

## RESUMEN:

Los materiales cerámicos se emplean de manera creciente en ambientes extremos por su dureza y su resistencia al ataque térmico o químico, por ejemplo, en aplicaciones biomédicas o en el sector energético. Sin embargo, la inherente fragilidad limita su uso y hace que muchas veces se empleen sólo en la superficie. Cuando estos materiales se someten a contacto superficial, desarrollan sistemas de fractura típicos de contacto, principalmente grietas cono y cuasi-plasticidad por microagrietamiento. Un daño inicial en una pequeña cantidad de ciclos y bajas cargas consiste en grietas macroscópicas en conos de tracción (modo “frágil”). El daño secundario luego de una gran cantidad de ciclos y altas cargas consiste en un daño micro distribuido por cizallamiento (modo “cuasi-plástico”), con grietas radiales acompañantes y una nueva forma de grietas subsidiarias en conos profundamente penetrantes. Ambos modos de daño degradan la fuerza: el primero, inmediatamente después de la iniciación de la grieta cono, de manera relativamente lenta; el segundo, después del desarrollo de grietas radiales, mucho más rápidamente. [1]

Estas fracturas pueden ocasionar el fallo del componente. Una de las estrategias empleadas para evitar la generación de grietas cono, aumentando la tenacidad de estos materiales, es la adición de una segunda fase. En ese sentido se ha prestado especial atención a la fabricación de cerámicos micro- y nanocompuestos. En este proyecto se evaluará la resistencia al contacto de materiales compuestos de base alúmina con mullita como segunda fase de tamaño micro y nanométrico, con diferentes tamaños de grano y temperaturas de sinterización. Estos materiales son fabricados por el Instituto de la Cerámica y Vidrio de Madrid. Para lo anterior se efectuarán ensayos de contacto Hertzianos, mapas de daño y finalmente se realizará una tomografía para evaluar la naturaleza del daño en profundidad.

Los resultados muestran una evolución favorable al añadir un porcentaje bajo de mullita, en cuanto a la reacción frente al contacto, como el hecho de tener un poco de hundimiento pero pocas grietas, dependiendo del proceso de sinterización y del porcentaje estudiado.



Por otra parte, la tomografía propone resultados muy interesantes para desarrollar los estudios sobre la caracterización por contacto de cerámicas. Los resultados reconstituyen de manera entera la huella obtenida por indentación, de modo que se aconseja su uso para estudiar a fondo las cerámicas.





## SUMARIO:

RESUMEN:	1
SUMARIO:	4
1. INTRODUCCIÓN:	6
1.1. La Cerámica:	6
1.2. Tipos de Cerámica:	10
1.2.1 Según su morfología:	10
1.2.2 Según su utilidad:	10
1.2.3 Según su mercado (tradicional y avanzado):	11
1.3. Cerámicas Técnicas:	12
1.3.1 Estructura y propiedades:	12
1.3.2 Microestructura:	14
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS:	15
2.1 Problema: Fragilidad:	15
2.2 Tipos de daño:	18
2.2.1 Grieta cono:	18
2.2.2 Cuasi-plasticidad:	23
2.3 Ensayos de Contacto:	26
2.3.1 Indentación esférica:	26
2.3.2 Dureza (H):	27
2.4 Materiales estudiados:	30
2.4.1 Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ):	30
2.4.2 Mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ):	31
2.4.3 Compuestos Alúmina/Mullita:	31
2.4.4 Materiales empleados:	32
3. OBJETIVOS DEL PROYECTO:	35



---

4.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL:	37
4.1	Preparaciones previas	38
4.2	Indentación	39
4.3	Microscopio óptico	41
4.4	Microscopio confocal	41
4.5	Proceso de tomografía	44
4.5.1	Tomografía	44
4.5.2	Método elegido	44
4.6	Sección transversal	46
5.	RESULTADOS E INTERPRETACIONES:	48
5.1	Mapa de daño:	48
5.2	Tomografía	51
5.3	Sección transversal	56
6.	CONCLUSIONES:	58
7.	IMPACTO AMBIENTAL:	60
8.	COSTES DEL PROYECTO:	61
9.	AGRADECIMIENTOS:	63
10.	BIBLIOGRAFIA:	64
10.1	Bibliografía complementaria	67



## 1. INTRODUCCIÓN:

### 1.1. *La Cerámica:*

Cuando alguien sin formación en ciencia de materiales oye la palabra “cerámica”, normalmente piensa en objetos de alfarero (o en el otro extremo, con las “baldosas” que protegen a las naves espaciales). Pero lo que mucha gente no sabe es que las cerámicas juegan un papel importante en casi todas partes donde se mire y hasta las que no pueden ni ver. A parte de los objetos del día a día como platos, vasos, baldosas, etc. Las cerámicas ayudan a los ordenadores a funcionar, protegen a los soldados, ayudan a enfermos, y así sigue una lista muy larga de aplicaciones.

#### **¿Qué es una cerámica?**

Una cerámica puede describirse como una arcilla que está sinterizada a alta temperatura para formar productos como objetos de barro, porcelana o ladrillo. La misma palabra viene del griego “Keramos” que a su vez proviene del sanscrito “quemar”. En el caso más simple de todos, las cerámicas pueden ser definidas como materiales no orgánicos, no metálicos, formados por la acción del calor, dándose un enlace covalente o iónico entre átomos. Son típicamente cristalinas en su composición (disponen de una estructura ordenada) y son compuestos formados entre elementos metálicos y no-metálicos, como el aluminio y el oxígeno (alúmina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), calcio y oxígeno (Óxido de calcio,  $\text{CaO}$ ), silicio y nitrógeno (nitruro de silicio,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).

Presentan propiedades excelentes. Sobre todo la alta dureza, alta temperatura de fusión, inercia química y baja conductividad de calor y electricidad. Sin embargo, tienen una propiedad no deseada, la fragilidad. La fragilidad es la tendencia a la iniciación y a la propagación de grietas en el material cerámico, algo muy importante para evaluar y caracterizar un material de este tipo. [2]



En términos más amplios, las cerámicas también incluyen los vidrios (los cuales tienen una estructura amorfa), cerámicas-vidrio (un tipo de vidrio con cristales cerámicos), y materiales del tipo cementos inorgánicos. Las cerámicas han sido citadas como “los materiales del futuro”, sin embargo, aún falta tiempo para poder resolver ciertos problemas que impiden su uso “masivo”. Uno de ellos es la alta fragilidad de las mismas y el estar sujetos a rotura catastrófica desde el crecimiento de una sola grieta dominante. [3]

A continuación se describe algunas aplicaciones de las cerámicas en la figura 1.1-1:

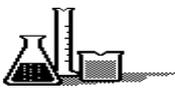
Área del producto		Producto
Aeroespacial		Baldosas de nave espacial, barreras térmicas, cristales de alta temperatura, celdas de combustible
Usos domésticos		Cristalería, ventanas, alfarería, imanes, vajillas, tejas cerámicas, lentes, electrónica de casa, transductores con microondas
Automoción		Convertidores catalíticos, filtros de cerámica, sensores de airbag, rotores de cerámica, válvulas, bujías, sensores de presión, termistores, sensores de la vibración, sensores de oxígeno, parabrisas con vidrio de seguridad, aros de pistón
Médico (Biocerámicas)		Sustitución ortopédica, prótesis, restauración dental, implantes de hueso
Militar		Componentes estructurales para los vehículos terrestres, del aire y navales, misiles, sensores, blindaje
Ordenadores		Dieléctrico, resistores, superconductores, condensadores, componentes ferroeléctricos, empaquetado microelectrónico
Otras industrias		Ladrillos, cemento, membranas y filtros, equipo de laboratorio
Comunicaciones		Fibra óptica / comunicaciones laser, componentes de radio y televisión, micrófonos

Fig. 1.1-1 Área de uso de las cerámicas. [4]



La mayoría de materiales cerámicos son duros, porosos y frágiles. El estudio y desarrollo de las cerámicas incluye métodos para mitigar los problemas asociados con estas características, y para mejorar las tensiones de los materiales así como investigar nuevas aplicaciones. [2]

### **El origen de la cerámica:**

La cerámica es una de las industrias más antiguas de la tierra. Las piezas más antiguas que han sido encontradas, hacia el 24.000 a.C. fueron figuras de animales y seres humanos realizadas con barro y otros materiales.

Casi 10.000 años más tarde, cuando la humanidad empezó a ser sedentaria, distintos tipos de baldosas fueron creadas en Mesopotamia e India. El primer uso de cerámica funcional fue para realizar cuencos para almacenar agua y comida hacia el 9.000 a.C. También se cree que ladrillos de barro fueron creados hacia el mismo periodo.

El vidrio se cree que fue descubierto en Egipto hacia el 8.000 a.C. produciéndose al mismo tiempo que la cocción de la arcilla, en la cual, la presencia del óxido de calcio (CaO) conteniendo arena combinada con carbonato sódico ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y el sobrecalentamiento del horno de cerámica podría haber resultado en un esmalte coloreado en los objetos de cerámica. Los expertos estiman que no fue hasta el 1500 a.C. que el vidrio fue producido independientemente de la cerámica.

