composiciones (0.5, 1, 2 y 3% en peso de Ag). Los diámetros de las probetas en verde se presentaron en la Tabla 2.

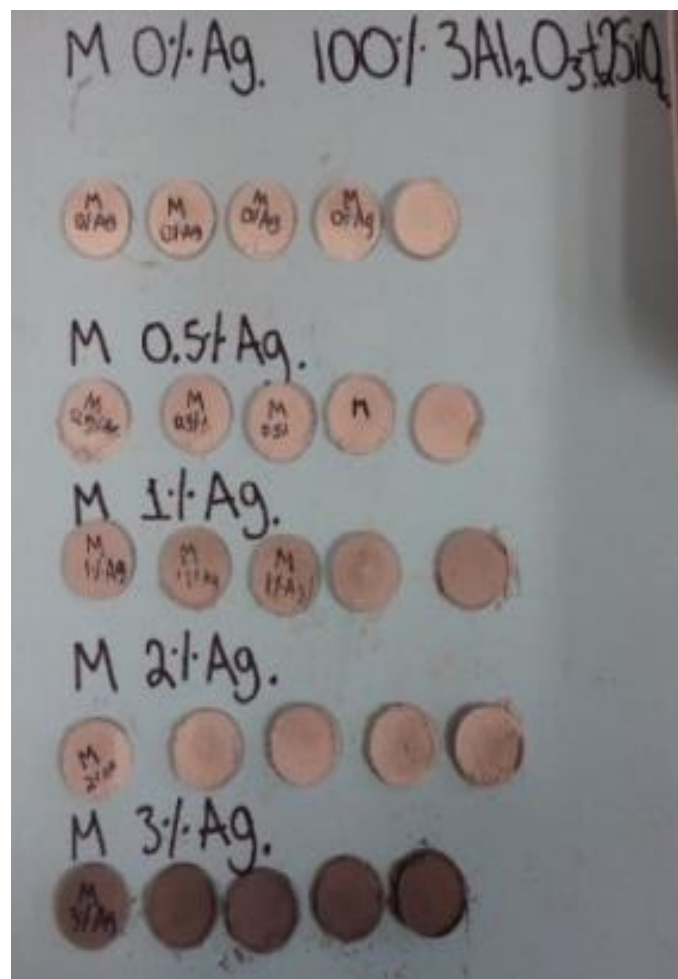


Figura 20. Probetas de los compósitos mullita-Ag en verde.

Consideraciones etapa 1 y 2:

En la primera etapa del proyecto se consideraron las composiciones (0.5, 1, 2 y 3% en peso de Ag) para el sistema mullita-Ag a una temperatura constante de 1500°C, contemplando tres diferentes tiempos (1, 2 y 3h) para obtener 15 diferentes compósitos. Se determinó el mejor tiempo en función a sus propiedades físicas (densidad y porosidad), dureza y a su caracterización microestructural por Microscopía Óptica (MO).

En la segunda parte del proyecto se consideraron las mismas composiciones y el mejor tiempo de sinterizado (obtenido de la etapa 1), evaluando dos temperaturas (1400 y 1600°C) para determinar el mejor comportamiento de los compósitos en función a los mismos parámetros previamente establecidos en la primer etapa del proyecto, incorporando 10 nuevos compósitos. Así mismo se determinó su tenacidad a la fractura, contemplando las 3 temperaturas de estudio. Cabe agregar que en cada una de la etapas se realizó una comparación con el blanco 100% mullita, mencionado previamente.

7.1 Porcentaje de contracción.

7.1.1 Probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1500°C por 1, 2 y 3h

En esta etapa se fijó la temperatura de sinterizado a 1500°C y se variaron los tiempos (1, 2 y 3h). En la Figura 21 se muestran las probetas sinterizadas a 1500°C, de izquierda a derecha corresponde a los 3 diferentes tiempos: 1, 2 y 3 horas; mientras que de arriba hacia abajo corresponden a las diferentes concentraciones de Ag: 0, 0.5, 1, 2 y 3 %. Los diámetros de las probetas sinterizadas a 1500 °C se presentaron en la Tabla 2.



Figura 21. Probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1500°C por 1, 2 y 3h.

Posteriormente se calculó el porcentaje de contracción de cada probeta, midiendo el diámetro de cada una tanto en verde como sinterizada (Sección 6.2.1). Estas dimensiones fueron determinadas mediante medición directa con ayuda de un vernier digital Mitutoyo, model No. CD-6" GS (Figura 9). La Tabla 2, corresponde a los resultados de las dimensiones de las probetas de mullita-Ag que han sido sinterizadas a las condiciones de 1500°C durante 1, 2 y 3 horas, y sus correspondientes porcentajes de contracción.

Tabla 2. Porcentaje de contracción de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1500 °C por 1, 2 y 3h.

Nomenclatura	Φ_i = diámetro probeta en verde (cm)	Φ_f = diámetro probeta sinterizada (cm)	% contracción de las probetas = $(\Phi_i - \Phi_f / \Phi_i) * 100$
C T t			
0 2 1	2.102	1.956	6.945
0 2 2	2.050	1.945	5.121
0 2 3	2.071	1.921	7.242
0.5 2 1	2.091	1.902	9.038
0.5 2 2	2.108	1.889	7.447
0.5 2 3	2.041	1.892	10.246
1 2 1	2.069	1.890	8.651
1 2 2	2.066	1.862	9.872
1 2 3	2.044	1.822	10.861
2 2 1	2.045	1.870	8.557
2 2 2	2.035	1.844	9.379
2 2 3	2.037	1.814	10.947
3 2 1	2.018	1.855	8.077
3 2 2	2.069	1.862	10.004
3 2 3	2.050	1.835	10.487

En la Figura 22 se graficó el porcentaje de contracción en función del tiempo de sinterizado de las probetas mullita-Ag a 1500°C. Como consecuencia del proceso de sinterización, se obtuvieron probetas densas (Figura 22), este comportamiento muestra que existe una relación entre el tiempo de sinterización y el porcentaje de contracción, donde a mayores tiempos de sinterizado se pueden tener compósitos mullita-Ag más densos, lo cual está representado en un aumento en el porcentaje de contracción, de tal manera que en las condiciones de sinterización de 1500°C durante 3 horas se adquieren los compósitos más densos.

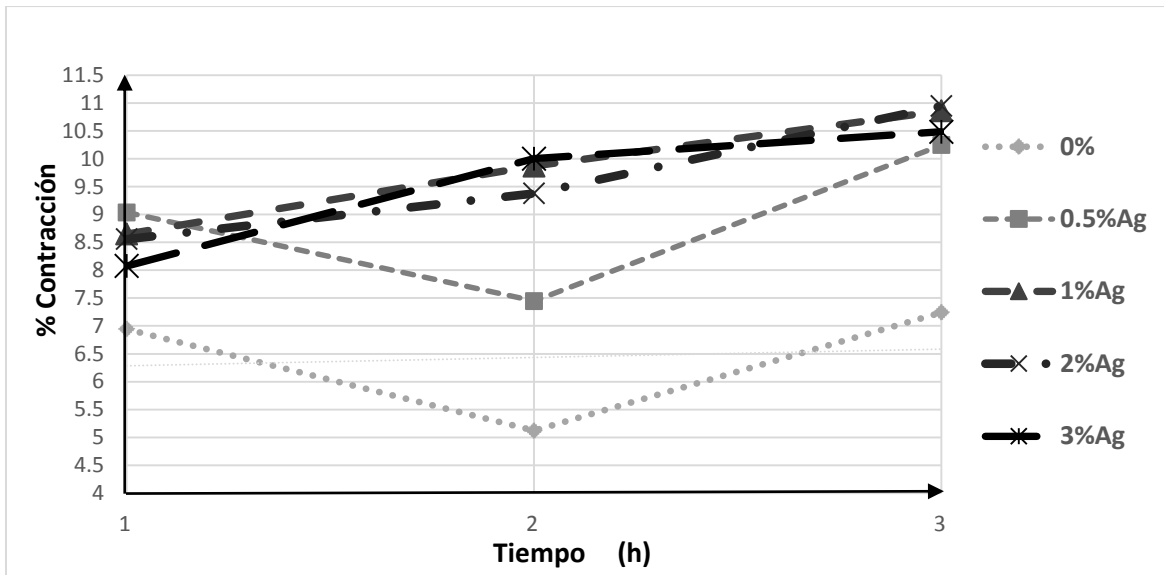


Figura 22. Porcentaje de contracción de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1500°C por 1, 2 y 3h con diferentes concentraciones de Ag.

7.1.2 Probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1400 y 1600°C por 3h.

Una vez que se determinó en la sección anterior que el mejor tiempo de sinterizado fue de 3h se procedió a variar la temperatura de sinterizado, en la Figura 23 se muestran las probetas sinterizadas a 1400 y 1600°C.



Figura 23. Probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1400 y 1600°C por 3h.

En la Tabla 3 se presentaron los porcentajes de contracción de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1400 y 1600°C a un tiempo constante de 3 horas, mientras que en la Figura 24 se graficó la relación existente entre el porcentaje de contracción en función de la temperatura de sinterización de los diferentes compósitos mullita-Ag sinterizados a 1400, 1500 y 1600°C al mismo tiempo constante de 3h. En este gráfico se puede apreciar una tendencia ascendente del factor de contracción de las probetas al incrementarse la temperatura de trabajo; no obstante, también es evidente que al alcanzar la temperatura máxima de procesamiento de 1600°C, los compósitos con mayor contenido metálico: 1, 2 y 3% en peso de plata tienden a converger en un máximo porcentaje de contracción (~ 13%). Es muy importante la contribución del metal en la densificación del compuesto, sobre todo en las composiciones antes mencionadas, pero la temperatura también presenta gran influencia, por consiguiente, se puede decir que las probetas con mayor densificación son aquellas que fueron sinterizadas a 1600°C por 3 horas con un contenido de plata del 3%. Debido a que en la etapa de sinterizado está ocurriendo un proceso de difusión, esto provoca que en las probetas al incrementar la temperatura de sinterizado se dé una mayor contracción.

Tabla 3. Porcentaje de contracción de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1400 y 1600°C por 3h.

Nomenclatura	Φ_i = diámetro probeta en verde (cm)	Φ_f = diámetro probeta sinterizada (cm)	% contracción de las probetas = $(\Phi_i - \Phi_f / \Phi_i) * 100$
C T t			
0 1 3	2.054	1.995	2.872
0 3 3	2.052	1.827	10.964
0.5 1 3	2.048	2.007	2.001
0.5 3 3	2.046	1.803	11.876
1 1 3	2.050	1.994	2.731
1 3 3	2.053	1.792	12.713
2 1 3	2.055	1.975	3.892
2 3 3	2.059	1.796	12.773
3 1 3	2.050	1.949	4.926
3 3 3	2.051	1.784	13.018

7.1.3. Comparación del porcentaje de contracción de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1400, 1500 y 1600°C.

En la Figura 24 se muestra el comportamiento del porcentaje de contracción de los compósitos mullita-Ag en función de la temperatura de sinterización y a diferentes contenidos de plata en los compósitos sinterizados durante 3 horas, tiempo donde se obtuvieron los mejores comportamientos, en atmósfera inerte.

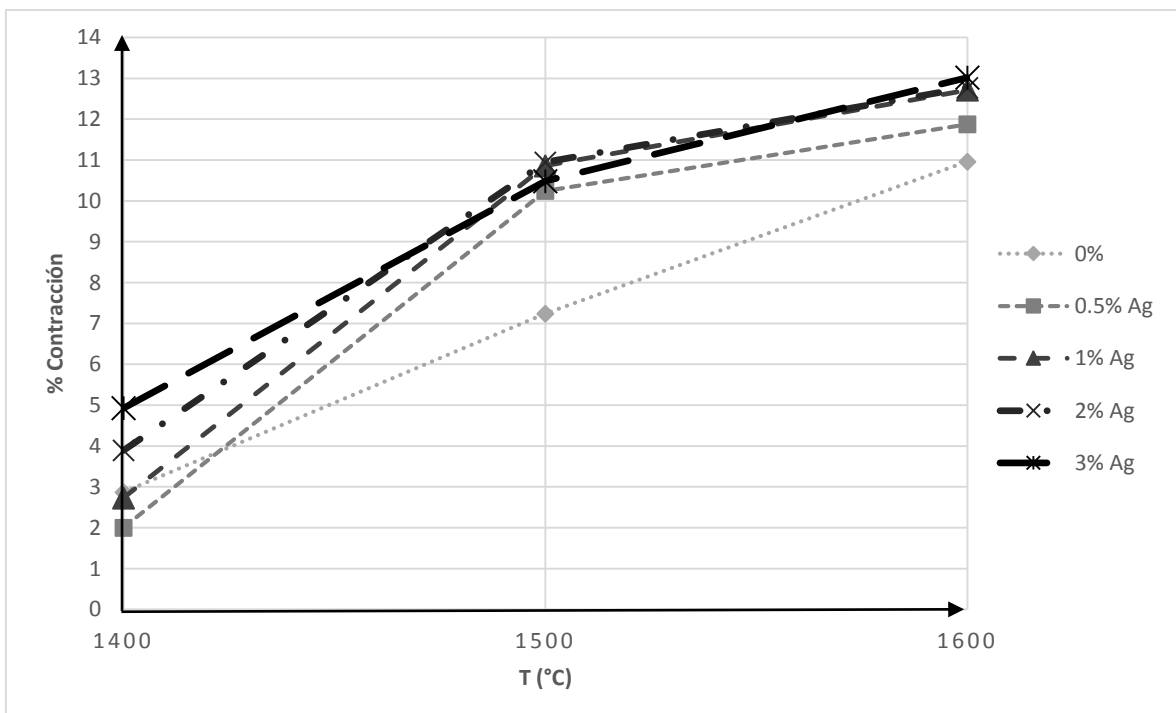


Figura 24. Porcentaje de contracción de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1400, 1500 y 1600°C por 3h.

Como se puede apreciar en la Figura 24 al incrementar la temperatura de sinterizado aumenta el porcentaje de contracción. También se puede notar que el blanco (0% Ag) presenta un comportamiento diferente con una tendencia totalmente lineal con respecto a los que contienen Ag, lo cual confirma que la plata modifica el comportamiento en las probetas.

Para las probetas con Ag se puede notar que entre las temperaturas de 1400 y 1500°C el incremento en el porcentaje de contracción es más significativo que entre las de 1500 y 1600°C, donde a pesar de un aumento en el nivel de contracción este es menor, esto puede deberse a que después de cierta temperatura, se disminuye el efecto que esta pueda representar, y tiende a un máximo de contracción aunque se aumente la concentración de Ag.

En general todos los compósitos mullita-Ag obtenidos en este proyecto se contraen, debido a que con la plata se mejora la difusión. En este estudio se pudo observar que la difusión fue a través del volumen del material, dando como resultado una contracción en el mismo, donde la fuerza impulsora para que ocurra la sinterización es la diferencia de energía libre entre las superficies de las probetas y los puntos de contacto entre las partículas de plata.

Por lo que se puede decir que en este trabajo a las temperaturas de 1500 y 1600°C, las probetas de mullita con Ag presentaron mayor contracción que el blanco de comparación, la difusión depende forzosamente de la temperatura y del tiempo, pero cuando se trabaja a 1600°C ésta es muy acelerada ya que se hizo en polvos muy finos y bien compactados, por lo que se puede notar la influencia favorable de la incorporación de las partículas de Ag, pues mientras mayor presencia de ellas existe en la matriz de mullita, mayor contracción de los compósitos se da.

En resumen es viable decir que tanto la temperatura de sinterización, el tiempo de sinterización y el contenido de plata tuvieron un efecto importante en el porcentaje de contracción de los compósitos mullita-Ag en comparación con la mullita-0%Ag; encontrando que entre mayor sea la concentración de plata, mayor tiempo de permanencia se requiere durante el proceso de sinterización (independientemente de la temperatura de sinterización), obteniendo matrices más densas que se ve reflejado en mayores valores del porcentaje de contracción.

7.2 Densidad volumétrica

7.2.1. Probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1500°C por 1, 2 y 3h.

La densidad (g/cm^3) se define como la cantidad de masa en un determinado volumen de una sustancia, para poder aplicar este principio en las probetas de los compósitos se tomaron en cuenta las siguientes dimensiones: volumen y peso de las probetas después de la etapa de sinterizado. En la Tabla 4 se presentaron los valores de las densidades de las probetas sinterizadas a 1500°C por tres diferentes tiempos de procesamiento, 1, 2 y 3h. Los resultados de densidad volumétrica (m/V), sirven para trazar el gráfico de la Figura 25.

Tabla 4. Densidad volumétrica de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1500°C por 1, 2 y 3h.

Nomenclatura	Peso probetas (g)	Volumen $=\pi \times r^2 \times h$ probetas (cm^3)	$\rho = \text{densidad} = \frac{m}{V} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$
C T t			
0 2 1	1.729	0.841	2.055
0 2 2	1.885	0.915	2.060
0 2 3	1.931	0.879	2.196
0.5 2 1	1.793	0.871	2.058
0.5 2 2	1.492	0.720	2.072
0.5 2 3	1.850	0.882	2.097
1 2 1	1.831	0.889	2.059
1 2 2	1.841	0.831	2.215
1 2 3	1.837	0.811	2.265
2 2 1	1.903	0.924	2.059
2 2 2	1.873	0.817	2.292
2 2 3	1.894	0.818	2.315
3 2 1	1.741	0.836	2.082
3 2 2	1.873	0.815	2.298
3 2 3	1.876	0.793	2.365

En la Figura 25 se muestra la densidad volumétrica de las probetas sinterizadas a 1500°C en función del tiempo para las diferentes composiciones de Ag en las matrices de mullita. Es posible apreciar que la tendencia de los compósitos de mullita-Ag es la de incrementar la densidad conforme se incrementa la presencia de Ag en la matriz mullita; es decir, que a mayores contenidos de plata en el compósito se tienen cuerpos más densos. Sin embargo, también se puede apreciar que al incrementar el tiempo de sinterizado también se provoca una mayor y favorable densificación en las probetas, de tal forma que los mejores resultados pertenecen a las características de mejor densificación, lo cual se obtiene mediante mayores concentraciones de plata en el compósito y al mayor tiempo de permanencia en el horno, es decir a las 3 h de sinterizado.

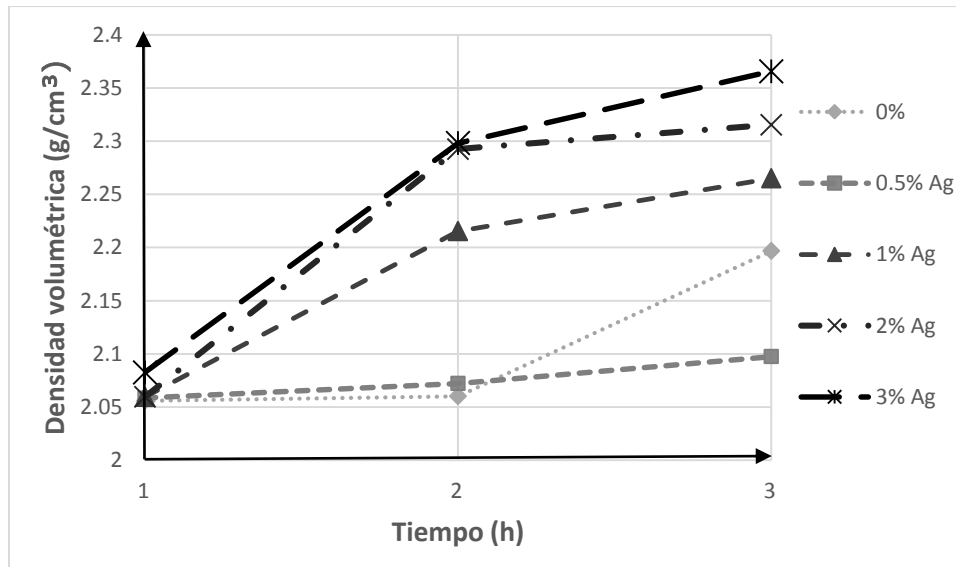


Figura 25. Densidad volumétrica de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1500°C por 1, 2 y 3h a diferentes concentraciones de Ag.

Efectivamente, los resultados de densidad concuerdan muy bien con los porcentajes de contracción obtenidos anteriormente, ya que se pretende que el material sea más denso, con un mayor porcentaje de contracción y menos poroso. Físicamente si una muestra se encoge es porque se elimina su porosidad y si se elimina su porosidad su volumen es menor; por tanto la difusión fue favorable bajo ciertas condiciones: mayor contenido de Ag (3%), mayor tiempo de sinterizado (3h) y mayor temperatura. Ciertamente un cuerpo más denso poseerá mejores propiedades mecánicas (tenacidad), debido a que en un material sólido es más difícil que crezcan las grietas que en uno que es poroso, ya que los poros son propagadores iniciadores de grietas; es decir, en ellos se originan las grietas.

7.2.2. Probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1400 y 1600°C por 3h.

En la Tabla 5 se presentaron los valores de las densidades a las temperaturas de 1400 y 1600°C, empleando un tiempo de procesamiento constante de 3h, específicamente los resultados de la densidad volumétrica (m/V) sirven para trazar el gráfico de la Figura 26. Se observa que la tendencia es la de incrementar la densidad conforme aumenta la temperatura de sinterizado en el compósito mullita-Ag. Por tanto, los mejores resultados se pueden encontrar independientemente de la composición, a la mayor temperatura de sinterizado en el horno, es decir, a 1600°C. Si bien es cierto que la densidad aumenta conforme se incrementa el contenido de plata, debido a que la densidad de ésta es mayor a la de la mullita, su cantidad en el compósito mullita-Ag es mínima, de tal forma que el aumento en la densidad tiene mayor relación con el proceso de sinterizado.

Tabla 5. Densidad volumétrica de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1400 y 1600°C por 3h.

Nomenclatura	Peso probetas (g)	Volumen = $\pi \times r^2 \times h$ probetas (cm ³)	$\rho = \text{densidad} = \frac{m}{V} \left(\frac{g}{\text{cm}^3} \right)$
C T t			
0 1 3	1.691	0.994	1.701
0 3 3	1.886	0.782	2.411
0.5 1 3	1.845	1.004	1.837
0.5 3 3	1.894	0.741	2.556
1 1 3	1.846	1.028	1.795
1 3 3	1.863	0.742	2.510
2 1 3	1.864	0.999	1.864
2 3 3	1.992	0.772	2.580
3 1 3	1.853	0.975	1.900
3 3 3	1.874	0.715	2.620

7.2.3. Comparación de la densidad de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1400, 1500 y 1600°C.

En la Figura 26 se muestra la gráfica de la densidad volumétrica, comparando las 3 temperaturas de estudio: 1400, 1500 y 1600°C.

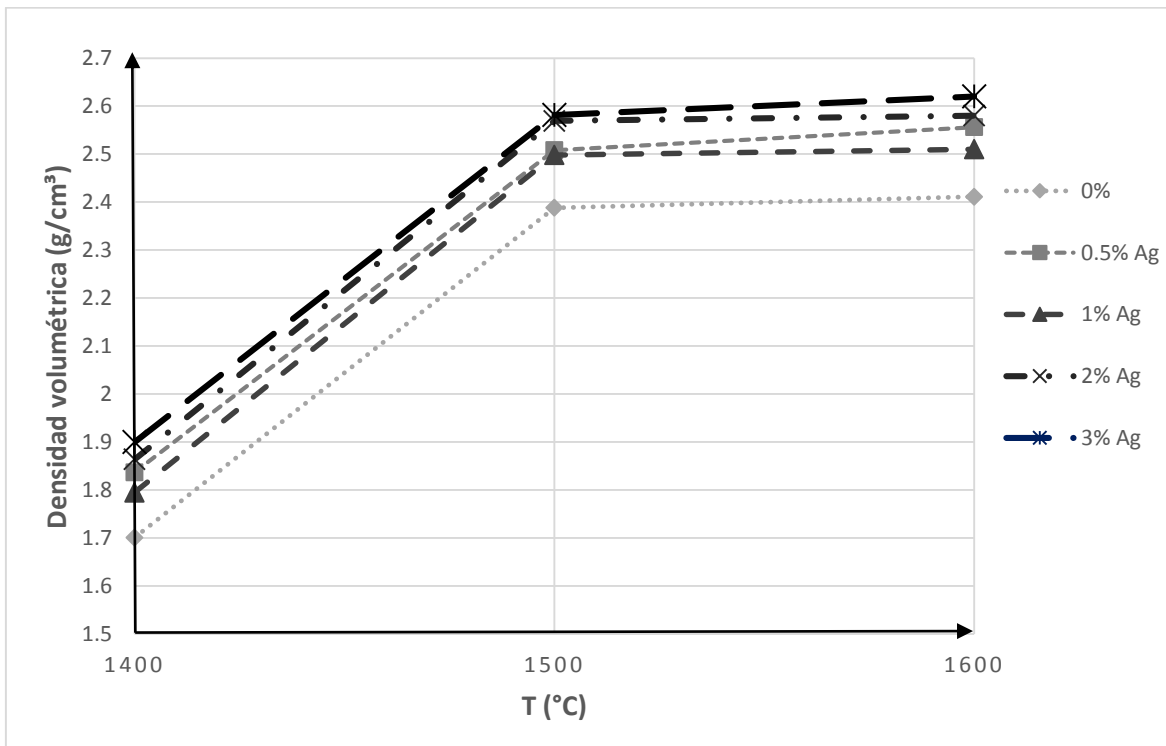


Figura 26. Densidad volumétrica de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1400, 1500 y 1600°C por 3h.

En la Figura 26 se puede apreciar que a las tres temperaturas de comparación, la Ag ejerce influencia en el comportamiento, ya que mientras mayor presencia de plata existe, mayor es la densidad de las probetas obtenidas, esto implica que además que la temperatura ayuda en el proceso de densificación, la Ag a pesar de su baja presencia provoca una consolidación microestructural. La densificación mejora con la temperatura por la difusión (movimiento de átomos) debido a la buena conductividad térmica de la plata.

Independientemente de la temperatura de trabajo los compósitos mullita-Ag con mayor densidad son los que tienen mayor presencia de plata (3%), en general esto disminuye conforme baja la concentración de Ag en los demás compósitos, mientras que la muestra testigo (0% Ag) como era de esperar es la que ofrece en todos los casos la menor densidad.

También se puede observar que conforme va aumentando la temperatura de sinterizado de 1400 a 1600°C se tiende a aumentar la densidad volumétrica; por tanto, considerando que se desea un material con mayor densidad se puede decir que los mejores resultados se orientan hacia una temperatura de 1600°C. En el segmento de la curva entre 1400 y 1500°C, es donde se nota la mayor influencia de la temperatura pues es donde la densificación de los compósitos es más evidente. Al incrementar la temperatura de trabajo de los 1500 a los 1600°C se nota menor influencia en la densificación de las probetas, pero la tendencia continúa en ascenso aunque tiende a estabilizarse.

7.3 Porcentaje de porosidad abierta

7.3.1. Probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1500°C por 1, 2 y 3h.

En la Tabla 6 se presentaron los valores de las porosidades de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizados a una temperatura de 1500°C, considerando tres tiempos de procesamiento 1, 2 y 3h. Los resultados de porosidad sirvieron para trazar el gráfico de la Figura 27.

Tabla 6: Porcentaje de porosidad abierta de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1500°C por 1, 2 y 3h.

Nomenclatura	Peso en seco (g)	Peso inmerso (g)	Peso saturado (g)	% P _{ab}
C T t				
0 2 1	1.691	1.103	1.918	18.607
0 2 2	1.901	1.230	1.910	17.212
0 2 3	1.901	1.230	1.910	16.010
0.5 2 1	1.846	1.203	2.109	13.361
0.5 2 2	1.691	1.094	1.700	13.456
0.5 2 3	1.691	1.094	1.700	10.989
1 2 1	1.863	1.234	2.104	12.517
1 2 2	1.896	1.211	1.906	11.066
1 2 3	1.896	1.211	1.906	10.068
2 2 1	1.846	1.208	2.112	13.594
2 2 2	1.850	1.197	1.860	13.195
2 2 3	1.850	1.197	1.860	9.890
3 2 1	1.854	1.194	2.053	11.741
3 2 2	1.861	1.195	1.876	10.704
3 2 3	1.861	1.195	1.876	7.024

En la Figura 27 se muestra el gráfico de porcentaje de porosidad abierta vs tiempo de permanencia de las probetas sinterizadas a 1500°C por 1, 2 y 3h, donde se puede apreciar que es notable la disminución de porosidad abierta conforme se incrementa la presencia de la Ag en el compósito. También se puede apreciar que al incrementar el tiempo de sinterizado, también provoca una menor porosidad en las probetas, de tal forma que el menor porcentaje de porosidad abierta se encuentra a 3h de sinterizado, y en general conforme aumenta la concentración de Ag se disminuye su porosidad; esta tendencia como era de esperar es totalmente opuesta a la obtenida para la densidad volumétrica de la Figura 25.

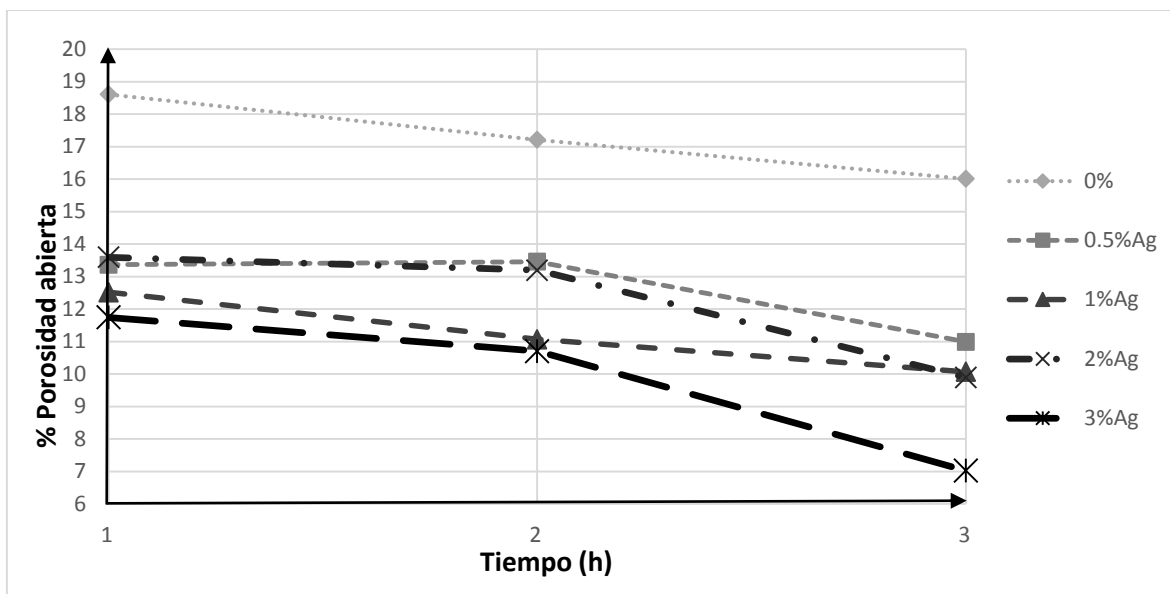


Figura 27. Porcentaje de porosidad abierta de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1500°C por 1, 2 y 3h con diferentes concentraciones de Ag.

7.3.2. Probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1400 y 1600°C por 3h.

A continuación, en la Tabla 7 se presentaron los valores de las porosidades a dos temperaturas diferentes 1400 y 1600°C, con un tiempo de procesamiento constante de 3h, utilizando el método de Arquímedes.

Tabla 7: Porcentaje de porosidad abierta de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1400 y 1600°C por 3h.

Nomenclatura	Peso en seco (g)	Peso inmerso (g)	Peso saturado (g)	% P _{ab}
C T t				
0 1 3	1.691	1.103	1.918	27.852
0 3 3	1.901	1.230	1.910	2.202
0.5 1 3	1.846	1.203	2.109	29.028
0.5 3 3	1.691	1.094	1.700	1.485
1 1 3	1.863	1.234	2.104	27.701
1 3 3	1.896	1.211	1.906	1.508
2 1 3	1.846	1.208	2.112	29.424
2 3 3	1.850	1.197	1.860	1.438
3 1 3	1.854	1.194	2.053	23.166
3 3 3	1.861	1.195	1.876	1.323

En la Tabla 7 se puede apreciar una notable disminución de porosidad abierta conforme se incrementa la temperatura de sinterizado, de 1400 a 1600°C de las probetas de los compósitos mullita-Ag, esto es congruente con los resultados obtenidos anteriormente en porcentaje de contracción y densidad volumétrica, ya que a mayor contracción, mayor es la densidad y esto conlleva a una menor porosidad, trayendo como consecuencia un mejor comportamiento en el material analizado, pues la relación que existe entre la temperatura

y la porosidad es inversa, es decir, cuando aumenta la temperatura de sinterizado disminuye la porosidad; lo que nos lleva a observar que la mejor temperatura de sinterizado se orienta hacia los 1600°C independientemente de la composición del material.

7.3.3. Comparación del porcentaje de porosidad abierta de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1400, 1500 y 1600°C.

En la Figura 28 se muestra la gráfica del porcentaje de porosidad abierta en función de la temperatura de sinterización: 1400, 1500 y 1600°C, y de la composición química; es decir del contenido de Ag en el compósito a un tiempo de procesamiento constante de 3h.

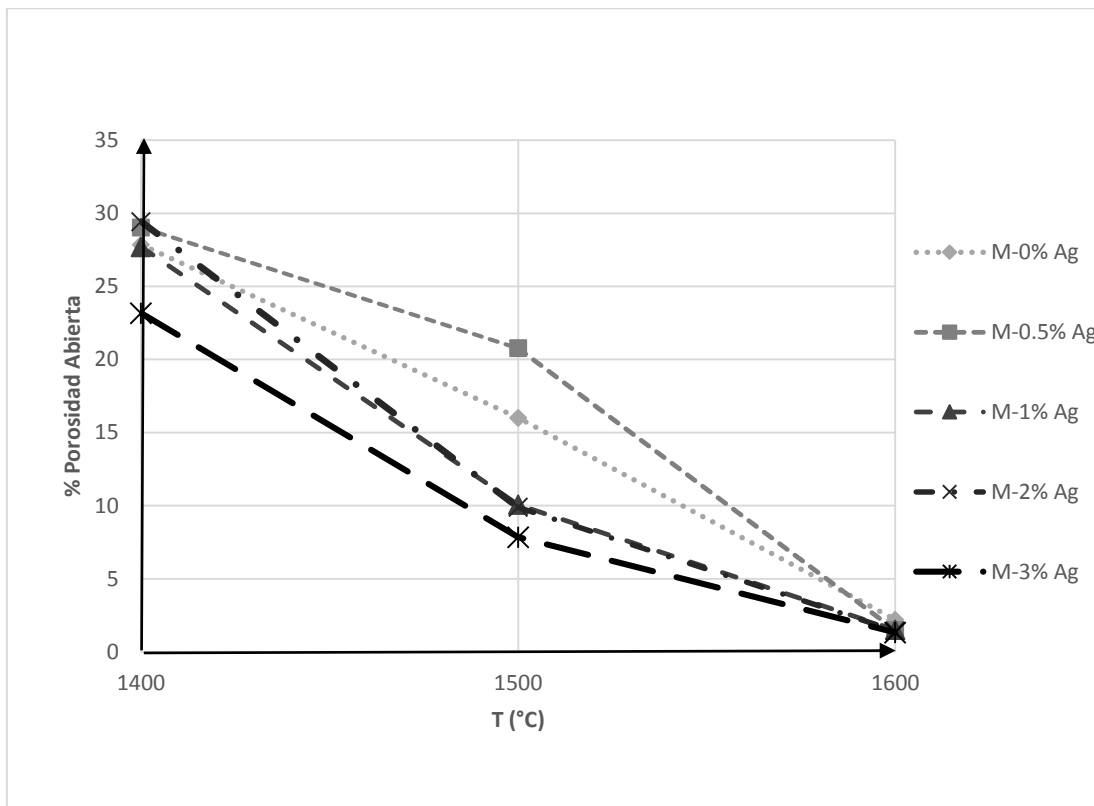


Figura 28. Porcentaje de porosidad abierta de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1400, 1500 y 1600°C por 3h.