Estos fueron los grandes avances sobre las cerámicas hasta la Edad Media, cuando la industria del metal estaba en su apogeo. Los hornos usados para fundir el metal estaban hechos de materiales naturales. Y cuando fueron descubiertos materiales sintéticos con mejor resistencia a altas temperaturas (los refractarios) en el siglo XVI, nació la revolución industrial. Estos nuevos materiales, refractarios, crearon las condiciones para fundir el metal y el vidrio a escala industrial, así como para trabajar con coque, cemento, químicos, y cerámicos.



Otro gran avance ocurrió en la segunda mitad del siglo XIX, cuando fueron creados los materiales cerámicos para el aislamiento eléctrico. [2]

Aquí vemos los grandes avances de los cerámicos y vidrios (lista no exhaustiva y fechas aproximativas), figura 1.1-2:

TIEMPO	AVANCE
24000 a.C.	Figuras de barro usadas para ceremonias.
14000 a.C.	Primeras baldosas son hechas en Mesopotamia e India.
9000 a.C.	Comienza la fabricación de la cerámica.
5000-8000 a.C.	Vidrio es descubierto en Egipto
1500 a.C.	Objetos de vidrio independientes.
1550 d.C.	Refractarios sintéticos para hornos usados para fundir metales, vidrios, cerámicas y porcelanas.
1850	Cerámicas aislantes de la electricidad (porcelanas). Bulbo de luz incandescente.
1920	Aisladores hechos de porcelana de alta resistencia realizada con cuarzo enriquecido. Vidrio para automóviles.
1940	Condensadores y ferritas magnéticas.
1960	Aisladores de alúmina para voltajes > 220kV. Aplicaciones de carburos.
1970	La introducción de sustratos celulares de alto rendimiento de cerámica para catalizadores y filtros de partículas para motores diesel.
1980	Superconductores a alta temperatura.

**Fig 1.1-2** Cronología de los avances en materiales cerámicos. [2]



## ***1.2. Tipos de Cerámica:***

Los materiales cerámicos se pueden separar, en distintos grupos dependiendo de su morfología, su función, su mercado, etc. A continuación se exponen distintas clasificaciones de las cerámicas.

### ***1.2.1 Según su morfología:***

Los materiales cerámicos provienen de arcillas sometidas a distintos procesos:

- Cerámica ordinaria: se utiliza a temperatura ambiente.
- Cerámicas porosas: poseen arcilla de grano grueso, ásperas, permeables y absorben la humedad (ladrillos, tejas, etc.).
- Cerámicas semicompactas: poseen arcilla de grano fino, poco permeables y no absorben la humedad.
- Cerámicas compactas: poseen estructura microcristalina, impermeables (lozas finas, porcelanas), suaves y no absorben humedad.
- Cerámicas tenaces: soportan altos esfuerzos y temperaturas elevadas.
- Cerámica refractaria: se utiliza a temperatura elevada. En este caso se utilizan sílice, alúmina (le da el color y el aspecto determinado) y algunos óxidos metálicos.

### ***1.2.2 Según su utilidad:***

Se suelen dividir en 4 grandes grupos:

- Estructurales: ladrillos, tubos, baldosas para el suelo.
- Refractarios: forros de hornos, crisoles de acero y vidrio.
- Porcelana: platos, baldosas para paredes, objetos decorativos, etc.



- Técnicas (Avanzadas): usos aeroespaciales, inyectores de quemado de gas, protección balística, bolas de óxido de uranio de combustible nuclear, implantes biomateriales, misiles, etc. Las cerámicas técnicas se dividen en 3 categorías:
  - Óxidos: Alúmina, Zirconia.
  - No-Óxidos: Carburos, Boruros, Nitruros, Silicatos.
  - Compuestos: reforzados con partículas, combinaciones de óxidos y no-óxidos. Cada una de estas clases puede conllevar propiedades únicas del material.

### ***1.2.3 Según su mercado (tradicional y avanzado):***

Las aplicaciones tradicionales incluyen productos de consumo como por ejemplo platos, vasos y productos para la construcción como baldosas, vidrios para ventanas, etc. La mayoría de estas aplicaciones han estado usándose durante muchos años, por lo que el mercado no tiene mucho ritmo de crecimiento. Las aplicaciones avanzadas toman ventaja de las propiedades específicas, mecánicas/eléctricas/ópticas/químicas de los cerámicos para realizar productos especiales y así tener un mercado mucho más novedoso y un crecimiento mayor.

Estas dos grandes divisiones pueden ser subdivididas en otras tantas, pero la parte de refractarios es un poco más complicada. La producción de la mayoría de metales, cerámicos, vidrios, no sería posible sin ellos. Refractarios son materiales críticos que resisten condiciones muy agresivas, como altas temperaturas (hasta los 1760 °C), así como ataques químicos y ácidos, abrasivos, impactos mecánicos y otros.

Aunque los refractarios suelen agruparse en los cerámicos tradicionales, ya que disponen de un mercado maduro, su alto rendimiento los coloca más bien en el grupo de materiales avanzados. En este trabajo, vamos a utilizar materiales exclusivamente técnicos. [2]



### ***1.3. Cerámicas Técnicas:***

Siempre se ha pensado que el hierro y sus aleaciones son materiales que tienen un alto módulo elástico y una ductilidad importante, pero estos materiales tienen una gran desventaja: no soportan las altas temperaturas y son sensibles a la corrosión. Esto da pie a buscar la alternativa con materiales que resistan temperaturas muy elevadas. Esto sólo es posible con los nuevos materiales cerámicos. Las uniones atómicas de las cerámicas son más fuertes que las de los metales. Por eso una pieza cerámica es muy eficaz, tanto en dureza como en resistencia a las altas temperaturas y en algunos casos a los choques térmicos. Además, los componentes cerámicos resisten a los agentes corrosivos y no se oxidan.

Sin embargo también existen varios puntos débiles en estos materiales. En las cerámicas las uniones interatómicas son muy fuertes y rígidas, sin ningún giro errante, por lo que no hay ninguna posibilidad de desplazar algunos de sus átomos sin provocar la ruptura de la unión, por ello una mínima fisura puede conducir al fallo catastrófico. [2]

#### ***1.3.1 Estructura y propiedades:***

Las propiedades de los materiales cerámicos, como todos los materiales, están dictadas por el tipo de átomos presentes, el tipo de enlaces entre los átomos, y la manera en que los átomos están dispuestos entre sí. El tipo de enlace y estructura ayuda a determinar las propiedades que el material tendrá.

Los cerámicos normalmente tienen enlaces iónicos (entre metal y no-metal), y enlaces covalentes; (entre 2 átomos no-metales). La fuerza de un enlace iónico depende de la carga de cada ión y el radio de ellos. Cuanto mayor sea el número de electrones que se comparten, mayor es la fuerza de atracción o más fuerte es el enlace covalente.



Este tipo de enlaces producen un módulo elástico muy alto, gran dureza, temperatura de fusión muy alta, expansión térmica baja y muy buena resistencia térmica. Por otro lado, las cerámicas son duras y frágiles (a menos que el material no se haya reforzado de algún otro modo) lo cual provoca fractura con mucha facilidad.

Los metales poseen ductilidad, propiedad que permite deformarlos sin llegar a romperlos. El libre movimiento de los electrones explica porqué los metales son conductores de la electricidad y el calor y no los cerámicos. [2]

A continuación se expone figura 1.3-1 una tabla comparativa de distintas propiedades y características entre materiales:

<b>Propiedades</b>	<b>Cerámicas</b>	<b>Metales</b>	<b>Polímeros</b>
<b>Dureza</b>	Muy Alta	Baja o Media	Muy Baja
<b>Módulo Elástico</b>	Muy Alta	Alta	Baja
<b>Expansión Térmica</b>	Alta	Baja	Muy Baja
<b>Ductilidad</b>	Baja	Alta	Alta
<b>Resistencia a la corrosión</b>	Alta	Baja	Baja
<b>Resistencia al rozamiento</b>	Alta	Baja	Baja
<b>Conductividad eléctrica</b>	Depende	Alta	Baja
<b>Densidad</b>	Baja	Alta	Muy Baja
<b>Conductividad Térmica</b>	Depende	Alta	Baja
<b>Magnético</b>	Depende	Alta	Muy Baja

Fig 1.3-1 Comparativa de distintas propiedades entre distintos tipos de materiales. [2]



### ***1.3.2 Microestructura:***

Otro factor a tener en cuenta para conocer las propiedades finales de un material es su microestructura. En el caso de los cerámicos, su microestructura está constituida de pequeños cristales llamados “granos”. En general, cuanto más pequeño es el tamaño de grano, más fuerte es el cerámico. En el caso de los vidrios, la microestructura es no-cristalina. La gran variedad de aplicaciones para los materiales cerámicos, les confieren sus únicas propiedades. Las propiedades que se consiguen de esta manera son:

- alta dureza
- alta resistencia mecánica
- estabilidad dimensional
- resistencia al desgaste
- resistencia a la corrosión y ataques químicos
- alta o baja conductividad térmica
- buen aislamiento eléctrico
- propiedades dieléctricas y ferro-eléctricas.

Dependiendo de la composición y del sistema de procesamiento de las materias primas, así como la fabricación y condiciones de tostado, las propiedades del material pueden normalmente adaptarse a nuestras necesidades según se quiera.



## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS:

En el siguiente apartado se pretende explicar la teoría física relacionada con el contacto en materiales cerámicos. Empezando por el problema básico de estos materiales; la fragilidad, continuando por el tipo de daño que pueden experimentar y finalmente explicando los fundamentos del estudio por contacto, así como una breve introducción a los distintos materiales usados en este proyecto.

### 2.1 *Problema: Fragilidad*

Como se comentó anteriormente, los materiales cerámicos son frágiles. Esta fragilidad es un gran inconveniente cuando se intentan usarlos para nuevas aplicaciones, ya que implica una ruptura segura a muy bajas sollicitaciones mecánicas. En esta parte de la memoria se explica cómo se producen los distintos sistemas de fractura.

Por lo expresado anteriormente, una técnica pertinente para evaluar la fragilidad de estos materiales consiste en aplicarles cargas de contacto que causen un daño mensurable sin provocar el fallo total del componente. Dependiendo de la carga aplicada en la cerámica, se producen diferentes tipos de daño. Para cargas pequeña situadas bajo del límite elástico de la cerámica, no se produce daño residual luego la indentación. Al contrario, para cargas encima del límite elástico, aparece daño: formación de grietas pequeñas que se alargan a medida que la fuerza aumenta, hasta rotura total de la cerámica si la fuerza es demasiado grande. Para controlar el proceso de indentación, es deseable tener idea del límite elástico así como tomar en cuenta el radio de la punta utilizada.

No todos los cerámicos tienen el mismo rango de fragilidad, evidentemente, dependiendo de ciertos valores serán más o menos frágiles. La fragilidad viene dada por varias características físicas, la porosidad, el tamaño de grano, etc.



En los materiales cerámicos técnicos existen dos extremos en cuanto a su respuesta a cargas de contacto. En un extremo disponemos de los cerámicos duros, compactos, de grano muy fino e homogéneos (a partir de ahora tipo frágil). En el otro extremo existen los cerámicos menos duros, más porosos, de granos más grandes y en general más heterogéneos, con intercaras más débiles (a partir de ahora tipo tenaz).

En este proyecto, se examinan algunas propiedades físicas de cerámicos que presentan mecanismos de tenacización para conocer si realmente se ha conseguido o no disminuirla. Estas propiedades se obtienen mediante mediciones del daño producido por ensayos de contacto, indentación y nanoindentación esféricas. Dependiendo de si la cerámica a estudiar tiende más a ser de tipo frágil o de tipo tenaz los resultados de las pruebas varían, ya que su comportamiento bajo presión cambia sustancialmente. A continuación se explican los distintos comportamientos en frente a dichos ensayos por contacto esférico.

### **Cerámica tipo *FRÁGIL*:**

Cuando se aplica una carga de contacto  $P$ , la superficie en contacto entra en régimen elástico y al llegar a una  $P_c$  (crítica) empieza a formarse una grieta anillo alrededor del área de indentación. Esta grieta se expande con rapidez gracias a la alta compacidad e homogeneidad del cerámico. Si, a continuación se incrementa la presión en la zona, la fractura tiende a crecer hacia el interior del material, provocando una grieta macroscópica con forma cónica. Ésta presenta inicialmente una propagación inestable, que se vuelve estable por el gradiente decreciente del campo de tensión. La rotura de la pieza depende del tamaño de la propia pieza, al aumentar la presión la grieta se propaga, mientras tenga material donde hacerlo hasta el punto de romper la muestra. Es decir, se genera una grieta sin deformación plástica

### **Cerámica tipo *TENAZ*:**

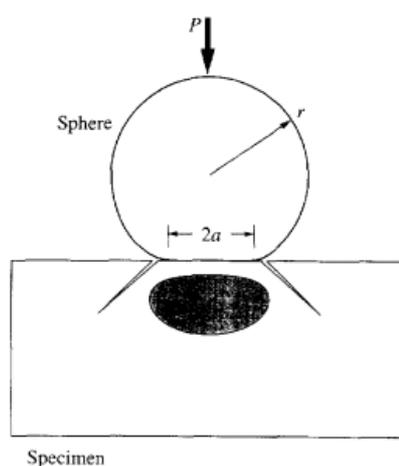
En este caso, al realizar el mismo ensayo que anteriormente también puede verse un principio de grieta como en la etapa elástica pero en cambio al ser más heterogéneos y



disponer de intercaras débiles, al aplicar una presión inicial las cualidades físicas de estas cerámicas provocan la disipación de la energía por fricción interna al desplazarse los granos que provocan un efecto “puente” evitando que las grietas macroscópicas crezcan. Este mismo mecanismo que ayuda a frenar su propagación tiende a provocar pequeñas grietas – microgrietas debajo de la zona de contacto – haciendo estas cerámicas menos duras y resistentes al rozamiento.

Si se sigue incrementando la presión aplicada, hasta una carga crítica  $P_Y$ , la cerámica no rompe como anteriormente, sino que entra en una fase de deformación inelástica irreversible llamada “cuasi-plástica”. No se le puede llamar plasticidad ya que no se produce por movimiento de dislocaciones, aunque está activada por un esfuerzo de cizalla. La energía proporcionada por la presión elevada que normalmente rompería el otro tipo de cerámicos se ve repartida en la zona de microgrietas, moviendo los granos y recolocando las microgrietas, así como agrandando el campo de acción de las mismas, ayudando así a que las tensiones en el material se recolquen.

De todas maneras, muchos cerámicos tienden a comportarse entre estos dos rangos de tipologías (figura 2.1.1). Aunque existen casos en los que pueden encontrarse materiales 100% tipo frágil o 100% tipo tenaz.



**Fig. 2.1-1** Contacto Hertziano realizado por contacto esférico. Se puede apreciar el contacto elástico (modo frágil) y la zona de deformación *cuasi-plástica* (modo tenaz). [1]



## 2.2 Tipos de daño

En los materiales frágiles existen dos tipos de daño, la fractura cono (o cono Hertziano, debido a su principal investigador) y la cuasi-plasticidad. Ambos tipos de daño han sido estudiados mediante técnicas de indentación. En éste caso, se explican las teorías detrás del daño producido con indentadores romos ( en el laboratorio normalmente realizados con esferas de carburo de tungsteno de distintos radios) ya que permiten seguir la evolución de los tipos de daño como una transición progresiva desde la inicial elasticidad hasta la “plasticidad”, a diferencia de los indentadores puntiagudos, con los que no se puede apreciar el tipo elástico.

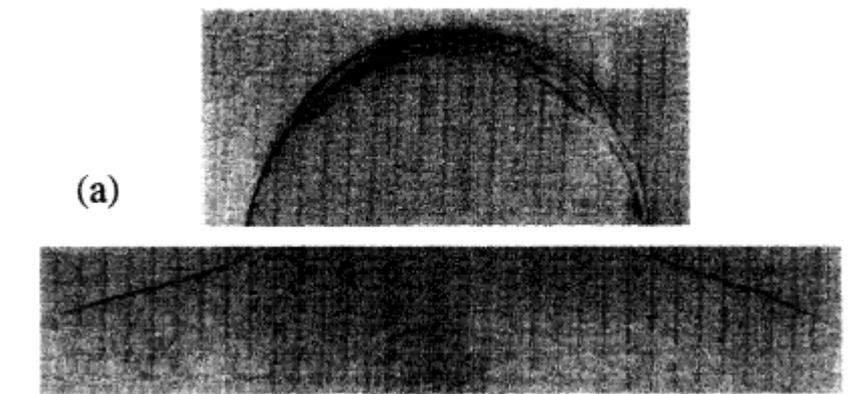
### 2.2.1 Grieta cono:

Como se ha dicho anteriormente, Hertz ya investigó la fractura de los materiales frágiles. En ella se centró básicamente en las grietas cono ya que eran las más evidentes de ver e investigar en vidrios. Este tipo de fractura ocurría mayormente en cerámicos de tipo frágil. Hertz observó que empezaba con una grieta circular alrededor de la zona de contacto en la superficie, justo por el exterior de la zona elástica, para más tarde, a una cierta carga crítica, extenderse hacia el interior del material en forma de cono (en régimen elástico, ya que el vidrio no deforma plásticamente). [5-7]

Cuando se aplica una presión  $P$ , la superficie en contacto entra en régimen elástico y al llegar a una  $P_c$  (crítica) empieza a formarse una grieta anillo alrededor de la zona de contacto, hasta cerrarse. Ésta se forma ya que el factor de intensidad de tensión  $K_I$  en los defectos de superficie del material es más elevado que entre los granos interiores del material, debido a la alta tensión de tracción, y esto provoca que sea más fácil la propagación alrededor de la zona indentada. Cuando la grieta se ha “cerrado” (ha completado una circunferencia alrededor de la punta) las tensiones en superficie se relajan



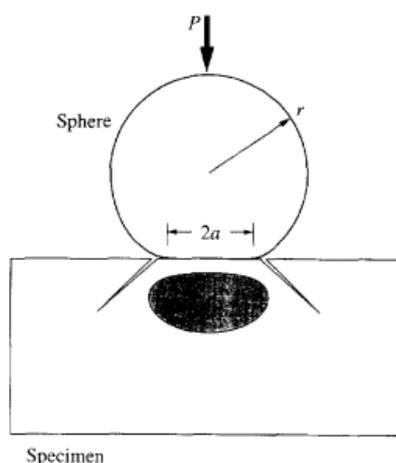
ligeramente. Si, a continuación se incrementa la presión en la zona, la fractura tiende a crecer hacia el interior del material, provocando de esta manera una grieta como (figura 2.2-1).