En la Figura 28 se puede apreciar una considerable disminución de porosidad abierta conforme se incrementa la temperatura de sinterizado en el compósito, lo cual tiene un comportamiento inverso a la densidad, que es congruente a los resultados obtenidos anteriormente; en donde todos los compósitos mullita-Ag redujeron la porosidad en forma significativa, lo cual se espera provoque un mejor comportamiento mecánico en los materiales de estudio.

Se puede notar, como fue en el caso de la densidad (Figura 26), que en el primer segmento de las curvas entre los 1400 y 1500°C la reducción de la porosidad es más significativa que al comparar el último segmento, es decir entre los 1500°C y 1600°C, lo cual seguramente se debe a que ya se tenían pocos poros que no podían reducirse tanto como en el primer segmento, pues en todos los casos independientemente de la composición e incluyendo el blanco de estudio, la porosidad tiende a valores mínimos, por lo que se puede notar que ya a esta temperatura la influencia del metal es mínima. Es decir que la tendencia en todas las composiciones de estudio es a disminuir conforme se incrementa la temperatura. Sin embargo, también se puede mencionar que esta tendencia es más pronunciada al trabajar en composiciones de 1, 2 y 3 % en peso de Ag, lo cual implica que el metal provoca una influencia favorable en la reducción de porosidad en estas probetas.

Así mismo, se puede mencionar que la relación que existe entre la temperatura y la porosidad es inversa, es decir, cuando aumenta la temperatura de sinterizado disminuye el porcentaje de porosidad abierta; de tal forma que la temperatura que provoca la menor porosidad en los compósitos mullita-Ag es 1600°C. Este comportamiento es satisfactorio, pues se pretende que en la etapa de consolidación, se presente el máximo empaquetamiento uniforme de partículas para tener una mayor contracción con disminución de la porosidad que provoca mayor densificación.

7.4 Microestructuras obtenidas por Microscopia Óptica (MO)

7.4.1. Probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1500°C por 1, 2 y 3h.

Se observó microestructuralmente las superficies de los compósitos mullita-Ag con ayuda de un Microscopio Óptico marca Olympus modelo PMG 3 con interfaz a la computadora que maneja el programa Motic Images Plus 2.0, ocupando el ocular de 10X mostrado en la Figura 29.

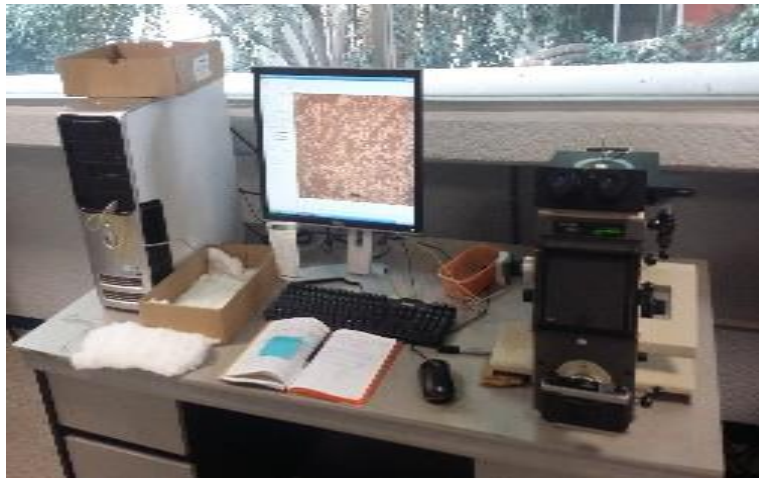


Figura 29. Microscopio Óptico.

Las microestructuras obtenidas por microscopia óptica (MO) de los compósitos fabricados se presentaron en las Figuras 30-34. En la Figura 30 se aprecia la microestructura de la probeta testigo o blanco (0% en peso de Ag) correspondiente a mullita pura, donde se puede observar una consolidación de la probeta con similitud entre las 3 imágenes en relación a la homogeneidad y forma de los poros presentes.

En la Figura 31 se muestran las microestructuras de las probetas de mullita con 0.5% en peso de Ag a 100x. En estas micrografías se puede observar que conforme se incrementa el tiempo de sinterizado los poros tienden a disminuir, por lo que al considerar 3h de procesamiento, la matriz se torna más homogénea, considerando la presencia de partículas de plata en todos los casos.

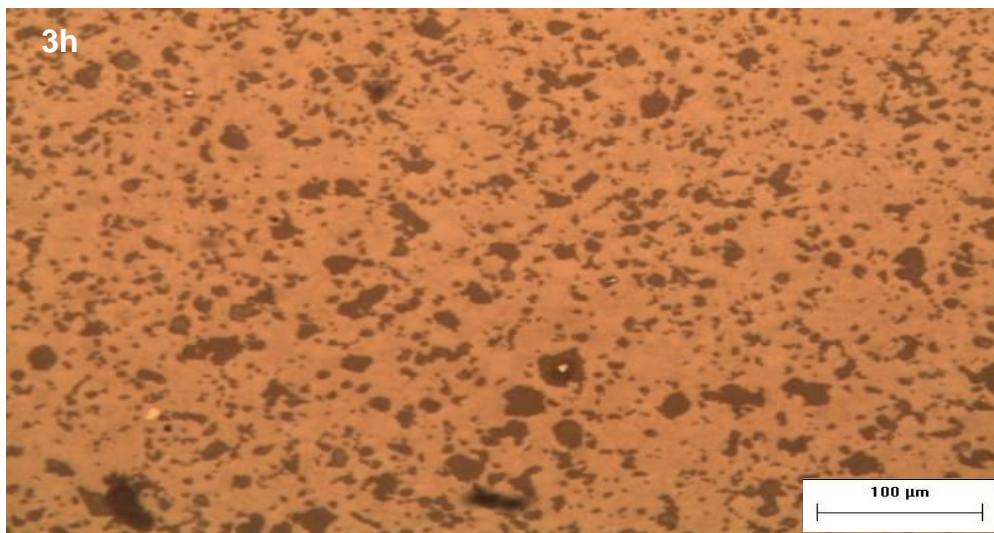
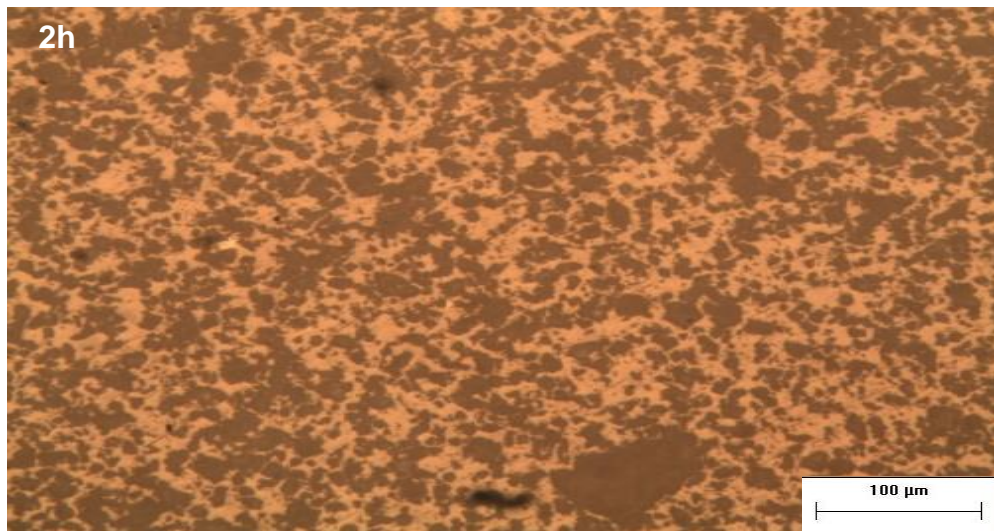
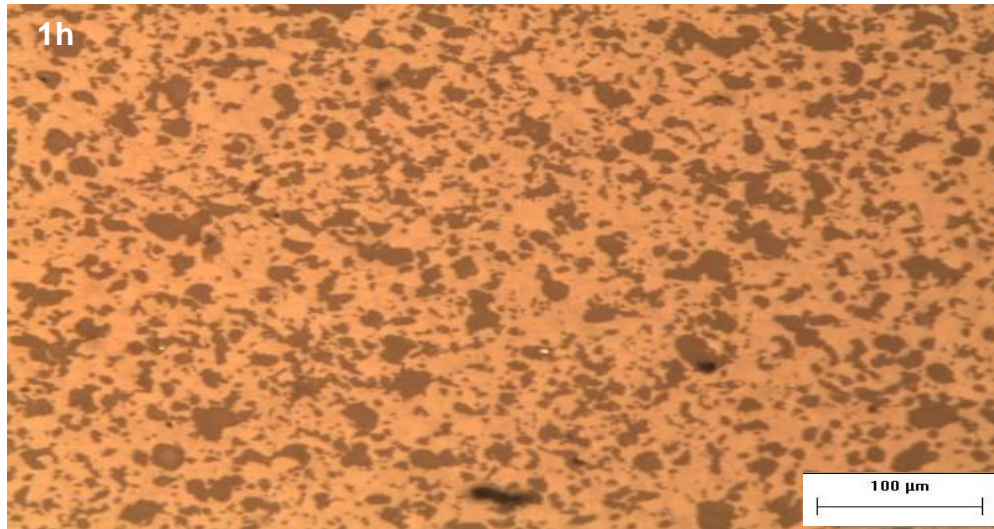


Figura 30. Microestructuras de las probetas testigo *mullita-0% Ag*, sinterizadas a 1500°C por: a) 1h; b) 2h y c) 3h a 100x.

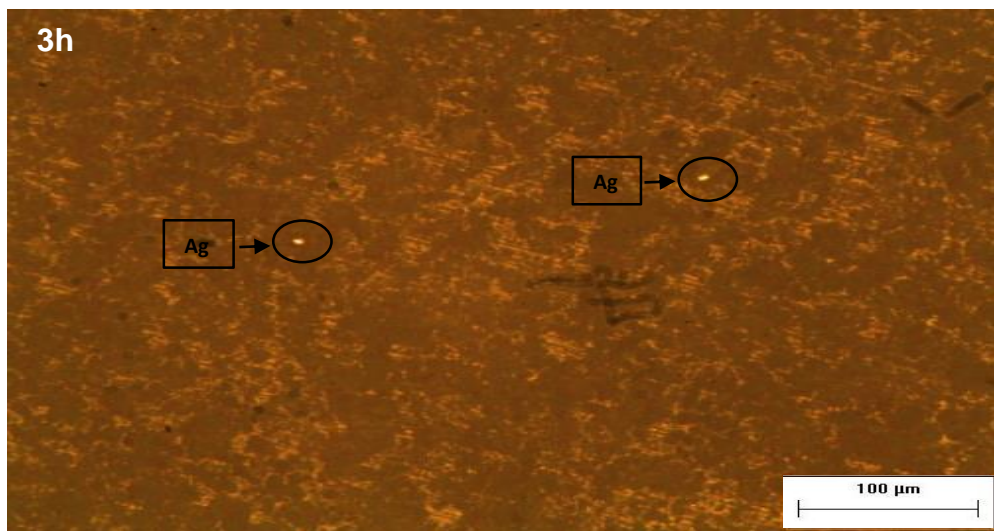
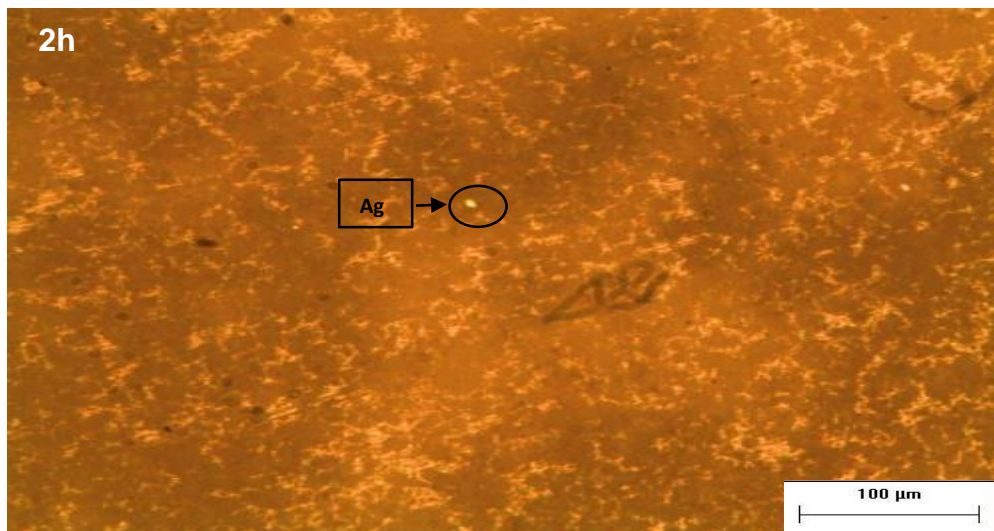
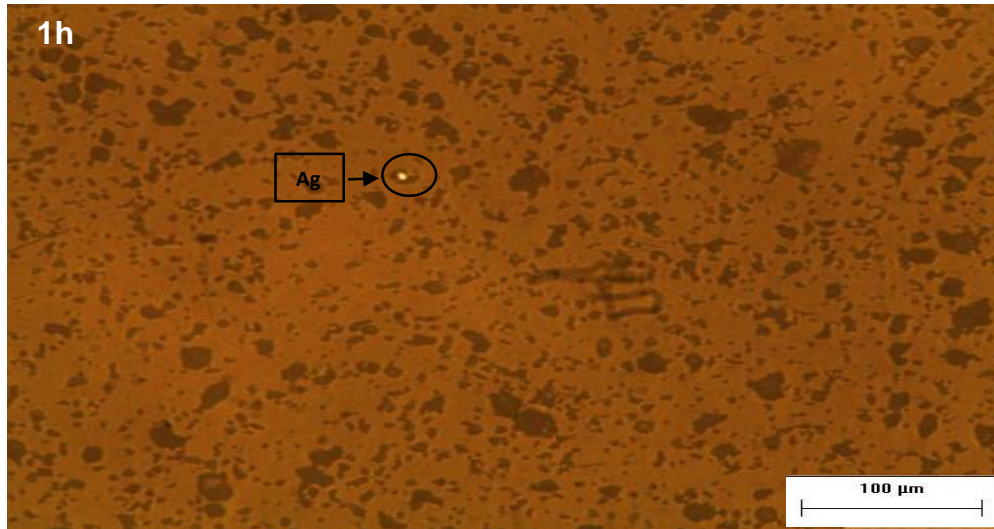


Figura 31. Microestructuras de las probetas *mullita-0.5% Ag*, sinterizadas a 1500°C por: a) 1h; b) 2h y c) 3h a 100x.

En la Figura 32 se muestran las microestructuras de las probetas de mullita con 1% en peso de Ag a 100x. En estas micrografías de la 32a-32c se pueden apreciar las partículas de plata y una baja porosidad presente en una matriz homogéneamente consolidada.

En la Figura 33 se muestran las microestructuras de las probetas de mullita con 2% en peso de Ag a 100x. En la micrografía 33a que corresponde al menor tiempo de sinterizado, es notable la mayor presencia de poros en comparación a las siguientes micrografías donde el tiempo de procesamiento se incrementó y donde se puede apreciar mayor consolidación de la matriz. Así mismo puede decirse que el incremento en la temperatura de sinterizado, favorece la consolidación de la matriz, lo cual puede apreciarse en la Figura 33c. Por otra parte, no obstante haber incrementado el contenido metálico, la presencia de partículas de plata no es muy evidente, incluso en la micrografía de la Figura 33a, estas no pueden ser apreciadas.

En la Figura 34 se muestran las microestructuras de las probetas de mullita con 3% en peso de Ag a 100x. En estas micrografías se puede apreciar cierta porosidad, como una tercera fase oscura y puntual, considerando que su presencia en este tipo de proceso es muy normal. Sin embargo, esta porosidad tiende a presentarse en forma circular, lo que implica menor presencia de concentradores de esfuerzo. Así mismo se encontró evidencia de las partículas de plata en todos los casos.