**Fig. 2.2-1** Ejemplo de fractura anillo, en la vista superior y fractura como en la vista frontal. [1]

Antes de continuar con la física de este tipo de grietas es necesario explicar cómo funciona el contacto de un indentador en un cerámico en régimen elástico, para poder entender la creación y propagación del cono;

El tipo de daño de “cono” se produce de la siguiente manera; al principio, con poca presión el material está sometido a **contacto elástico** (figura 2.2-2). Si el radio de la esfera es  $r$  y está sometida a una presión  $P$  entonces el radio de contacto se puede definir como:



**Fig. 2.2-2** Contacto Hertziano en una muestra plana cerámica.

Por encima del límite elástico, se provoca la fractura cono (modo frágil). [1]



$$a^3 = \frac{4 \cdot k \cdot P \cdot r}{3E} \quad (1)$$

$$k = \frac{9}{16} [(1-2\nu) + (1-\nu')^2] \frac{E}{E'} \quad (2)$$

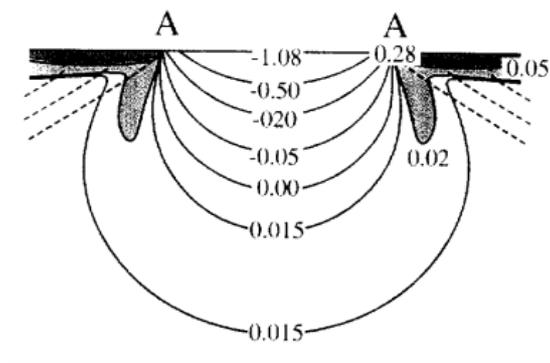
donde  $E$  es el módulo elástico,  $k$  es un coeficiente adimensional,  $\nu$  es el coeficiente de Poisson y el símbolo de prima es para indicar el material del indentador.

El radio de contacto define la escala del contacto. La presión media de contacto entonces será:

$$p_0 = \frac{P}{\pi a^2} \quad (3)$$

La ecuación (3) define la intensidad del campo de contacto. La máxima tensión de tracción en el material aparecerá en el círculo de contacto (figura 2.2-3):

$$\sigma_m = 0,5 \cdot (1-2\nu) \cdot p_0 \quad (4)$$

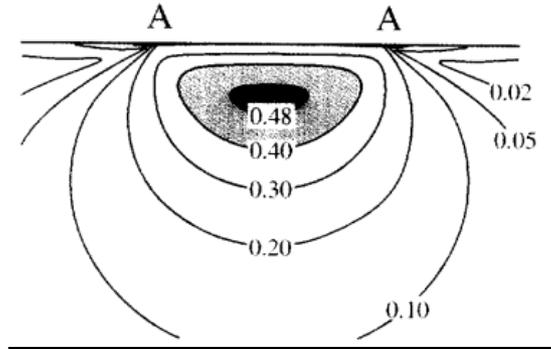


**Fig. 2.2-3** La zona sombreada es la zona con concentración mayor de tensiones de tracción. [1]



y la tensión de cizalla máxima se encuentra a lo largo del eje y a una profundidad de 0.5 veces el radio de contacto (figura 2.2-4):

$$\tau_m \approx 0,48 \cdot p_0 \quad (5)$$



**Fig. 2.2-4** La zona sombreada es la que presenta una concentración mayor de tensiones de cizalla. [1]

La presión media de contacto puede escribirse combinando las ecuaciones anteriores, Obteniendo:

$$p_0 = \frac{3E}{4\pi k} \cdot \frac{a}{r} \quad (6)$$

Esta ecuación describe una relación lineal entre  $p_0$ , la tensión de indentación y  $\frac{a}{r}$ , la deformación de indentación, pudiendo obtener información sobre el esfuerzo-deformación. También se puede obtener la misma información en parámetros de P y r:

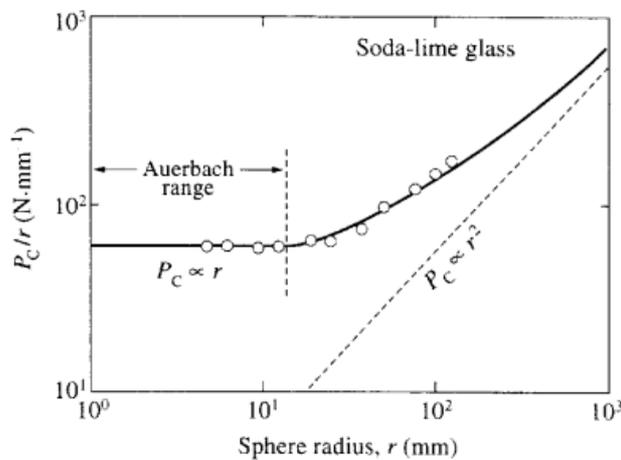
$$p_0 = \left(\frac{3E}{4k}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{P}{\pi \cdot r^2}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (7)$$

No fue hasta los años cincuenta que Tillett y Roesler investigaron a fondo la mecánica de este tipo de grietas. Estos encontraron la relación  $P/R^{3/2} = \text{constante}$  entre la presión aplicada y el radio de la base de la grieta cono. En el caso de indentación esférica



normalmente van a aparecer múltiples grietas como a más presión. Normalmente se puede apreciar la grieta como producida en estado elástico una vez terminado el ensayo por causa de un cierre imperfecto de la misma. [1, 3, 6]

En los inicios de los estudios de este tipo de grieta se pudo comprobar empíricamente que la presión crítica que provocaba la propagación de la grieta aumentaba en relación lineal con el aumento del radio de contacto. Esta relación es la llamada “ley de Auerbach”, 1891. La cual decía que la presión crítica de inicio de la grieta era proporcional al radio de la esfera elevado a la décima potencia;  $P_c \propto r$ . Más tarde, Tillett vio, también experimentalmente, que dependiendo de si el radio de la punta es de magnitudes elevadas o pequeñas la ley de Auerbach no se cumple (figura 2.2-5).



**Fig. 2.2-5** Dibujo de  $P_c/r$  frente  $r$  para un vidrio pulido, con esferas de acero. La línea discontinua inclinada es una predicción para defectos en un campo uniforme de  $\sigma_m$ . [1]

En la figura 2.2-6 se puede apreciar claramente la existencia de la paradoja, ya que para determinados radios de la punta, la presión crítica pasa de ser independiente del mismo a no serlo. La grieta como se iniciará cuando la tensión máxima de tracción sea superior a la resistencia del material,  $\sigma_c = \sigma_m = \sigma_F$ , esto predice que  $P_c \propto r^2$ , independientemente del radio. Pero como se ha visto en el gráfico experimental, esto solo pasa por radios suficientemente grandes. Por lo tanto cabe decir que la tensión  $\sigma_c$  calculada mediante las



ecuaciones (4) y (7) utilizando cargas críticas experimentales es bastante más elevadas que las resistencias experimentales de los materiales,  $\sigma_F$ . Por lo tanto cuánto más pequeño sea el radio,  $\sigma_C$  puede llegar a ser tan alto que genere plasticidad en el material. A radios tan bajos ya no se puede hablar de indentadores esféricos sino “puntiagudos” (Vickers, Berkovich) los cuales no forman parte del estudio de este proyecto. Por otro lado,  $\sigma_C$  se mantiene siempre por debajo del límite cohesivo del material para casi todo rango de radios, lo cual significa que la formación de la grieta como es debida a defectos ya existentes en la superficie del material. Lawn explica la paradoja de Auerbach a partir de la mecánica de la fractura. [1]

Como se ha apuntado anteriormente, el uso de puntas muy afiladas puede hacer que nuestra zona de estudio pase de régimen elástico a plástico, pero, esto también puede suceder usando una punta esférica, si se aplica en un cerámico de tipo tenaz.

### 2.2.2 Cuasi-plasticidad:

El estudio del daño producido en estado plástico con indentación esférica empezó en los años noventa. Esta cuasi-plasticidad es un efecto inducido a causa de una carga que entra

en el régimen plástico,  $P_Y$  del material. Si combinamos la ecuación  $\tau_m = \frac{1}{2}Y$  con las ecuaciones (5) y (7) obtenemos:

$$\frac{P_Y}{r^2} = (1,1 \cdot \pi \cdot Y)^3 (4k / 3E)^2 \quad (8)$$

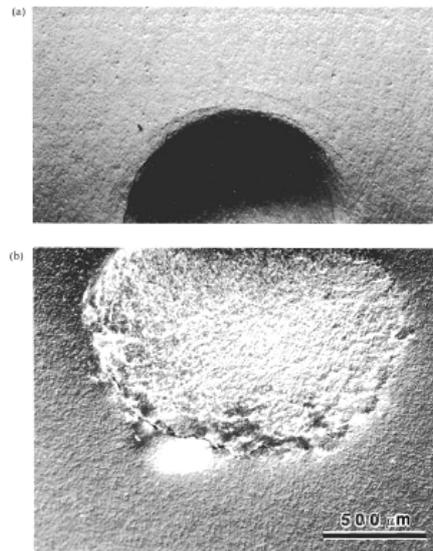
La relación cuadrática  $P_Y \propto r^2$  para iniciar el daño plástico, comparada con la relación lineal  $P_Y \propto r$  para iniciar el daño frágil en la superficie, confirma que a radios pequeños tiende a predominar la creación de plasticidad por encima de la creación de grietas anillo.



Si la presión sigue aumentando, la zona plástica se expande, con un comportamiento similar al de la deformación plástica, y generando deformación permanente en el material y, por lo tanto, una huella residual apreciable (figura 2.2-7). [6]

Otras experiencias han demostrado la existencia de una transición de “fragilidad-ductilidad” al incrementar el tamaño de grano de las cerámicas (de tipo frágil a tipo tenaz), desde el cono bien definido hasta la deformación cuasi-plástica claramente apreciable.

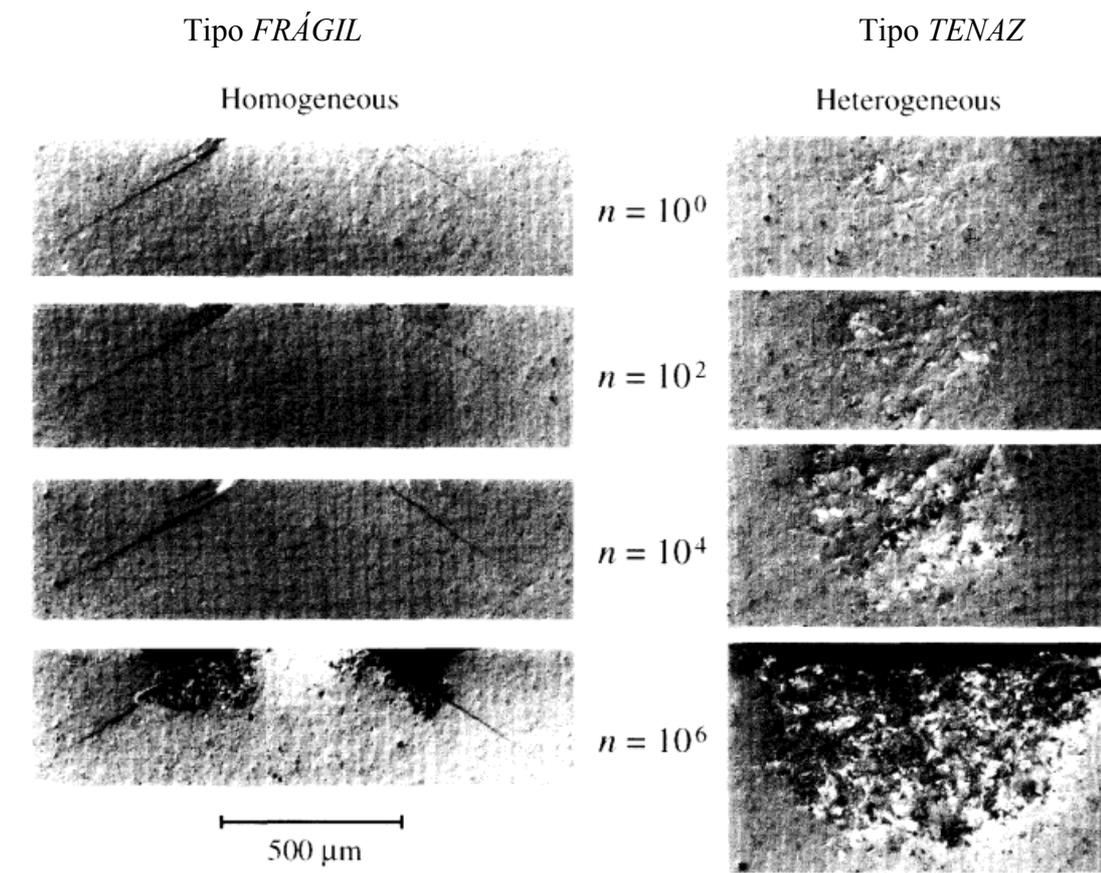
Normalmente no se suele llegar a régimen de *cuasi-plasticidad* en los materiales tipo *frágiles* ya que la presión necesaria para ello los rompe directamente, sin pasar por la fase *plástica*. En cambio para los de tipo *tenaz*, con *intercaras* débiles y una elevada concentración de tensiones residuales, si que existe una fase entre la elástica y la rotura, la llamada *cuasi-plasticidad*. No se le puede llamar *plasticidad* ya que no hay rotura de los enlaces atómicos, que permiten una redistribución de la tensión como ocurre con los metales. [6]



**Fig. 2.2-6** Ejemplo de daño cuasi-plástico. El hundimiento casi no provoca grieta anillo. En la vista frontal (inferior) se aprecia la zona de deformación cuasi-plástica. [8]



**Comparativa:**



**Fig. 2.2-7** A la izquierda cerámico homogéneo (tipo *frágil*) ya la izquierda cerámico heterogéneo (tipo *tenaz*). Entre las dos columnas de fotos hay la cantidad de ciclos aplicados. [9]



## **2.3 Ensayos de Contacto:**

El objetivo de este proyecto es el de comprobar si ciertas propiedades físicas de un tipo de cerámica han sido mejoradas o no mediante la adición de una segunda fase. Para conocer estas propiedades físicas una de las mejores opciones es realizar ensayos por contacto. Los ensayos de este tipo actualmente son unos de los más usados para materiales cerámicos ya que no son destructivos y además no es necesario un gran mecanizado de las probetas.

### **2.3.1 Indentación esférica:**

Dentro de los ensayos por contacto, existen varios métodos para realizarlos. Todos ellos consisten de una máquina que aplica una carga y la diferencia entre ellos reside en las distintas puntas que realizan la presión sobre la superficie. En el caso de este estudio se ha escogido una punta esférica. La diferencia principal entre la punta esférica y la puntiaguda está en que con la segunda solo se produce un campo elasto-plástico en la zona indentada, en cambio, con la esférica, a muy bajas presión existe un campo de tensiones elástico que a más presión deja paso al plástico. De esta manera, usando un solo ensayo podemos tener más rangos de información.

Con la indentación esféricas se puede obtener la dureza ( $H$ ), módulo elástico ( $E$ ), la transición elasto-plástica, la plasticidad, y deformación. [5]

A continuación se explica brevemente como se consiguen las distintas magnitudes físicas.



### 2.3.2 Dureza (H):

La dureza en indentación *normal* puede obtenerse mediante la presión media corresponde a la dureza Meyer:

$$H = \frac{P}{A} = \frac{P}{\pi \cdot a^2} \quad (\text{ec. 9})$$

dónde P es la fuerza aplicada y A el área de contacto. La fuerza es conocida ya que es la aplicada con el indentador y el área puede obtenerse mediante métodos experimentales como usando una lupa óptica con *software* gráfico para mediciones o bien usando un interferómetro. [10]

### Mejoramiento mediante adición de segunda fase

En la actualidad muchos de los esfuerzos de los investigadores están centrados en mejorar la ductilidad de las cerámicas técnicas, es decir, disminuir la fragilidad de las mismas sin degradar la resistencia a desgaste. Eso se consigue aumentando los ligamentos resistentes dentro del material, el primero, aumentando el tamaño de grano y la heterogeneidad de la muestra.

Las cualidades de las cerámicas de tipo frágil, sus altas prestaciones mecánicas debido a su grano fino y compacto las hacen muy atractivas en vistas a producción de nuevas aplicaciones que necesitan de materiales muy duros o muy resistentes a ataques térmicos o químicos. Así mismo, su gran problema es su gran fragilidad, o lo que es lo mismo, la formación de una pequeña grieta en su superficie rápidamente se propaga por toda la pieza, formando un defecto relativamente grande, que puede provocar fallo de la pieza sin preaviso.



De otro lado, las cerámicas de tipo tenaz, tienen la gran ventaja que evitan la propagación de macro fisuras gracias a su morfología de grano. En cambio generan un campo de microfisuras, que en general son menos perjudiciales para la resistencia de la pieza.