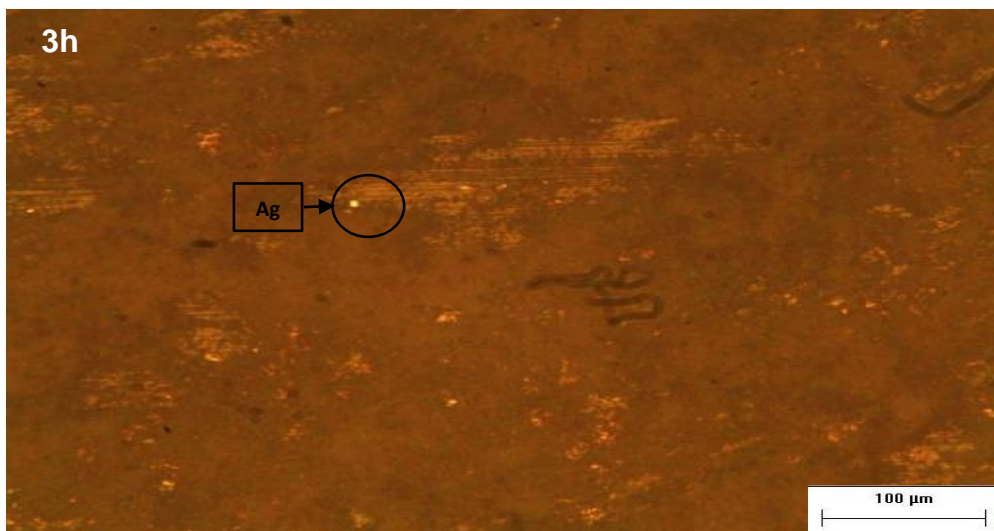
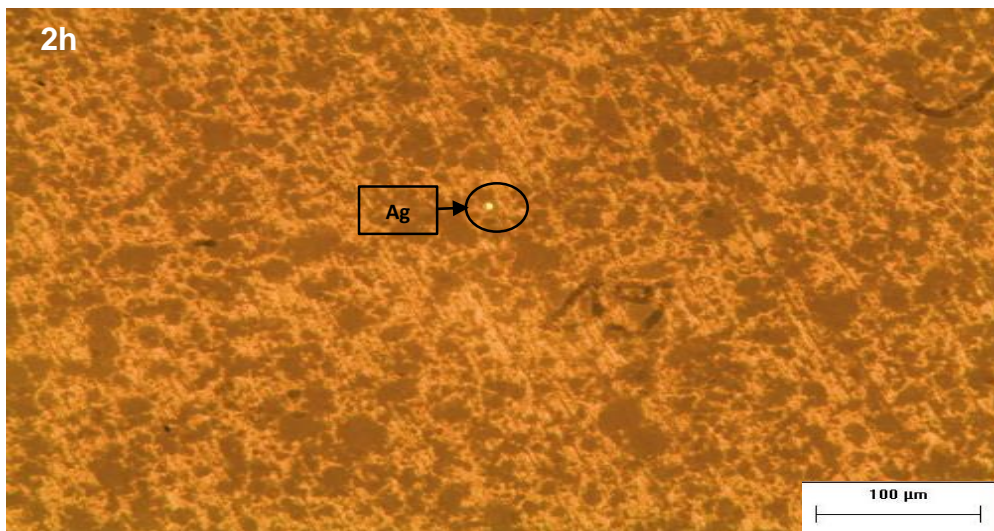
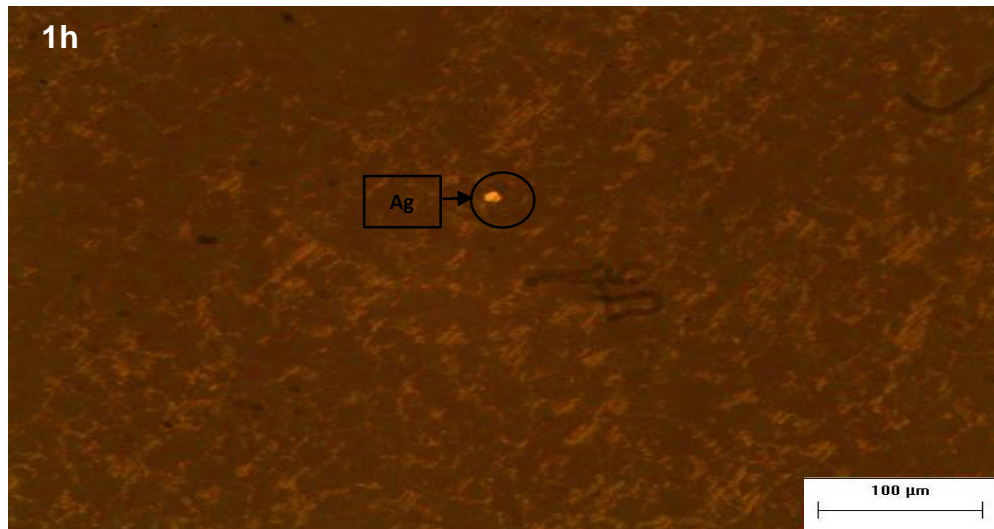


Figura 32. Microestructuras de las probetas *mullita-1% Ag*, sinterizadas a 1500°C por: a) 1h; b) 2h y c) 3h a 100x.

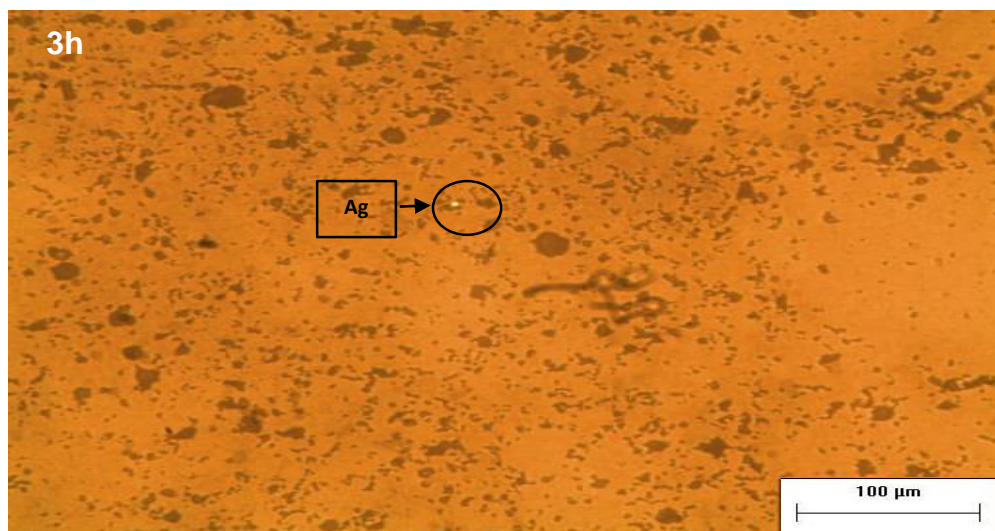
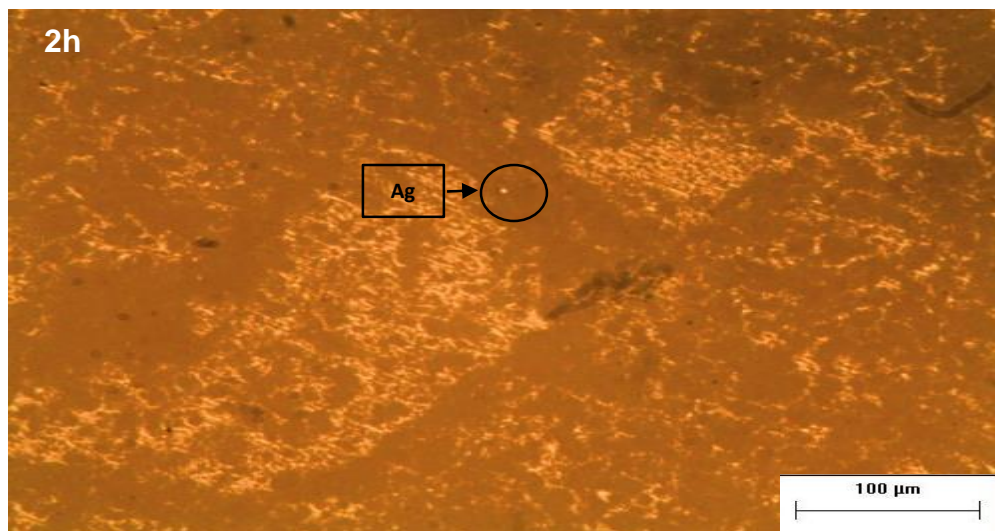
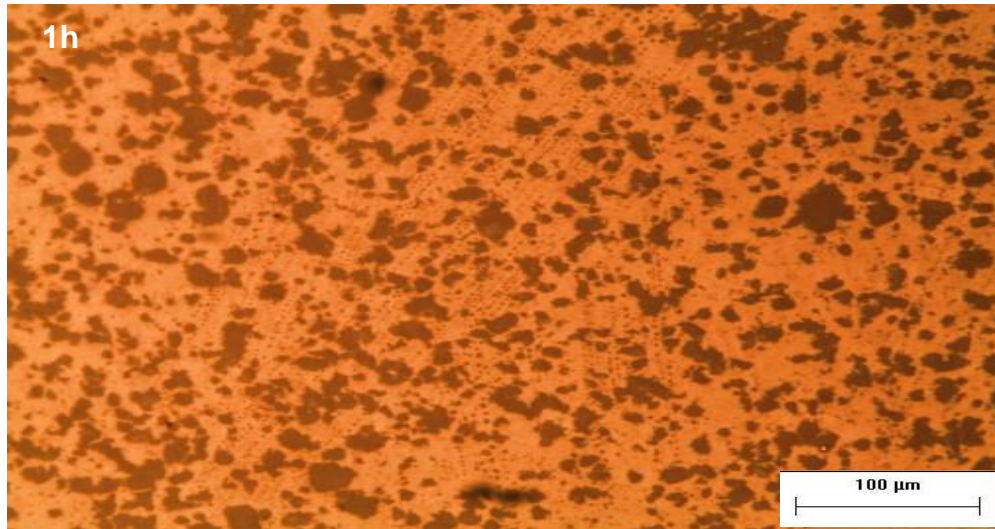


Figura 33. Microestructuras de las probetas *mullita-2% Ag*, sinterizadas a 1500°C por: a) 1h; b) 2h y c) 3h a 100x.

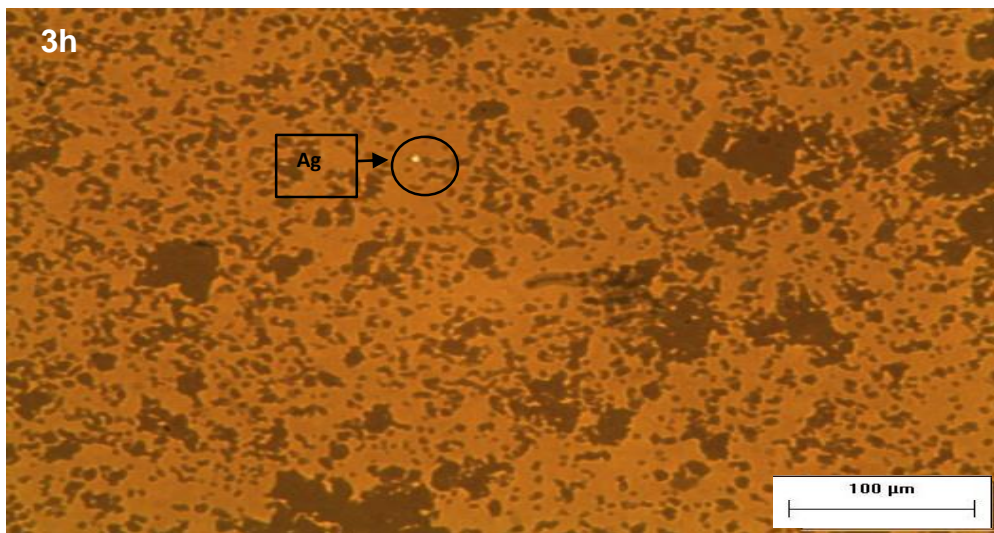
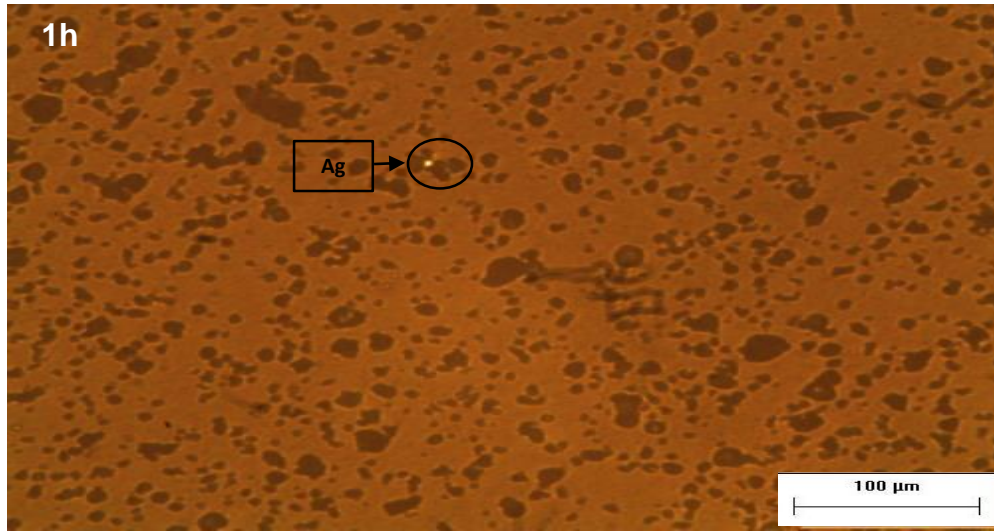


Figura 34. Microestructuras de las probetas *mullita-3% Ag*, sinterizadas a 1500°C por: a) 1h; b) 2h y c) 3h a 100x.

En relación a todas estas micrografías se puede decir que independientemente de la composición de estudio, todos los materiales presentaron una matriz consolidada homogéneamente, con cierta presencia de poros que tienden a ser circulares, lo cual implica menor presencia de concentradores de esfuerzo. Sin embargo, se puede apreciar una tendencia en la disminución de poros al incrementar el tiempo de permanencia en el horno, lo cual deja como mejor tiempo de sinterizado las 3 h. Así mismo se pudo notar la presencia de partículas de plata en casi todos los compósitos, sin haber coalescencias, lo cual hace pensar que el metal se distribuyó homogéneamente en el volumen del compacto.

7.4.2. Comparación de las microestructuras de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1400, 1500 y 1600°C.

Las micrografías obtenidas por microscopía óptica (MO) de los compósitos fabricados, se presentaron en las Figuras 35-39 considerando las 3 temperaturas de estudio 1400°C, 1500°C y 1600°C, todas sinterizadas por 3 h.

En la Figura 35 se muestran las microestructuras de las probetas testigo con 0% en peso de Ag a 100x. La Figura 35a corresponde al blanco (mullita-0% Ag) sinterizado a 1400°C, el cual presenta en comparación a los demás compósitos mullita-Ag de igual composición (Figura 35b y 35c), menor homogeneidad de la matriz con mayor presencia de poros. Así mismo se puede notar que conforme se incrementa la temperatura de sinterización, el material tiende a consolidarse, disminuyendo la presencia de porosidad, por lo que la temperatura que provoca el mejor comportamiento microestructural es de 1600°C.

En la Figura 36 se muestran las microestructuras de las probetas de mullita con 0.5% en peso de Ag a 100X sinterizadas a 1600°C. La Figura 36c corresponde al compósito mullita con 0.5% en peso de plata, este presenta en comparación a los demás compósitos de igual composición (Figura 36a y 36b) una mayor consolidación de la matriz, con menor presencia de porosidad, más definida y en tamaños y formas similares, por lo que se puede apreciar una influencia favorable de la temperatura, ya que el mejor comportamiento microestructural se da al usar como temperatura de sinterizado los 1600°C. Así mismo se puede notar la presencia de partículas de plata, las cuales se muestran dentro de las elipses.

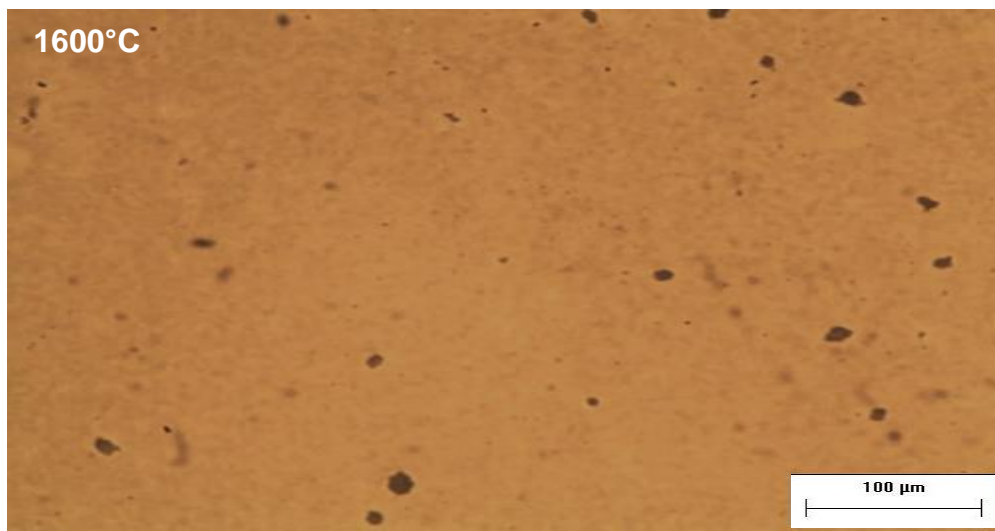
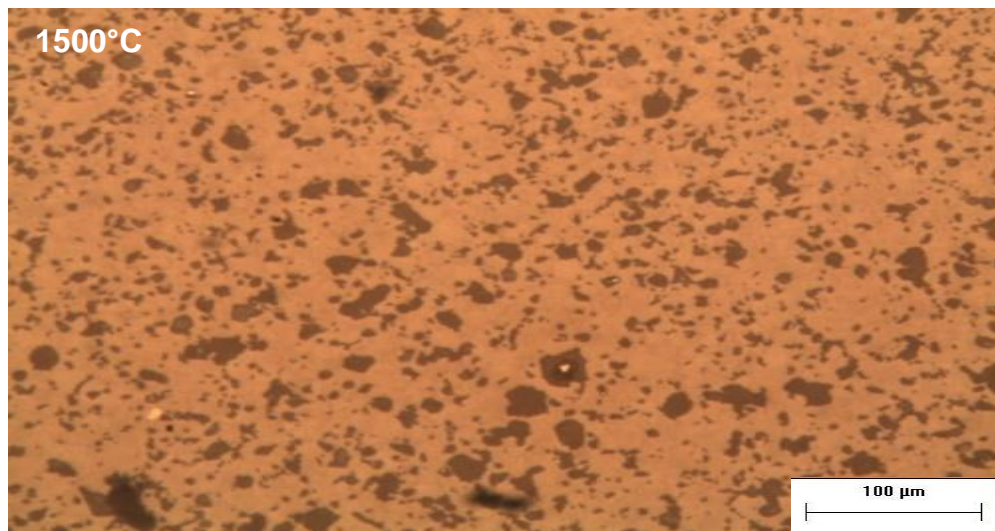
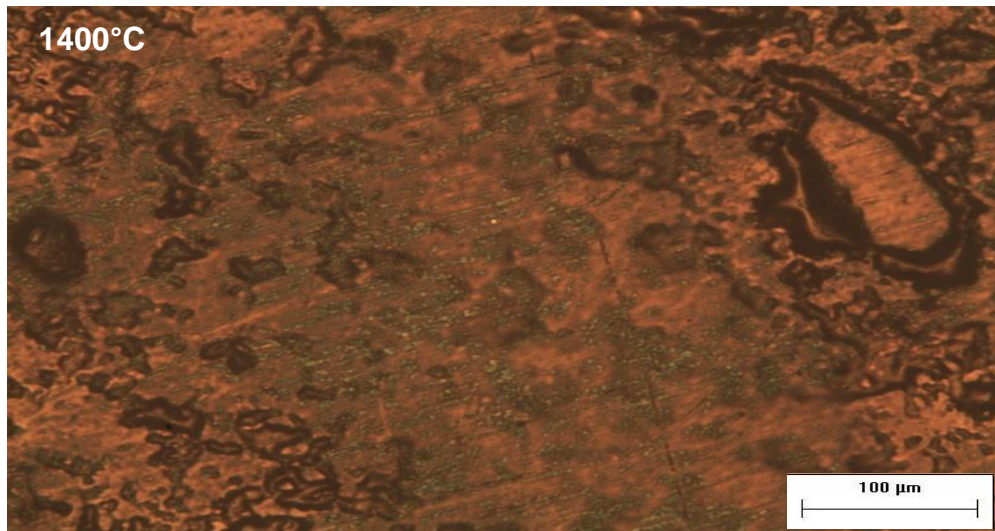


Figura 35. Microestructuras de las probetas testigo *mullita-0% Ag*, sinterizadas por 3h
a: a) 1400°C; b) 1500°C y c) 1600°C a 100X.

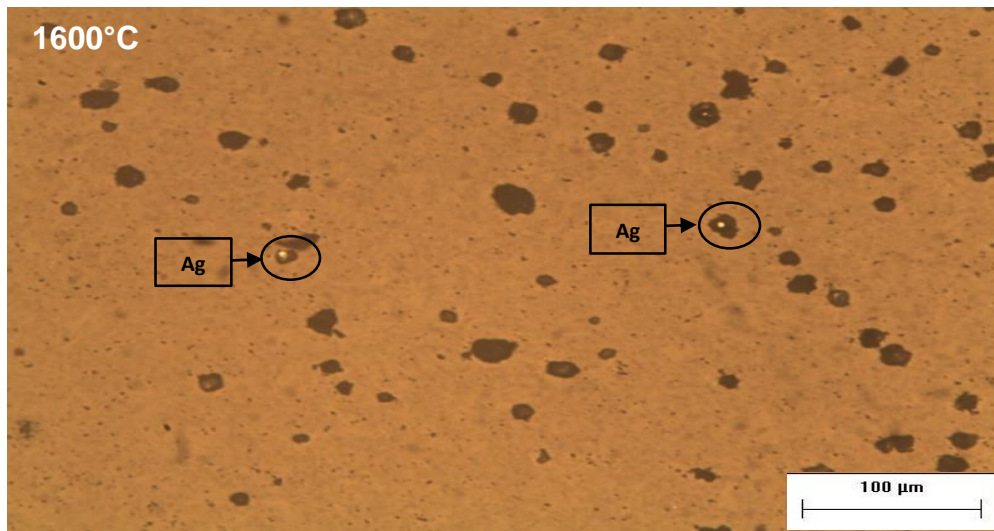
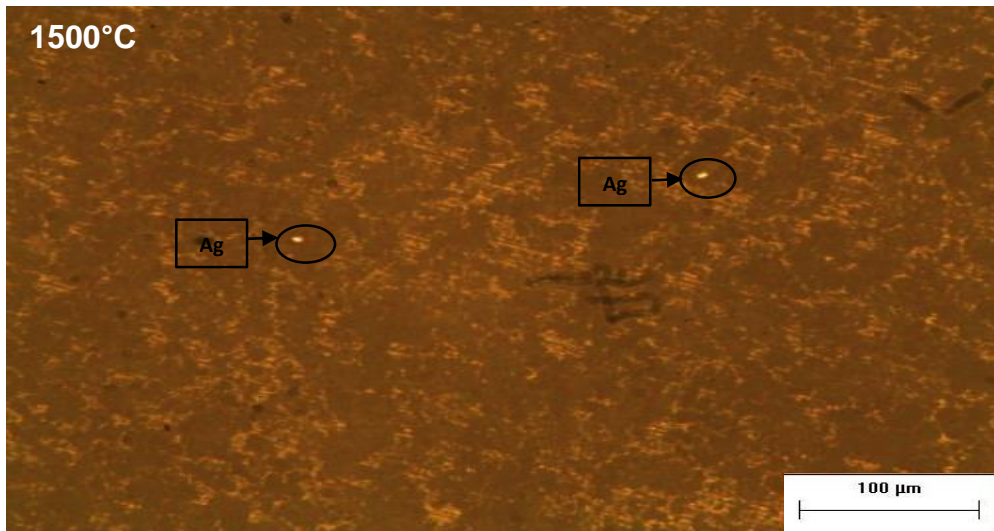
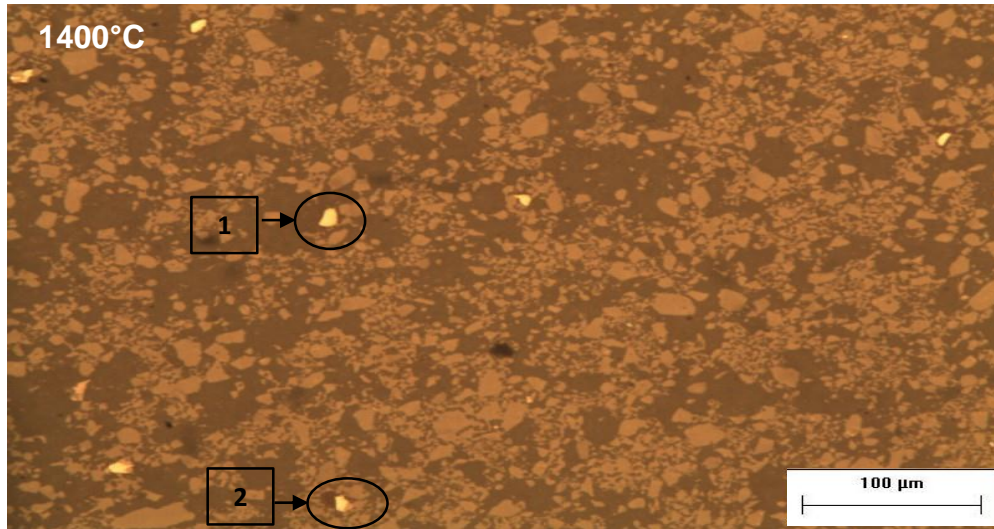


Figura 36. Microestructuras de las probetas *mullita-0.5% Ag*, sinterizadas por 3h
a: a) 1400°C; b) 1500°C y c) 1600°C a 100X.

En la Figura 37 se muestran las microestructuras de las probetas de mullita con 1% en peso de Ag a 100x sinterizadas a 1600°C. La Figura 37c corresponde al compuesto mullita con 1% en peso de plata, este presenta en comparación a los demás compósitos de igual composición (Figura 37a y 37b) una matriz homogénea y mejor consolidada. Todos los compósitos de mullita-Ag presentaron partículas de plata definidas que en algunos casos tienden a coalescer, como se puede apreciar en las elipses 1 y 2. Y en relación a la porosidad esta se ve disminuida conforme incrementamos la temperatura de sinterizado, encontrando que la mayor homogeneidad en la matriz se da cuando se trabaja a 1600°C.

En la Figura 38 se muestran las microestructuras de las probetas de mullita con 2% en peso de Ag a 100x. En las micrografías de la Figura 38 se puede apreciar la presencia de una matriz homogéneamente consolidada y cierta porosidad que tiende a hacerse más puntual y definida conforme se incrementa la temperatura de sinterizado. Así mismo, hay presencia de partículas de plata que en ciertos casos tienden a coalescer como en el caso de la Figura 38a.

En la Figura 39 se muestran las microestructuras de las probetas de mullita con 3% en peso de Ag a 100x. La Figura 39a corresponde al compuesto mullita con 3% en peso de plata, sinterizado a 1400°C, el cual como en los casos precedentes, al trabajar a esta temperatura, muestra mayor presencia de coalescencias de partículas de Ag, como las mostradas en las elipses 1 y 2 que pudieron haberse ocasionado por presencia de fase líquida o por difusión entre las mismas partículas, provocando un compuesto con menor dispersión de la fase de refuerzo (Ag). Así mismo, puede notarse la influencia favorable de la temperatura para consolidar la matriz y hacer los poros de forma y tamaño más homogéneo y definido, lo cual contribuye a incrementar la resistencia del material.

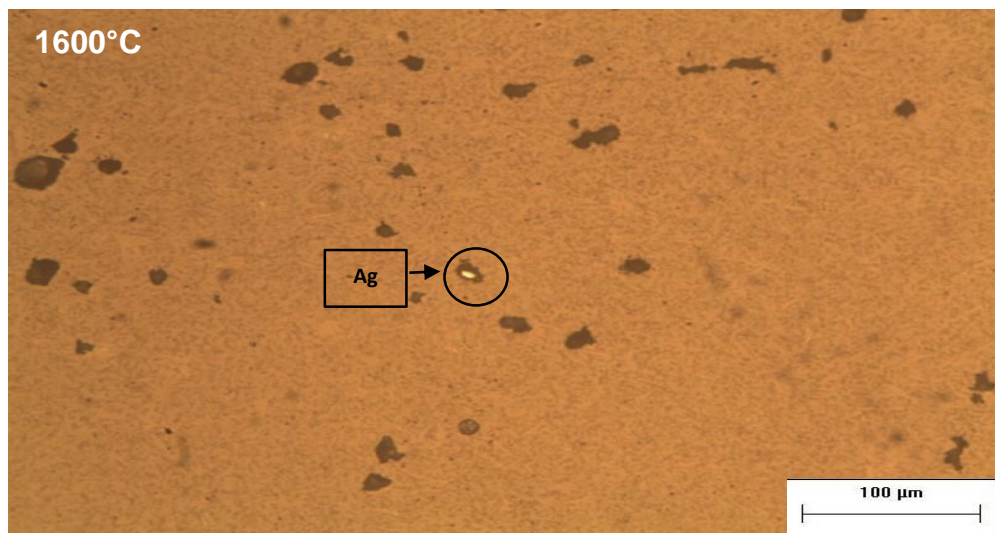
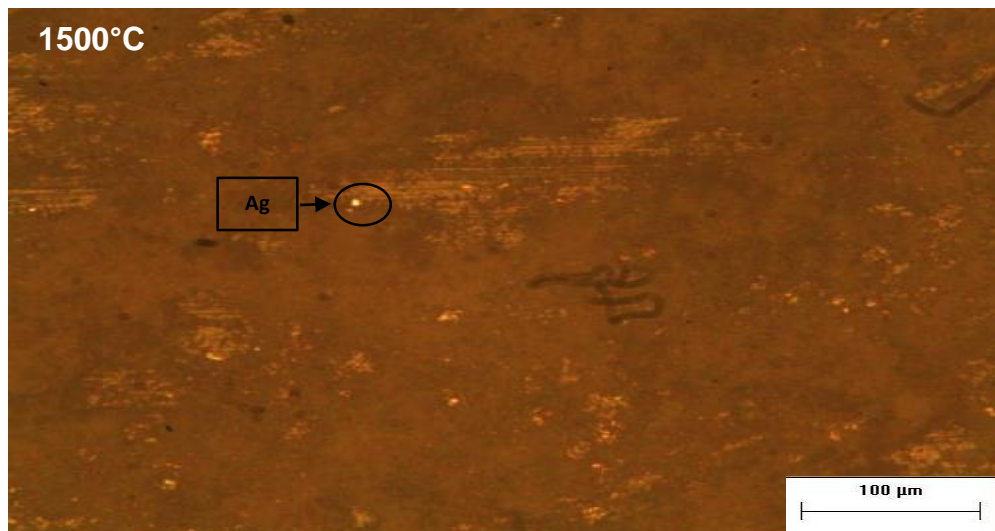
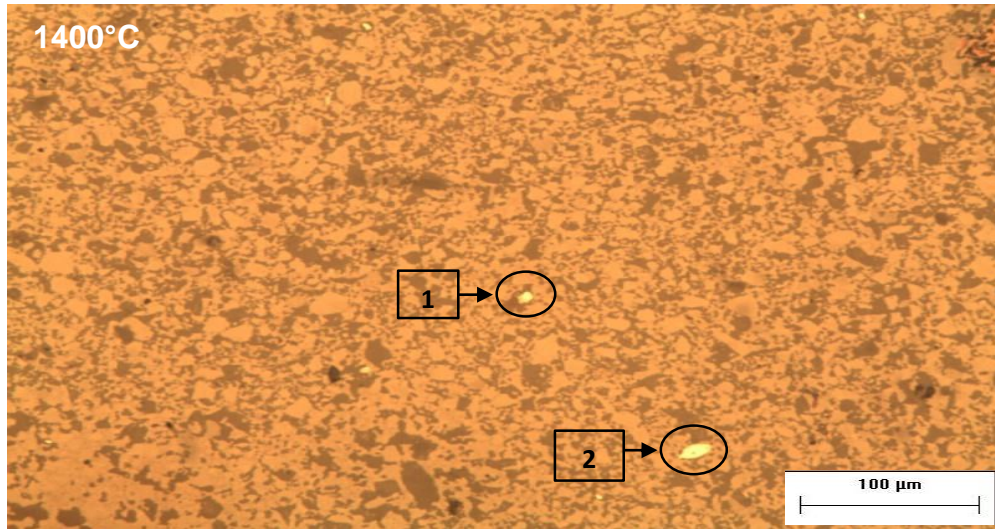


Figura 37. Microestructuras de las probetas *mullita-1% Ag*, sinterizadas por 3h a:
a) 1400°C; b) 1500°C y c) 1600°C a 100X.

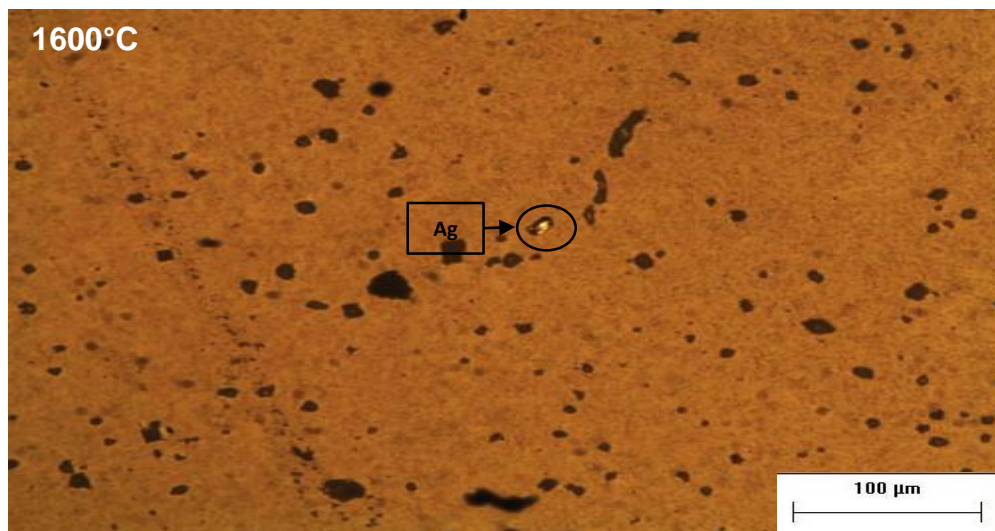
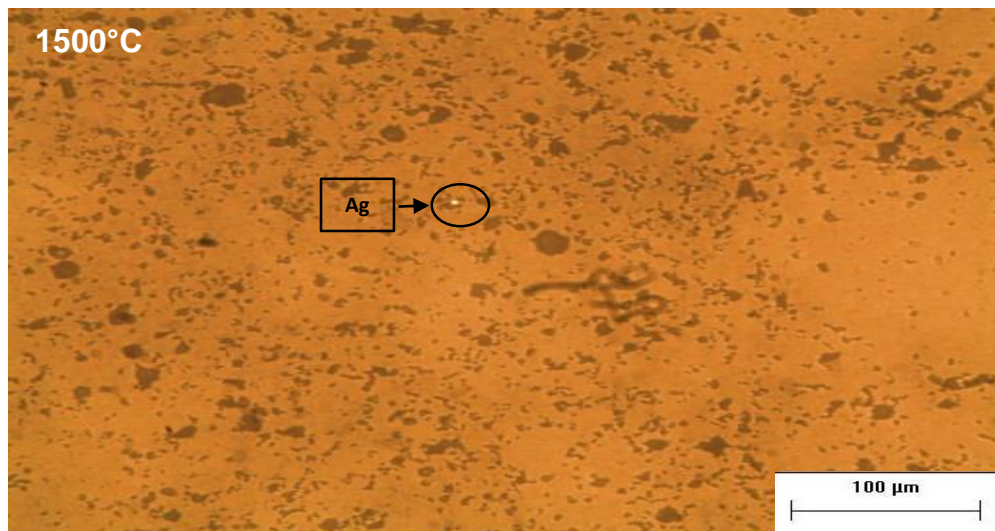
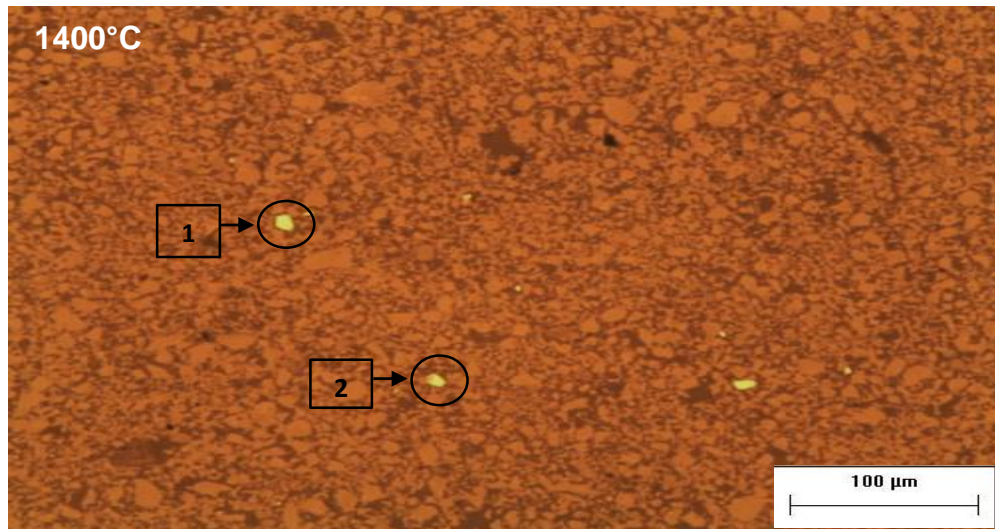


Figura 38. Microestructuras de las probetas *mullita-2% Ag*, sinterizadas por 3h
a: a) 1400°C; b) 1500°C y c) 1600°C a 100X.