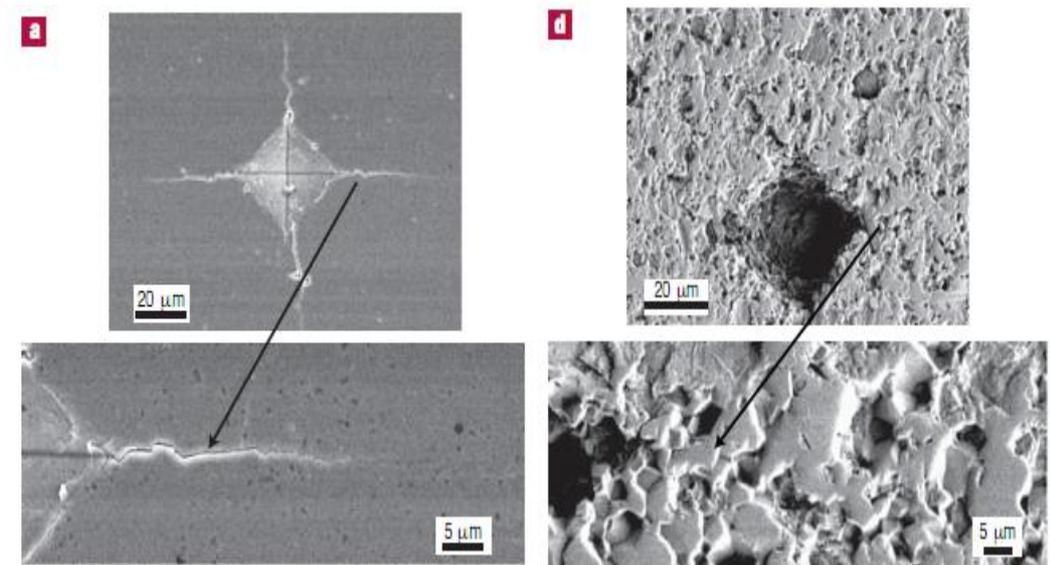
Actualmente hay varios frentes de investigación abiertos para intentar mejorar las prestaciones de las cerámicas frágiles.

1. Uno de ellos es el de, a partir de una cerámica de tipo frágil, intentar hacer crecer granos de mayor tamaño en la misma matriz para así frenar las grietas de mayor tamaño.
2. Otro método, el contemplado en éste estudio, es el de añadir una segunda fase de otro tipo de material, tipo tenaz, en la matriz del frágil. Esta técnica permite evitar la fragilidad, añadiendo tensiones residuales de compresión dentro de la matriz de cerámica. Esto provoca que las fisuras o grietas se cierren por acción de las tensiones introducidas y a la vez provoca la aparición de microgrietas. Esta es la técnica estudiada en este proyecto. [11, 12]

Otros estudios como el de Xiatong Wang, Nitin P. Padture *y col.* [13] han comprobado que la adición de una segunda fase de tamaño nanométrico, en este caso de SWNT (single-walled nanotube) en una matriz de alúmina ayuda a mejorar la tenacidad.

A continuación se muestra una imagen comparativa entre una alúmina pura y una con adición de nanotubos después de realizar el mismo ensayo de indentación Vickers (figura 2.3). Como se puede apreciar claramente sin adición de segunda fase existen macro grietas al presionar el material, en cambio, con adición de nanotubos estas grietas no llegan a crecer ya que quedan frenadas por la segunda fase.





**Fig. 03** Imágenes comparativas, a la izquierda indentación Vickers en alúmina sin SWNT. A la derecha, indentación Vickers en alúmina con segunda fase de SWNT. Como se puede apreciar hay una reducción elevada de las grietas causadas por el contacto. [13]



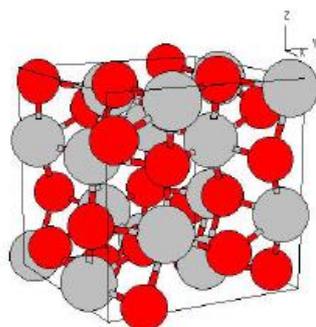
## 2.4 *Materiales estudiados:*

### 2.4.1 *Alúmina ( $Al_2O_3$ )*

La alúmina es un óxido de aluminio. Este material se ha estudiado mucho y es utilizado mayormente para aplicaciones en alta temperatura, herramientas de alta dureza, desgaste y aplicaciones biomédicas.

A parte de las buenas propiedades ya descritas, tiene una muy baja resistencia al agrietamiento, muy alta fragilidad. Para poder obtener mejores propiedades suele utilizarse polvo de alúmina muy fino e uniforme a alta presión de sinterización (utilizando HIP) para evitar el crecimiento de los granos. Evitando que el grano crezca, se evita la porosidad y se mejoran las cualidades de sollicitación mecánicas. [14]

Hay alúminas en varias formas cristalográficas, pero la utilizada en aplicaciones estructurales es normalmente el corindón. Su forma monocristalina se llama zafiro (figura 2.4-1).



**Fig. 2.4-1** Forma estructural de la alúmina.  
Oxígeno en rojo y Aluminio en gris. [14]



### 2.4.2 Mullita ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )

La mullita es un componente característico de todos los productos de cerámica hechos de aluminosilicatos, y ha sido recientemente candidato para cerámicas estructurales de alta temperatura, debido a sus características físicas excelentes: tales como baja constante dieléctrica, baja expansión térmica, elevado punto de fusión, alta resistencia al creep (fluencia), estabilidad mecánica en alta temperatura y así **alta resistencia al choque térmico** y a la corrosión química. Muy baja conductividad térmica y una alta resistencia al rozamiento, así pues sus principales aplicaciones son en el campo de los tratamientos térmicos, como refractarios. Por otro lado, la mullita se emplea como material estructural debido a sus excelentes propiedades mecánicas aún a altas temperaturas y se considera un material adecuado para su uso en electrónica. El agregado de mullita a materiales de mullita permite ajustar el coeficiente de expansión térmica del material compuesto al de la aplicación querida. [15, 16]

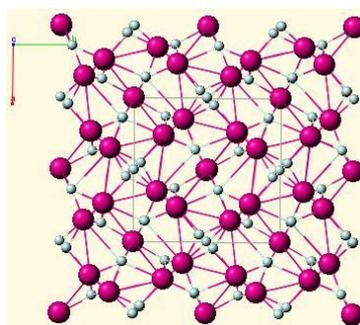


Fig. 2.4-2 Forma estructural de la mullita. Aluminio en rojo y Oxígeno en verde [17]

### 2.4.3 Compuestos Alúmina/Mullita

Como dicho antes, la mullita tiene una excelente característica térmica y una pequeña tasa de expansión térmica comparado con la alúmina, de modo que la mullita esta utilizada como componente para preparar un material compuesto. Dado que la mullita tiene pequeño tamaño de grano y tiene un pequeño coeficiente de difusión de borde de grano, la sinterización debe hacerse a alta temperatura. Entonces, provoca tensiones al sinterizar la



cerámica: mullita en compresión y matriz de alúmina en tracción. Los esfuerzos de tracción en la matriz de alúmina pueden facilitar la propagación de grietas y por lo tanto disminuir la tenacidad. Al mismo tiempo, los esfuerzos de compresión de los granos de mullita pueden llegar hasta los bordes de grano para reforzar la tenacidad.

Cuando se mezcla mullita en alúmina, aunque la resistencia mecánica disminuya, la tasa de expansión térmica puede disminuirse, y las propiedades de choque térmico aumentan, así es posible aumentar la vida del material. El compuesto admite también una mejoría al nivel de la resistencia al desgaste y de la tenacidad. [12, 18]

#### ***2.4.4 Materiales empleados***

En este proyecto los materiales utilizados han sido suministrados por el instituto de la cerámica y vidrio de Madrid para la evaluación de sus propiedades físicas. Están compuestos básicamente por el óxido de aluminio. Así mismo también hay un 0,5% de MgO para evitar que los granos de alúmina crezcan a tamaños indeseados.

A continuación se expone una lista de las muestras estudiadas:

- **Alúmina de referencia.**
- **Muestra 8-5%:** Alúmina con 5% vol. de mullita de sinterización reactiva.
- **Muestra 8-10%:** Alúmina con 10% vol. de mullita de sinterización reactiva.
- **Muestra 9-5%:** Alúmina con 5% vol. de mullita de sinterización reactiva con Palier.



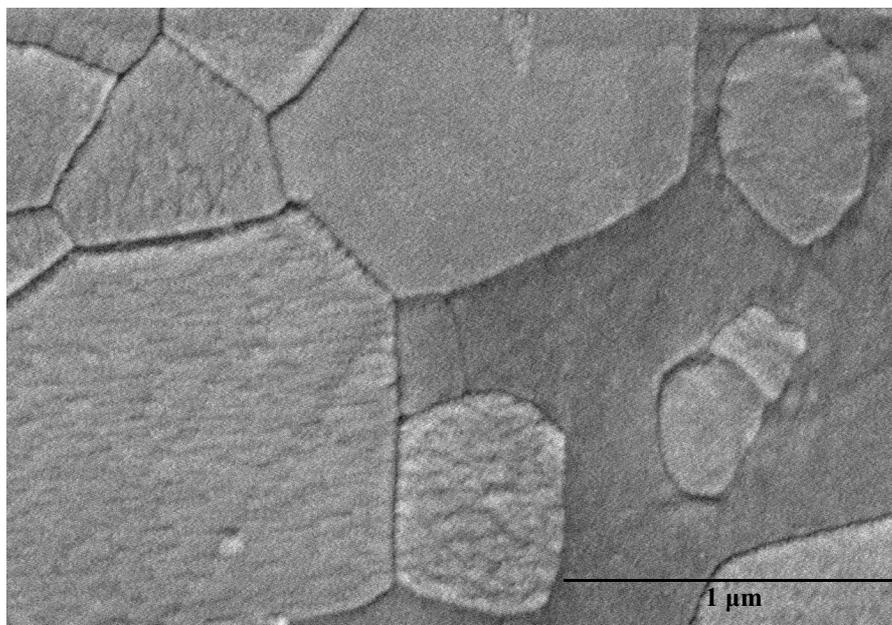


Fig. 2.4-3 Mullita de sinterización reactiva 5%

- **Muestra 9-10%:** Alúmina con 10% vol. de mullita de sinterización reactiva con Palier.