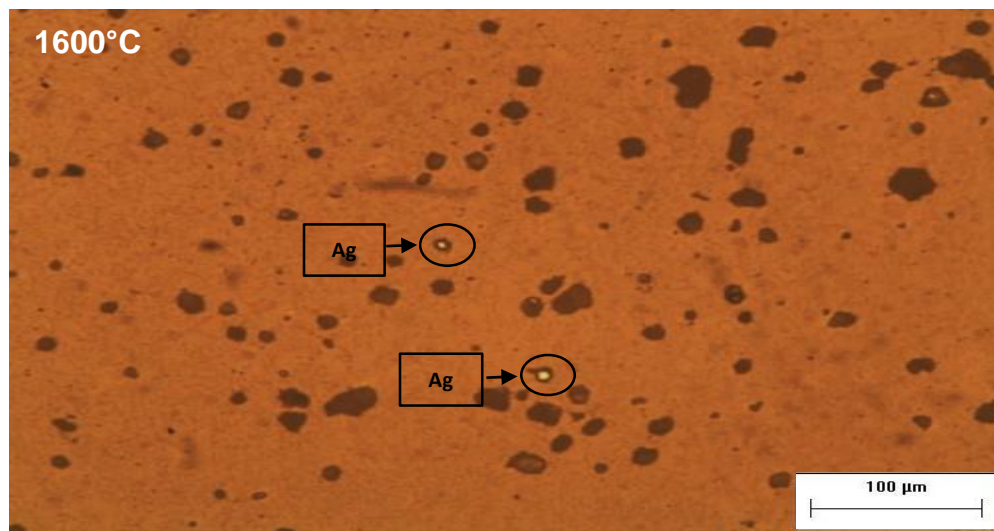
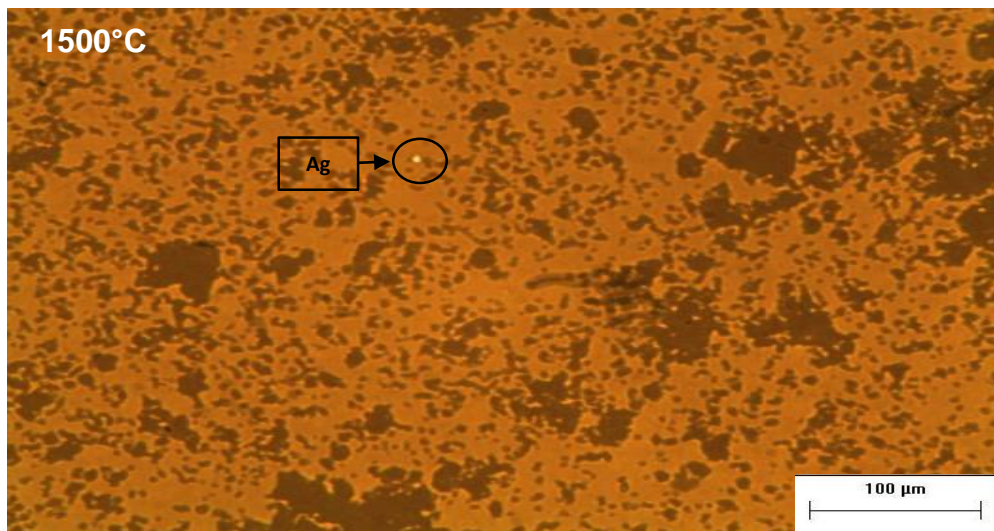
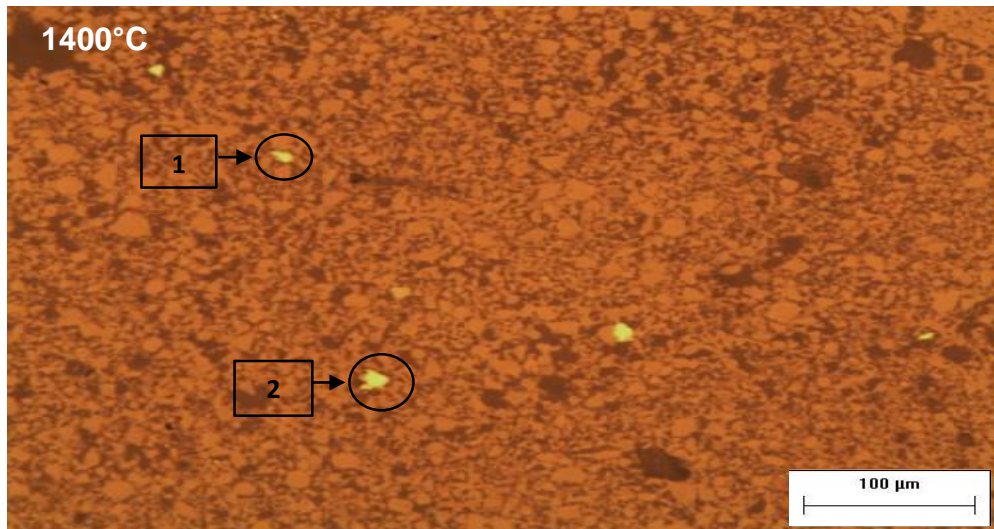


Figura 39. Microestructuras de las probetas *mullita-3% Ag*, sinterizadas por 3h
a: a) 1400°C; b) 1500°C y c) 1600°C a 100X.

Al comparar todas estas micrografías entre sí se puede notar que en todos los casos se obtuvo una matriz consolidada, sin embargo, la plata como fase dispersa tiende a coalescer al trabajar en el menor tiempo de permanencia. Este comportamiento se modifica al incrementar el tiempo de sinterizado.

Así mismo se puede considerar la influencia favorable del tiempo en la consolidación y homogeneidad de la matriz y en la reducción de la porosidad que tiende a ser de forma más circular y definida. A mayores tiempos las partículas de plata son de menor tamaño, estas se encuentran inmersas en poros lo cual probablemente se deba a que al trabajar también a mayor temperatura ocurre una mayor expansión y dispersión. De tal forma que prácticamente para todas las composiciones el mejor comportamiento microestructural se obtuvo al trabajar a 1600°C.

7.5 Dureza Vickers

7.5.1. Probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1500°C por 1, 2 y 3h.

En la Tabla 8 se muestran los valores de las durezas Vickers de los compósitos mullita-Ag sinterizados a una temperatura de 1500°C y tomando en cuenta tres tiempos de procesamiento 1, 2 y 3h. Los resultados de dureza sirven para trazar el gráfico de la Figura 40.

Tabla 8: Dureza Vickers de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1500°C por 1, 2 y 3h.

Nomenclatura	Dureza HV (Promedio)
C T t	
0 2 1	436.3
0 2 2	403.3
0 2 3	467.5
0.5 2 1	366.1
0.5 2 2	348.4
0.5 2 3	601.1
1 2 1	465.6
1 2 2	597.5
1 2 3	678.9
2 2 1	506.9
2 2 2	564.0
2 2 3	583.1
3 2 1	671.6
3 2 2	595.7
3 2 3	749.4

Con los resultados obtenidos se traza el gráfico de la Figura 40 donde se relaciona la dureza Vickers y el tiempo de sinterizado de los materiales de estudio.

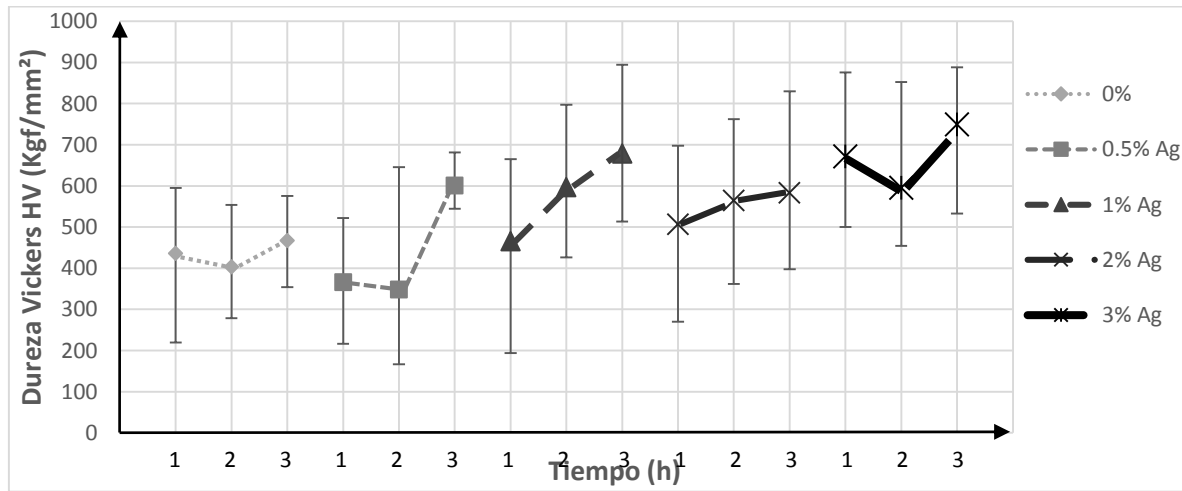


Figura 40. Dureza Vickers de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1500°C por 1, 2 y 3h con diferentes concentraciones de Ag.

Como se puede apreciar en la Figura 40, en todos los casos independientemente de la concentración de plata, al incrementar el tiempo de sinterizado se obtienen los valores de dureza más altos, lo cual puede deberse a una mayor difusión entre las partículas motivada por el tiempo de permanencia en el horno. También se puede observar que en casi todos los casos al trabajar a las 3 mayores concentraciones de plata (1, 2 y 3% en peso de plata), independientemente del tiempo de permanencia en el horno, los valores de dureza superan a los resultados obtenidos en el blanco de estudio; lo cual implica que la plata por ser mejor conductor térmico, homogeniza la temperatura en todo el compacto favoreciendo la unión de las partículas y disminuyendo la fase porosa.

De tal forma que los mayores resultados de dureza se obtuvieron al incrementar el contenido metálico y el tiempo de procesamiento; por lo que donde mejor se aprecian estas condiciones es al trabajar con 3% de refuerzo metálico con 3h de procesamiento.

7.5.2. Probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1400 y 1600°C por 3h.

En la Tabla 9 se registran los valores obtenidos de las probetas sinterizadas por 3h a 1400°C y 1600°C respectivamente.

Tabla 9: Dureza Vickers de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1400 y 1600°C por 3h.

Nomenclatura	Dureza HV (Promedio)
C T t	
0 1 3	144.6
0 3 3	937.3
0.5 1 3	125.5
0.5 3 3	971.4
1 1 3	149.7
1 3 3	939.4
2 1 3	151.1
2 3 3	971.5
3 1 3	220.7
3 3 3	973.7

En la Tabla 9 se puede observar una tendencia ascendente en la dureza de las probetas al incrementarse la temperatura de sinterizado y manteniendo constante el tiempo de 3h de procesamiento. Por lo que se puede apreciar que independientemente de la concentración de Ag, los mejores resultados se dan al trabajar a 1600°C, ya que a esta temperatura se obtiene la mayor dureza como era de esperar, lo cual está relacionado con los resultados previos, donde precisamente a esta temperatura, se obtienen los mayores valores de porcentaje de contracción y densidad y por ende los menores valores de porosidad, además de un comportamiento microestructural más homogéneas con menor presencia de porosidad superficial.

7.5.3. Comparación de la Dureza Vickers de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1400, 1500 y 1600°C.

En la Figura 41 se muestra la gráfica de dureza Vickers HV, comparando las 3 temperaturas de estudio (1400°C, 1500°C y 1600°C).

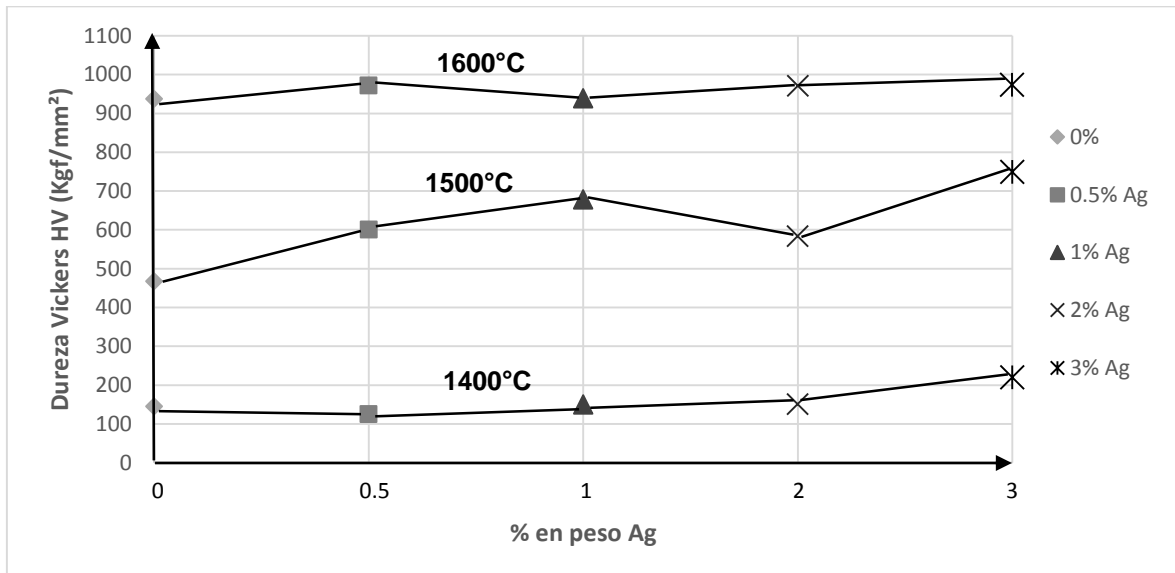


Figura 41. Dureza Vickers de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1400, 1500 y 1600°C por 3h.

Se puede observar en la gráfica de la Figura 41, que al trabajar a las tres temperaturas de sinterización 1400, 1500 y 1600°C, la dureza tiende a aumentar conforme se incrementa el contenido metálico y el tiempo de procesamiento, encontrando que el compuesto más duro pertenece tanto a la mayor concentración de plata (3%) como al mayor tiempo de sinterizado de 3h; esto puede deberse a la densificación misma de estos materiales asociada al fenómeno de difusión o transferencia de masa que se ve favorablemente influenciado por la presencia de plata, así mismo, la dureza y la porosidad están relacionadas y como se puede observar en las gráficas 27 y 28 conforme se incrementa el tiempo y la temperatura de sinterizado se obtiene una disminución en la porosidad, y por consiguiente se incrementa su densidad. Considerando que para estos materiales existe una relación proporcional entre dureza y densidad, donde ambas variables están ligadas a la porosidad y a la carga de compactación de los polvos precursores.

Casi en todos los casos, el blanco independientemente de la temperatura y el tiempo de sinterizado, obtuvo los resultados de dureza más bajos, por lo que se puede notar que el metal al ser un buen conductor térmico promueve la homogeneidad del compuesto, favoreciendo la densificación y con ello la dureza de los compósitos.

7.6 Tenacidad a la fractura

En la Tabla 10 se registran los valores de la tenacidad a la fractura de los compósitos mullita-Ag sinterizados por 3h a 1400, 1500 y 1600°C. Estos materiales compósitos son los que resultaron tener las mejores características, (mayor porcentaje de contracción, densidad y dureza, así como un menor porcentaje de porosidad abierta y un buen comportamiento microestructural), después de estudiar los resultados obtenidos con todas las técnicas de caracterización presentadas previamente. Los resultados de tenacidad a la fractura presentados en la Tabla 10 sirven para trazar el gráfico de la Figura 42.

Tabla 10: Tenacidad a la fractura de las probetas de los compósitos mullita-Ag sinterizadas a 1400, 1500 y 1600°C por 3h.

Nomenclatura	Tenacidad a la fractura K_{Ic} (Promedio) $MPa \times m^{1/2}$
C T t	
0 1 3	2.10
0 2 3	3.96
0 3 3	4.62
0.5 1 3	3.76
0.5 2 3	3.13
0.5 3 3	5.10
1 1 3	6.10
1 2 3	6.25
1 3 3	6.61
2 1 3	4.37
2 2 3	6.01
2 3 3	6.40
3 1 3	5.78
3 2 3	6.06
3 3 3	7.02

En la Figura 42 se puede observar qué al trabajar con temperaturas de sinterizado de 1400, 1500 y 1600°C, las 3 concentraciones con mayor contenido de Ag (1, 2 y 3%) presentaron los mejores resultados de la tenacidad a la fractura, y al trabajar con contenidos menores de 1% en peso de plata, se presentaron los valores más bajos. En las tres composiciones con mayor contenido de plata la tendencia de los valores de la tenacidad a la fractura es ascendente al incrementarse la temperatura de sinterizado; sin embargo, a pesar de ser muy parecidos los valores al trabajar a 1500 y 1600°C, se muestra un mejor comportamiento con el de mayor contenido de plata (3%) en el cual se tiene la mayor tenacidad a la fractura ($7.02 MPa \times m^{1/2}$) al llegar a los 1600°C.

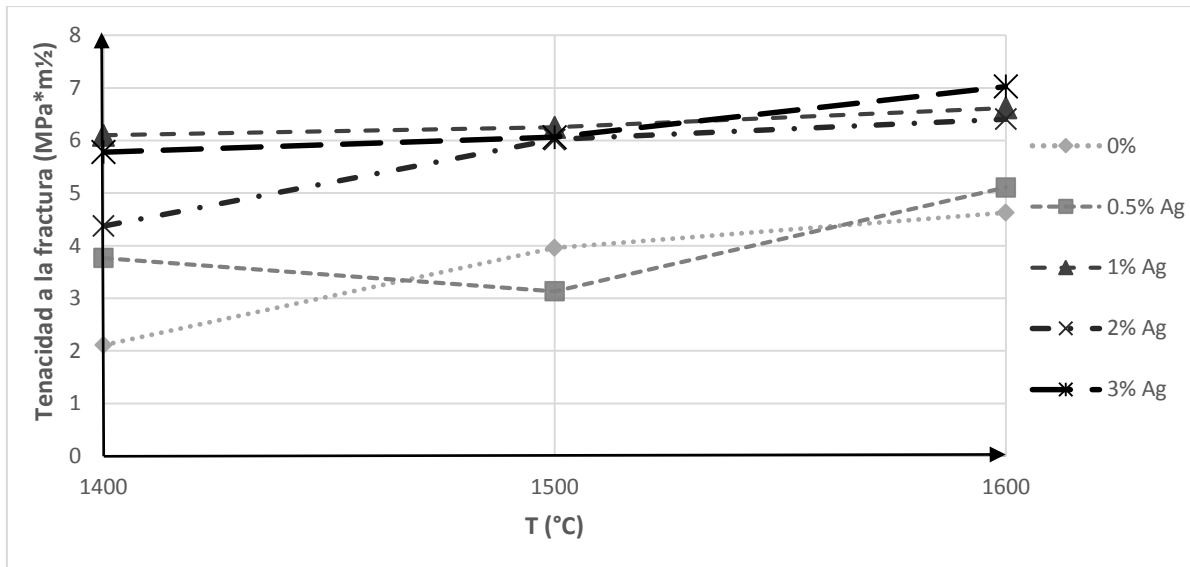


Figura 42. Tenacidad a la fractura de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1400, 1500 y 1600°C por 3h con diferentes concentraciones de Ag.

Conforme se aumenta el contenido de plata se tiende a incrementar la tenacidad a la fractura, debido a que se mejora la microestructura al tener menor porosidad superficial, mayor densidad y dureza, además de valores menores de porosidad aparente; por tanto, si se hace más dúctil la matriz de mullita con la incorporación de partículas de plata, por ende será más tenaz, lo que es más claro al trabajar con mayores concentraciones de plata, donde se obtienen los mejores resultados.

Así mismo se puede apreciar la influencia favorable del incremento de la temperatura, pues en todos los casos, también se incrementa la tenacidad a la fractura de los compósitos mullita-Ag, lo cual implica que la incorporación de la plata favorece este comportamiento, absorbiendo parte de la energía transmitida; ahora bien, al trabajar con bajas concentraciones de plata, la matriz de mullita es la que absorbe la energía y por las características propias del cerámico, al ser un mal conductor, presenta una menor tenacidad a la fractura.

Independientemente de la concentración de Ag, la hipótesis se está cumpliendo, ya que se mejora la tenacidad a la fractura, pues esta aumenta conforme se incrementa el contenido metálico. De tal forma que los mejores resultados son con concentraciones del 1 al 3% en peso de plata en todo el intervalo de temperatura de sinterizado estudiado, sobre todo al considerar que el blanco (mullita-0% Ag) presenta los menores valores de tenacidad a la fractura. Los mejores valores de tenacidad a la fractura se dan al trabajar a 1600°C con un 3% en peso de Ag.

7.7 Difracción de Rayos X (DRX)

La caracterización final por Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido solo se realizó a las probetas de los compósitos mullita-Ag que presentaron las mejores características, es decir la sinterizada a 1600°C por 3h. Las probetas sinterizadas se analizaron por DRX en un Difractómetro de Rayos X “D-500” con interfaz a la computadora como el que se muestra en la Figura 43. Los patrones de difracción de rayos X de los materiales compósitos mullita-Ag correspondientes a 0, 0.5, 1, 2 y 3% en peso de Ag muestran que el componente principal detectado es la mullita. Estos difractogramas se presentaron en la Figura 44^[54].



Figura 43. Difractómetro de Rayos X.

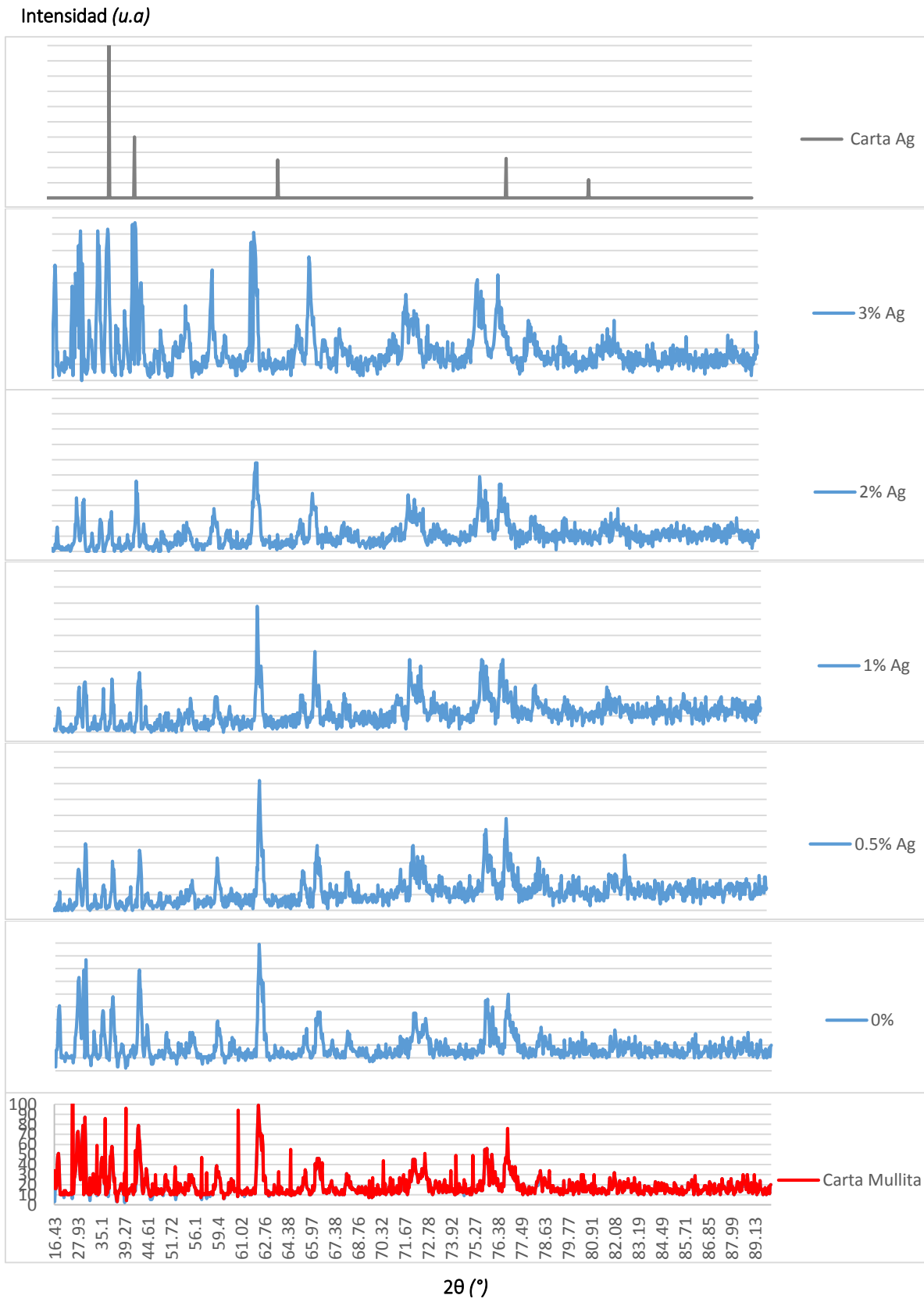


Figura 44. Patrones de DRX de los composites mullita con 0, 0.5, 1, 2 y 3% en peso de Ag sinterizados a 1600°C por 3h.

Los patrones difracción presentados en la Figura 44 muestran que la fase mullita se conserva a la temperatura máxima de sinterizado (1600 °C), tanto para la mullita pura (0% Ag) como para los compósitos mullita-Ag a las diferentes concentraciones de plata (0.5, 1, 2, y 3% en peso). No es posible identificar claramente los picos de difracción correspondiente a la plata por dos razones principales: la primera es que estamos en el intervalo de concentración mínimo de detección de un elemento metálico en una matriz, el cual es del orden del 1-3 % en peso; la segunda es que para tener picos de difracción bien definidos necesitamos cristales de plata relativamente grandes y cercanos entre sí, y en este caso suponemos que debido a las condiciones y métodos de fabricación de los compósitos mullita-Ag lo que tenemos son cristales muy pequeños distribuidos en toda la matriz de mullita. Así mismo la presencia de plata en la matriz de mullita es identificada por EDS (sección 7.8) así como por su efecto en las diferentes propiedades estudiadas para los compósitos mullita-Ag en este trabajo (secciones 7.1 a 7.6).

7.8 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

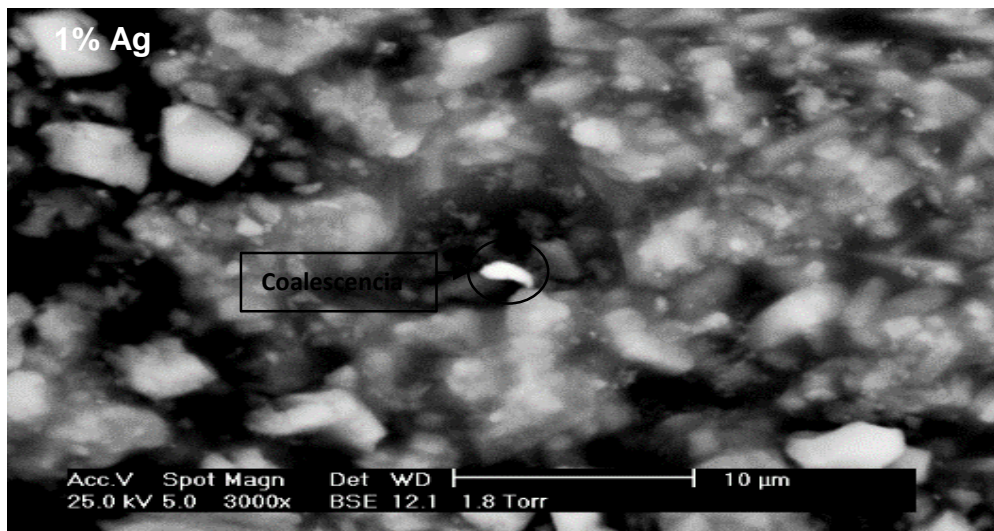
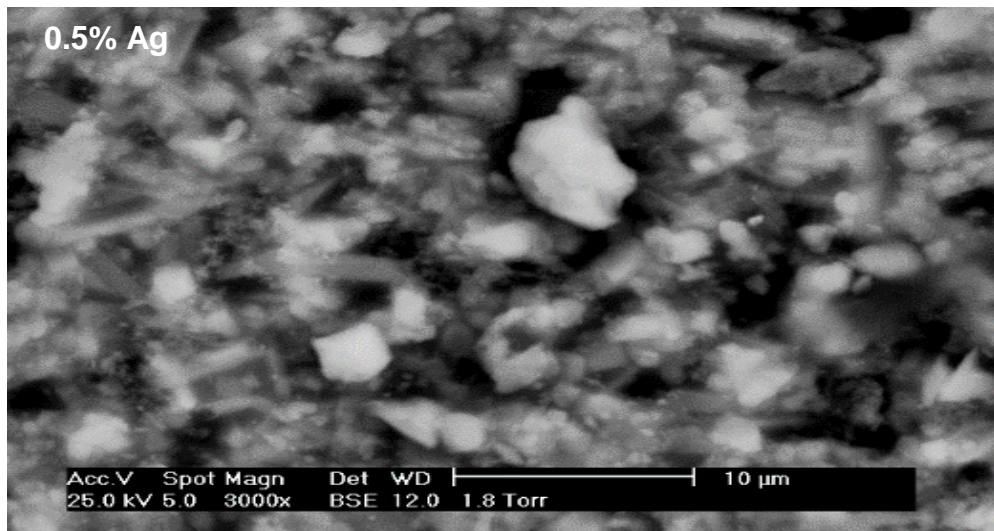
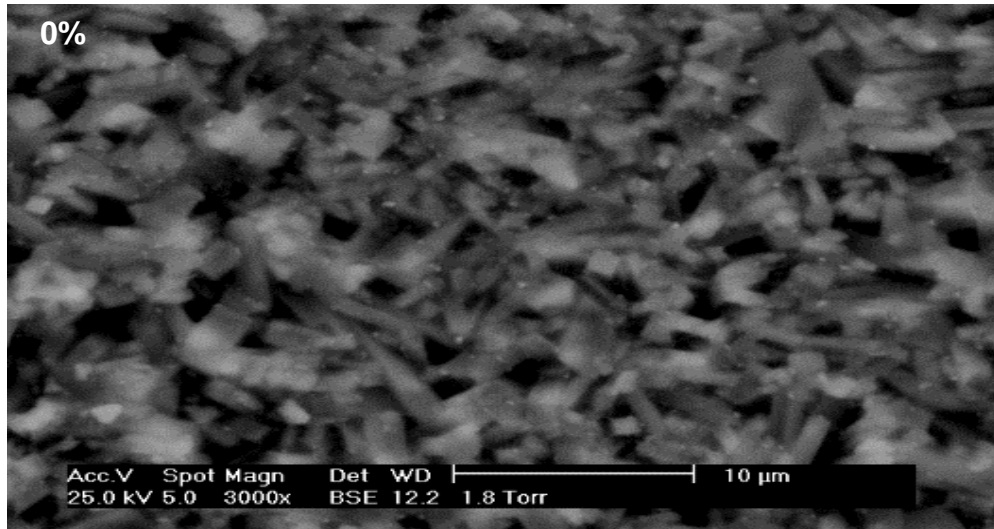
Considerando que los materiales compósitos mullita-Ag sinterizados a 1600°C por 3h mostraron el mejor comportamiento de acuerdo a las propiedades antes evaluadas: mayores valores de porcentaje de contracción, densidad, dureza y tenacidad a la fractura así como un bajo porcentaje de porosidad abierta y una mayor homogeneidad en la microestructura (MO); se procedió a observar microestructuralmente las superficies de los compósitos con ayuda de un Microscopio Electrónico de Barrido marca Phillips modelo XL30 ESEM con interfaz a la computadora, como el mostrado en la Figura 45.



Figura 45. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).

Las microestructuras obtenidas por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de los compósitos mullita-Ag sinterizados a 1600°C por 3h se presentaron en la Figura 46. En todas las micrografías se puede observar una microestructura homogénea, con cierta presencia de porosidad, sin embargo, la forma de las uniones de partículas tiende a modificarse conforme se incrementa el contenido de plata. Las micrografías de las Figuras 46a y 46b tienden a presentar uniones muy similares, es decir que la baja presencia de partículas de plata no influye visiblemente en el comportamiento microestructural, pues las uniones son más alargadas en ambos casos. Por otra parte, las micrografías de las Figuras 46c, 46d y 46e, donde el contenido de plata se ha incrementado, presentaron una modificación en el comportamiento microestructural sustituyendo la unión de partículas antes alargadas, por uniones que tienden a ser circulares, lo cual se puede pensar que favorece el comportamiento mecánico, incrementando la resistencia de los materiales.

Así mismo, en las micrografías se puede apreciar poca presencia de plata, lo cual se debe a la pequeña cantidad de partículas dispersadas en el compósito, no obstante, este hecho es favorable, pues seguramente es producto de una buena dispersión no solo superficial, sino hacia el volumen del compacto.



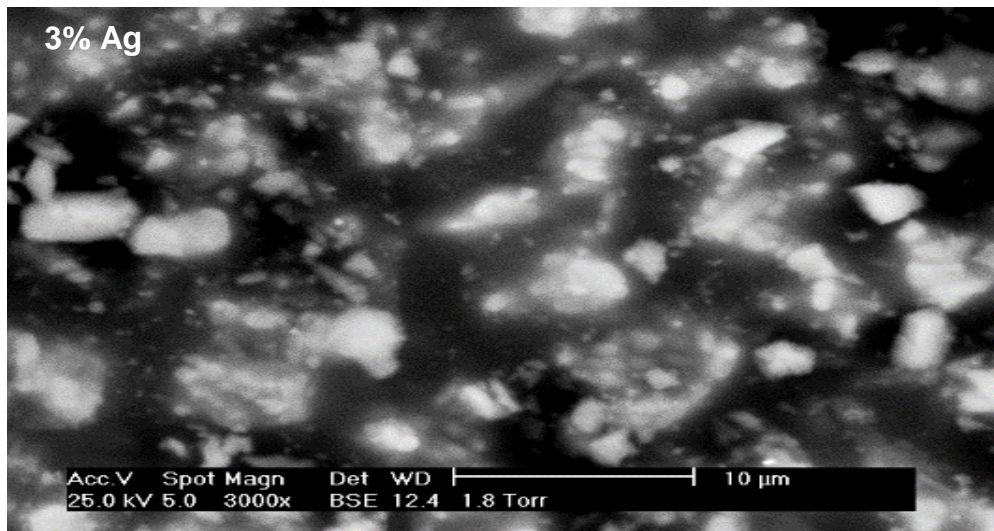
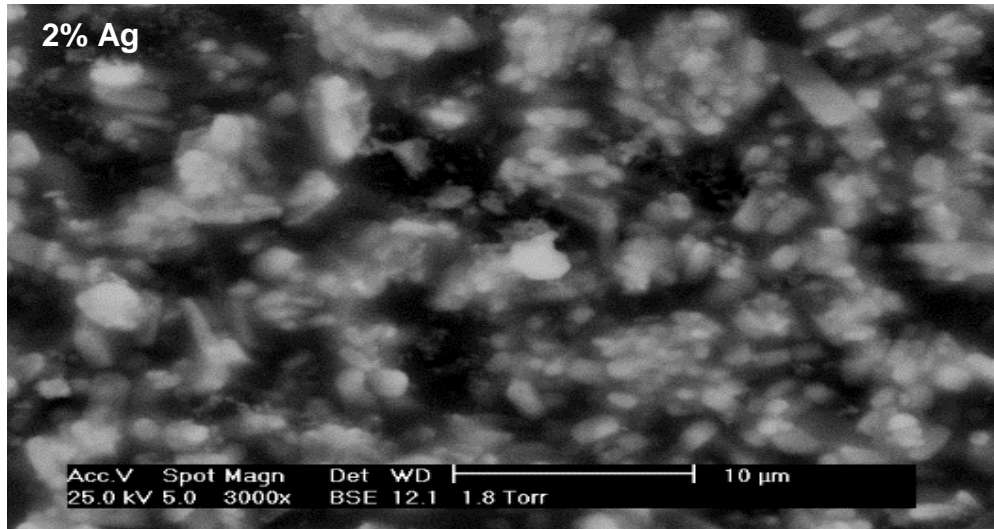


Figura 46. Micrografías obtenidas por MEB a 3000x, sinterizadas a 1600°C por 3h de los compósitos mullita con: a) 0, b) 0.5, c) 1, d) 2 y e) 3% en peso de Ag.