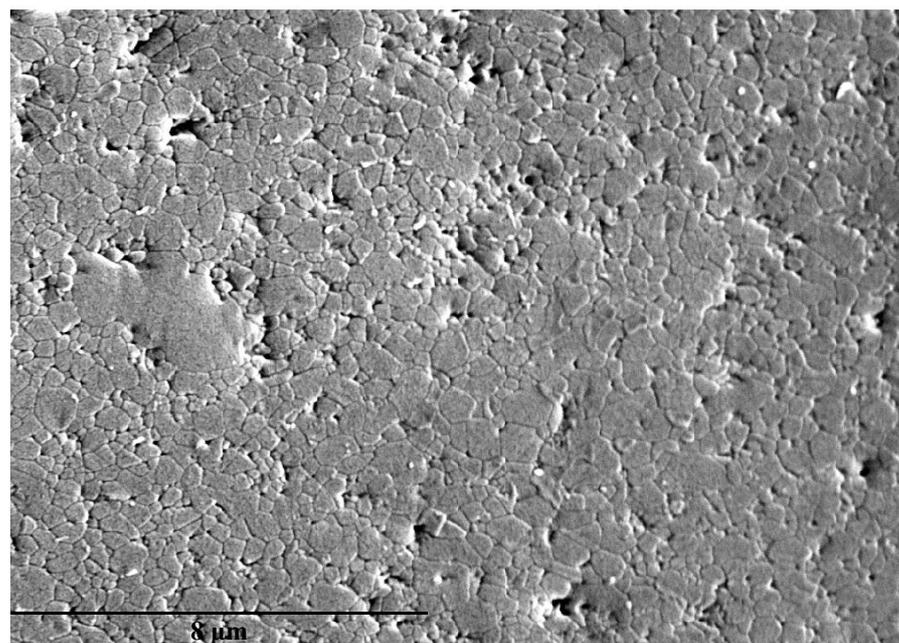
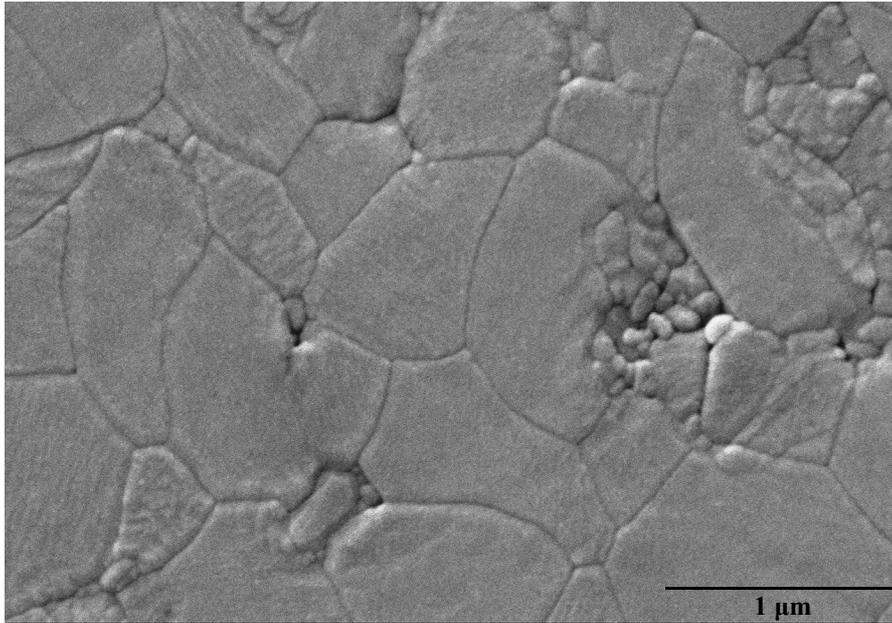


Fig. 2.4-4 Mullita de sinterización reactiva 10% (7000x aumentos) [19]

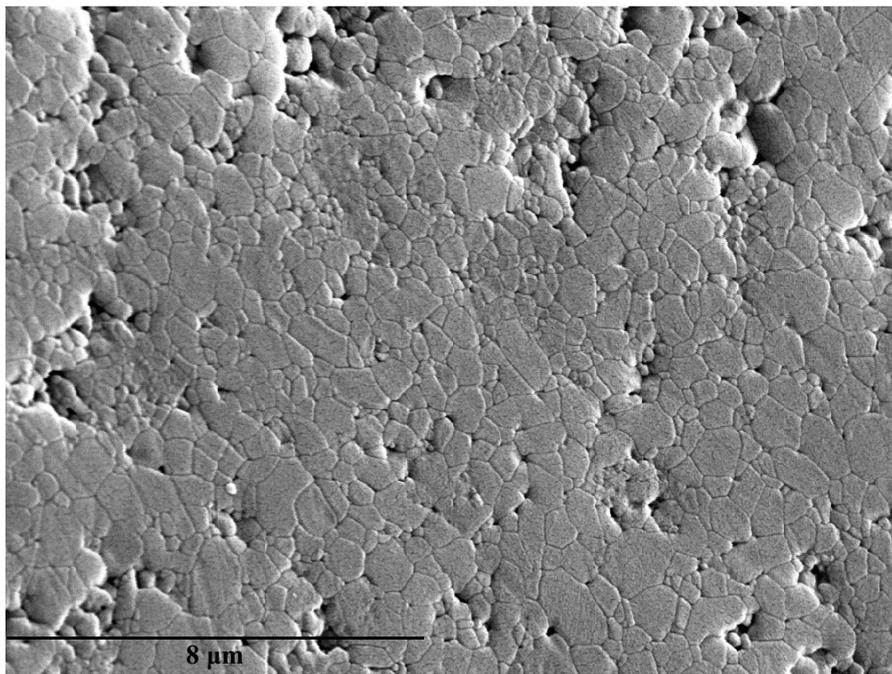


- **Muestra 10-5%:** Alúmina con 5% vol. de mullita de combustión.



**Fig. 2.4-5** Mullita de combustión 5%

- **Muestra 10-10%:** Alúmina con 10% vol. de mullita de combustión.



**Fig. 2.4-6** Mullita de combustión 10% (7000x aumentos) [19]



### 3. OBJETIVOS DEL PROYECTO:

En este proyecto se da continuidad a la investigación llevada a cabo en 2008 sobre el comportamiento bajo contacto de cerámicas micro y nano-compuestas. Uno de los objetivos de esta investigación es el de encontrar una manera de disminuir la fragilidad de ciertos materiales usando una segunda fase adicionada en la sinterización.

En el caso particular de este proyecto, se trata de examinar varias muestras de materiales de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) reforzados con segunda fase de mullita ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ), fabricados por el ICV (Instituto de la Cerámica y Vidrio de Madrid) con el ánimo de evaluar la viabilidad de su empleo bajo solicitaciones de contacto. Por lo tanto, **el objetivo de este proyecto es el de ver si los nuevos materiales, reforzados con 5% vol. de segunda fase, son menos frágiles o no que la alúmina así como evaluar su comportamiento frente al contacto.** Se tomarán como referencia los resultados obtenidos previamente para muestras con 10% vol. de segunda fase. Para medir esta fragilidad se suele hacer indentaciones a distintas cargas y estudiar la reacción de la cerámica frente a la carga aplicada, utilizando las huellas de indentación y su caracterización, así como realizar una tomografía 3D del daño. De esta manera se estudiarán las respuestas frente al daño en la superficie así como en profundidad.

En este proyecto, se proponen los siguientes objetivos específicos:

1. Estudiar la influencia del porcentaje de la segunda fase de mullita añadida en la alúmina, sobre las propiedades mecánicas del material compuesto, especialmente frente al daño por contacto.
2. Estudiar la reacción de la cerámica siguiendo un ensayo esférico de contacto.
3. Reconstruir en tres dimensiones la huella obtenida mediante la técnica de tomografía, y analizar el daño en profundidad.



4. Realizar secciones transversales para observar la naturaleza del daño sub-superficialmente.
5. Definir cuáles son los mecanismos de deformación que rigen el daño en profundidad de la cerámica.