Las partículas de plata presentes en los diferentes compósitos mullita-Ag no fueron encontradas con claridad ni por MO, ni por MEB, debido principalmente a su baja presencia, por lo que se realizó un análisis por espectroscopia de energía dispersiva (EDS), obteniendo un espectro como el mostrado en la Figura 47. Para determinar la presencia de la plata se seleccionó el compósito con mayor contenido metálico, debido a que cantidades menores de plata presentaron mayor dificultad para ser detectadas y también por qué los compósitos que en todos los casos presentaron mejor comportamiento de acuerdo a los parámetros establecidos, fueron aquellos reforzados con 3% en peso de Ag.

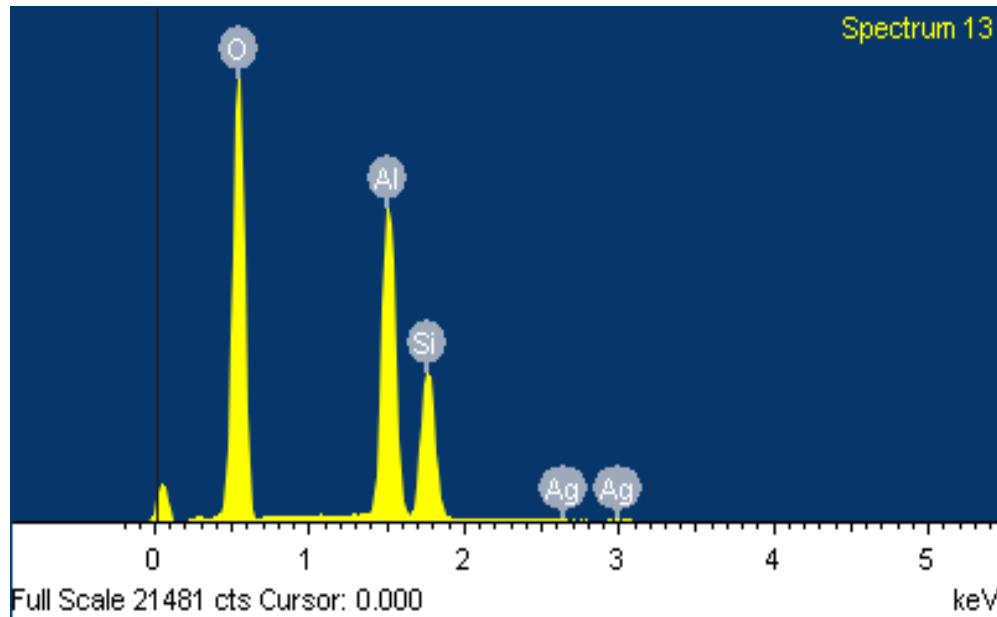


Figura 47. Espectro EDS correspondiente al compósito 3% en peso de Ag del análisis puntual realizado en las partículas claras ubicadas en la matriz de mullita.

En la Figura 47 se muestra un análisis por EDS, donde se determinó que los elementos constituyentes de la mullita están presentes (Al, Si y O), además muestra evidencia de que la plata forma parte del compósito, lo cual indica que esta no se perdió durante el sinterizado y que seguramente está presente en el volumen del compacto.

8. Conclusiones

1. En las diferentes propiedades evaluadas, aún la mínima presencia de partículas de plata modificó el comportamiento de la matriz de mullita, con lo que se obtiene una mejora en sus propiedades: se incrementa la densidad, la dureza y la tenacidad a la fractura, con una reducción de la porosidad, todo en relación con el blanco de comparación que es 100% mullita.
2. Los compósitos con mayor contenido de plata (1, 2 y 3% en peso), presentaron un comportamiento muy similar en sus propiedades, con tendencia a mejorar conforme se incrementa la concentración de partículas de plata. En general el que presenta las mejores propiedades es el que tiene un contenido de plata del 3%.
3. El tiempo de sinterizado de 3 horas favoreció la consolidación de los compósitos, densificándolos y reduciendo su porosidad.
4. A 1600°C las diferentes probetas de los compósitos mullita-Ag mantuvieron una alta dureza, la cual aumenta conforme se incrementa la concentración de plata de 1 a 3% en peso, provocando a su vez una mayor tenacidad a la fractura, que implica una mayor ductilidad del material.
5. La tenacidad a la fractura de los compósitos mullita-Ag obtenidos es mayor a la de la mullita pura, en todos los casos aquí estudiados. A la temperatura de sinterizado de 1600°C por 3 horas y 3% en peso de plata se obtiene el compósito con mayor tenacidad.
6. El mejor compósito mullita-Ag es el que tiene mayor concentración de partículas de plata (3% en peso) y fue sinterizado a 1600°C por 3h, temperatura y tiempo máximo de procesamiento.
7. Con el uso de la técnica de polvos para el procesamiento de compósitos mullita-Ag se obtuvieron materiales muy homogéneos.
8. Los análisis de Difracción de Rayos X (DRX) confirmaron la existencia de la fase mullita, lo que corrobora que no fue afectada por la temperatura y tiempo de sinterizado, 1600°C por 3h.
9. Por MEB se pudo observar una matriz de mullita homogénea, y la presencia de partículas de plata en la matriz de mullita se logró identificar mediante el análisis químico por EDS, mientras que su distribución homogénea se corroboró por MEB y MO.

10. La metodología de fabricación de los materiales compósitos mullita-Ag desarrollada en este trabajo representó una ruta sencilla y económica para mejorar las propiedades físicas y mecánicas de matrices cerámicas.

Referencias

- [1] Groover, Mikell P. *Fundamentos de manufactura moderna*, 3^{era} edición, ed. Mc Graw-Hill, págs. 129, 130, 188.
- [2] Serope Kalpakjian, Steven R. Schmid. *Manufactura, Ingeniería y Tecnología*, 5^{ta} edición, ed. Prentice Hall Pearson , 2008, págs. 224, 239, 251.
- [3] Eynard, Valentich, Rovasio. *Histología y embriología del ser humano. Bases celulares y moleculares*, 4^{ta} edición, ed. Panamericana, 2008.
- [4] boletines.secv.es/upload/196605079.pdf
- [5] Gerardo Vázquez Nin, Olga Echeverría. *Introducción a la microscopia electrónica aplicada a las ciencias biológicas*. Universidad Nacional Autónoma de México UNAM, Facultad de Ciencias., 2000.
- [6] D. B. Price, R. E. Chinn and T. K. Brog. *Fracture Toughness and Strength of 96% Alumina*, Am. Ceram. Bull., Vol. 76, No. 5 , 1997.
- [7] Freitag, D. *Progress and Oportunities in the Development and Application of Advanced Ceramics*, 14th International Conference on Ultra-High Temperature Materials, Japan., 2000.
- [8] M. Sternizke, M. Knechtel, M. Hoffman, E. Broszeit and J. Rodel. *Wear Properties of Alumina/Aluminum Composites with Interpenetrating Networks*, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 79, 1996.
- [9] T. Sekino, t. Nakajima, S. Ueda and K. Niihara. *Reduction and Sintering of a Nickel Dispersed-Alumina Composite and its Properties*, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80, 1997.
- [10] S. J. Ko, K. H. Min, Y. D. Kim and I.-M. Moon. *A study on the Fabrication of Al₂O₃/CuO Nanocomposite and its Mechanical Properties*, J. Ceram. Proc. Res., Vol. 3, 2002.
- [11] J. G. Miranda Hernández, S. Moreno Guerrero, A. B. Soto Guzmán and E. Rocha Rangel. *Production and Characterization of Al₂O₃-Cu Composite Materials*, J. Ceram. Proc. Res., Vol. 7 (No. 4), 2006, págs. 311-314.
- [12] R. E. Loehman, K. Ewsuk nad P. Tomsia. *Synthesis of Al₂O₃-Al Composites by Reactive Melt Penetration*, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 79 (No. 1), 1996.
- [13] S. M. Naga, A. El-Maghraby and A. M. El-Rafei. *Properties of Ceramic-Metal Composites Formed by Reactive Metal Penetration*, Am. Ceram. Bull., Vol. 86 (No.4), 2007.
- [14] D. E. Garcia, J. Bruhn, S. Schicker, R. Janssen and N. Claussen. *Alumina-Aluminide Alloys (3A)*, Ceram. Trans. Vol. 79, 1996.
- [15] L. Mas Gutiérrez, A. Altamirano Torres, F. Sandoval Pérez and E. Rocha Rangel. *Alumina Matrix Composites with Aluminide Phases*. Proceedings 5th International Conference on High-Temperature Ceramic Matrix Composites-HTCMC5, Sept., Seattle, USA., 2004, págs. 12-16.

- [16] S. J. Ko, K. H. Min, Y. D. Kim and I.- H. A study on the fabrication of Al₂O₃/Cu Nanocomposite and its Mechanical Properties, Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 3, No. 3, 2002, págs. 192-194.
- [17] Claussen, N. *Transformation- Toughened Ceramics, Ceramics in Advanced Energy Technologies*, ed. H. Krockel, 1994.
- [18] D. Holz, M. Roger, R. Janssen and N. Claussen. *Mechanical Properties of Reaction-Bonded Al₂O₃/ZrO₂ Composites*, Ceram. Eng. Sci. roc. 15, 1999.
- [19] Wessel, J. K. *The Handbook of Advanced Materials*, John Wiley & Sons, 2004.
- [20] Y. Miyamoto, W. A. Kaysser, B. H. Rabin. *Functionally Graded Materials; design, Processing and Applications*. Kluwer Academic, USA : eds. A. Kawasaki and R. G. Ford , 1999.
- [21] Shackelford, J. F. *Introduction to Materials Science for Engineers*. Macmillan Publishing Company, 2002.
- [22] Rangel, Enrique Rocha. *Introducción a los materiales cerámicos*. Universidad Autónoma Metropolitana, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Departamento de Materiales., 2004, pág 7.
- [23] H. R. Rezaie, W. M. Rainforth, and W. E. Lee. *Mullite evolution in ceramics derived from kaolinite, kaolinite with added α -alumina, and sol-gel precursors*, British Ceramic Transactions., Vol. 96, No. 5 , 1997.
- [24] Anggon, Juliana. *Mullite Ceramics: Its Properties, Structure and Synthesis*.
- [25] A. L. Cavalieri, P. Peña, S. de Aza. *Mullita: Naturaleza de la fusión y rango de solución sólida*. Departamento de Cerámica, Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC Arganda del Rey (Madrid-España).
- [26] Bowen, N. L. y Greig J. W. *Am. Ceram. Soc*, 7 (1924), págs. 4, 238-254.
- [27] Galakhov, F. Ya. *Bull. Soc. Franc. Ceram*, 38 (1958), págs. 11-16.
- [28] Welch, J. H. *Trans. of the VII Int. Ceramic Congres. British Ceramic Soc*, London., 1960, págs. 197-206.
- [29] Aramaki, S., y Roy R. *J. Am. Ceram. Soc*, 42 (1959), págs. 644-645.
- [30] Cavalieri, A. L., Peña y de Aza. S. Euroceramics, Vol. I: *Processing of Ceramics*. Edited by G. de With, R. A. Terpstra and R. Metselaar, ed. Elsevier Applied Science, 1989, págs. 1577-1581.
- [31] Aramaki, S., y Roy R. *Am. Ceram. Soc*, 45 (1962), págs. 5, 229-242.
- [32] Klug, F. J., Prochazka, S., y Doremus, R. H. *J. Am. Ceram. Soc*, 70 (1987), págs. 10, 750-759.
- [33] <http://www.comparisonofmetals.com/es/plata-propiedades/model-5-5001>

[34] <http://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=600>

[35] Ortiz, Facundo. *Nanopartículas Metálicas, Ciencia y Desarrollo*. Vol. 26, Conacyt México., Mayo 2006, págs. 37-45.

[36] Pacheco, Cristina Vilchis. *Producción de materiales compósitos Al_2O_3/Ni_3 mediante la aleación mecánica y sinterización de Al, Ni y Al_2O_3* . Tesis Licenciatura, Universidad Autónoma Metropolitana, México., 2001.

[37] José G. Miranda-Hernández, Héctor Herrera-Hernández, Elizabeth Refugio-García, Enrique Rocha Rangel y José M. Juárez García. *Compositos Cerámicos base Mullita/Co, Ti, Ni, Cu y ZrO_2 manufacturados por metalurgia de polvos*. Avances en Ciencias e Ingeniería, ISSN: 0718-8706., Julio/Septiembre, 2014, págs. 83-93.

[38] M. P. Villar, L. Gago-Duport, R. Garcia. *Comportamiento de Mullitas a alta temperatura: estudio mediante Difracción de Rayos X*. Boletín de la Sociedad Española, Vol.43, No. 2., 2004, págs. 135-137.

[39] T. Suehiro, J. Tatami, T. Meguro, S. Matsuo and K. Komeya. Synthesis of Spherical AlN Particles by Gas-Reduction-Nitridation Method. J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 22 No. 4, 2002, págs. 521-526.

[40] Moya, Sergio. *La revolución científica de los materiales avanzados*. Ciencia y Desarrollo Vol. 30, No. 178, Sept- Oct, 2004, págs. 34-54.

[41] José G. Miranda-Hernández, Socorro Moreno-Guerrero, Ana B. Soto-Guzman and Enrique Rocha-Rangel. *Production and characterization of Al_2O_3 -Cu Composite Materials*. Journal of Ceramic Processing Research, Vol.7, No.4, 2006.

[42] German, Randall M. *Sintering Theory and Practice*, ed. Willey Interscience, Canada, 1996.

[43] Enrique Rocha-Rangel, Elizabeth Refugio-Garcia, José Miranda-Hernández y Eduardo Terres-Rojas. *Alumina-Based Composites Reinforced with silver particles*. January 10, 2014, Advances in Materials, Science PG (Science Publishing Group, Published Online, Vol. 2 (6), págs. 62-65.

[44] Sergio J. Esparza-Vázquez, Enrique Rocha-Rangel, José A. Rodríguez-García y Constantin A. Hernández-Bocanegra. *Strengthening of Alumina-Based Ceramics with Titanium Nanoparticles*. 2014, Materials Sciences and Applications, 5, Scientific Research, Published Online May 2014 in SciRes.

[45] Marple, S. Tuffe and B. R. *Graded Casting: Process Control for Producing Tailored Profiles*. 1995, J. Am. Ceram. Soc., 78 (12), págs. 3297-3303.

[46] R. K. Roeder, K. P. Trumble and K. J. Bow. *Microstructure Development in Al_2O_3 -Platelet-Reinforced Ce- ZrO_2/Al_2O_3 Composites*. J. Amer. Ceram. Soc., 80, 1997, págs. 27-36.

[47] Tuffe, B. R. Marple and S. *Graded Casting for Producing Smoothly Varying Gradients in Materials*, eds. In I. Shiota and Y. Miyamoto, Proceedings of the 4th International Symposium on FGMs, FGMs96 Elsevier Science, Amsterdam, 1997, págs. 167-172.

[48] Niihara, K. *Interface Structure of Ceramic/Metal Nanocomposites*. 1991, The American Ceramic Society, Westerville, OH, págs. 243-251.

[49] M. A. Camerucci, G. Urretavizcaya y A. L. Cavalieri. *Evaluación Térmica, Mecánica y Eléctrica de Materiales Compósitos Cordierita-Mullita*. Materials Research, Vol. 3, No. 4, 2000, págs. 124-130.

[50] E. Refugio-Garcia, J. Osorio-Ramos, J. G. Miranda- Hernández, J. A. Rodríguez-Garcia y E. Rocha-Rangel. *Improving Fracture Toughness of Mullite Ceramics with Metal Reinforcements*. International Journal of Research in Engineering and Science (IJRES), ISSN (Online): 2320-9364, ISSN (Print): 2320-9356, Vol. 2 ISSUE 11, November, 2014.

[51] A. N. Winter, B. A. Corff, I. E. Reimanis and B. H. Rabin. *Fabrication of Graded Nickel-Alumina Composites with a Thermal- Behavior-Matching Process*, J. Amer. Ceram. Soc. 83 (9), 2000, págs. 2147-2154.

[52] Meza, Juan; Chaves, César. *Estimación de la tenacidad a la fractura mediante el método de indentación*. Dyna, Vol. 70. No. 139. Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia; Julio, 2003, ISSN 0012-7353, pp. 53-58.

[53] Rangel, Enrique Rocha; De la Torre Díaz Sebastián. *Determinación de la tenacidad a la fractura mediante indentación Vickers*. Ingenierías, Vol. XI, No. 39. Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Materiales, Centro de Investigación e Innovación Tecnológica CIITEC, IPN; Abril-Junio, 2008, pp. 52-57.

[54] <http://materialsdata.com/>