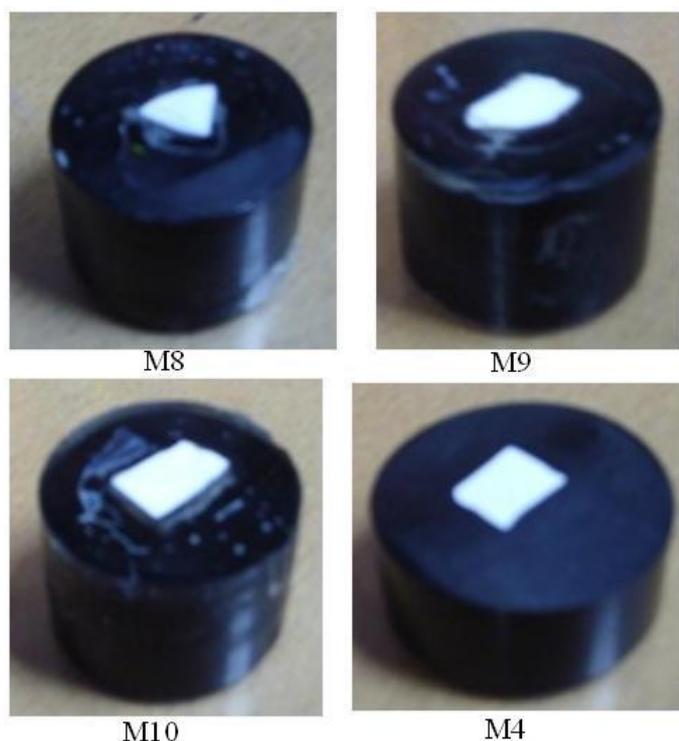
#### 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL:

En este proyecto, se han utilizado muestras de alúmina con **5% de mullita**:

- Muestra 8: Mullita de sinterización reactiva
- Muestra 9: Mullita de sinterización reactiva con Palier
- Muestra 10: Mullita de sinterización de combustión.

Adicionalmente se utilizó una muestra (muestra 4) de alúmina con 10% de mullita, especialmente para el proceso de tomografía, que tenía el mismo proceso que la muestra 9 (sinterización reactiva con Palier).

Las muestras utilizadas son muy pequeñas (no mayores que 1 cm<sup>2</sup> de lado) y de forma diferente, rectangular o redondeada, como se muestra en la figura 4.0.



**Fig. 4.0** Fotografías de las muestras utilizadas en este proyecto.  
La anchura de la bakelita es de 3 cm aproximadamente.



#### 4.1 Preparaciones previas

Las muestras se encastaron en una resina y se pegaron encima de un soporte de bakelita. La resina se compone de estireno y anhídrido ftálico, más un catalizador (peróxido de metil-etil-cetona). La idea era tener la posibilidad de remover fácilmente la muestra de la resina, que es más blanda que la bakelita negra. No obstante con este procedimiento se presenta el inconveniente que se desgasta más rápido la resina, por lo que debemos tener los 2 lados planos antes de poner la resina.

La segunda operación fue pulir las muestras hasta tener un superficie espejo, para realizar indentaciones adecuadas, así como para obtener superficies en buen estado para su posterior procesamiento en el microscopio, una vez indentadas. Una etapa muy larga ya que la alúmina es una de las cerámicas más duras, y con la resina alrededor de la muestra, hace falta pulir muy lento con fuerza mínima. Así la cerámica y la resina se desgastan al mismo tiempo. En la siguiente tabla (figura 4.1) se presentan algunas características de los papeles empleados para el pulido.

NUMERO PAPEL		
Europeo (P-grade)	Papel estándar	Diámetro medio (micrones)
60	60	250
80	80	180
100	100	150
120	120	106
150	150	90
180	180	75
220	220	63
P240	240	58.5
P280		52.2
P320	280	46.2
P360	320	40.5
P400		35
P500	360	30.2
P600	400	25.75
P800		21.8
P1000	500	18.3
P1200	600	15.3
P2400	800	6.5
P4000	1200	2.5

Fig. 4.1 Descripción de los equivalentes de papeles de pulir. [20]



El procedimiento seguido fue el siguiente:

- Las muestras se desbastaron primero con papel grueso ya que había resina residual en la superficie.
- Posteriormente se pulieron con una suspensión de diamante de 30 $\mu\text{m}$  algunas horas, luego de 6 $\mu\text{m}$  y 3 $\mu\text{m}$  durante una hora y finalmente 30min con suspensión coloidal de sílica (corresponde a 1 $\mu\text{m}$ ).

Este proceso fue demasiado agresivo para una de las muestras de mullita de sinterización reactiva 5% (Muestra 8) que, puesto que se encontraba ya muy delgada, quedando una capa de cerámica inexplotable para indentar (zona posterior porosa de la cerámica).

## **4.2 Indentación**

Para dar continuidad a lo hecho en el proyecto previo, se construyó un mapa de daño para las muestras con 5% de mullita, es decir las muestras 9 y 10.

Se escogió realizar las pruebas con indentación esférica, ya que resultaba más rápido y sencillo para obtener los primeros resultados y analizarlos, y pues además es posible observar la transición elástico-plástica [21]. Las indentaciones se hicieron en una máquina de ensayo universal INSTRON (figura 4.2). Las muestras 9 y 10 se indentaron con cargas variables: 700N, 900N, 1100N, 1300N y 1500N.





Fig. 4.2 Máquina para indentar INSTRON

Las especificaciones de las indentaciones son las siguientes:

- Punta del indentador: carburo de tungsteno, con 2,5mm de diámetro
- Pre-carga: 50N
- Carga máxima: las mencionadas anteriormente, distintas según el caso
- Velocidad de carga: 50N/s
- Velocidad de descarga: 50N/s
- Tiempo de sostenimiento a carga máxima: 20s.

Cabe decir que a pesar de los cuidados del pulido, quedan en las muestras zonas no perfectamente planas que pueden influenciar en algún grado los resultados obtenidos.

Una vez realizadas las indentaciones se pasó a analizar las huellas con el microscopio confocal que permite medir diferentes parámetros como la profundidad de penetración, necesarios para conocer el comportamiento del material frente a las aplicaciones de distintas cargas.



### **4.3 Microscopio óptico**

De cara a tomar las fotografías que son el insumo necesario para la construcción de la tomografía de huellas es necesario utilizar el microscopio óptico. El modelo de que dispone el laboratorio permite hacer aumentos hasta 500x, una magnificación suficiente para lo que se requiere. Así, el aumento más utilizado fue el de 200x, con el que la indentación ocupa casi todo el tamaño de la fotografía.

### **4.4 Microscopio confocal**

El microscopio confocal es un microscopio que emplea una técnica óptica de imagen para incrementar el contraste y/o reconstruir imágenes tridimensionales utilizando un “pinhole” espacial para eliminar la luz desenfocada o destellos de la lente en especímenes que son más gruesos que el plano focal. Esta técnica ha ido adquiriendo cada vez mayor popularidad entre las comunidades científica e industrial. [22]

El microscopio confocal incorpora dos diafragmas:

- Un diafragma de iluminación localizado tras la fuente luminosa denominado “pinhole” de excitación, cuya utilidad es eliminar la luz proveniente de planos superiores e inferiores al plano focal, aumentando con ello la claridad y resolución de la imagen.
- Un diafragma de detección, de tamaño variable situado delante del fotodetector, denominado “pinhole” de emisión.

En la siguiente figura 4.4-1 se ilustra el funcionamiento del microscopio confocal.



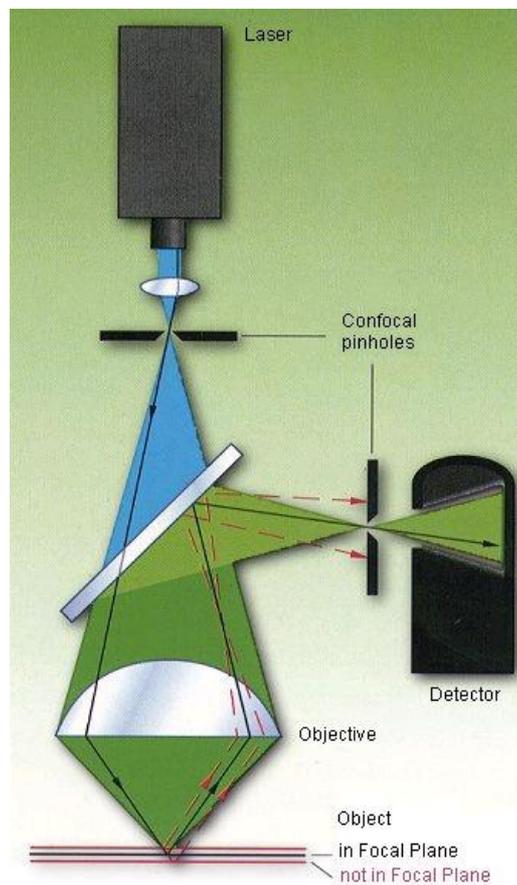


Fig. 4.4-1 Esquema de funcionamiento del microscopio confocal. [23]



Fig. 4.4-2 Fotografía del microscopio confocal utilizado.



El microscopio confocal que se encuentra en el laboratorio de fractura y fatiga (figura 4.4-2) nos permite obtener por ejemplo imágenes 3-D de las huellas de indentación realizadas. Así tenemos idea del perfil de la profundidad indentada para representar el mapa de daño de las muestras, como se presenta en la figura 4.4-3.

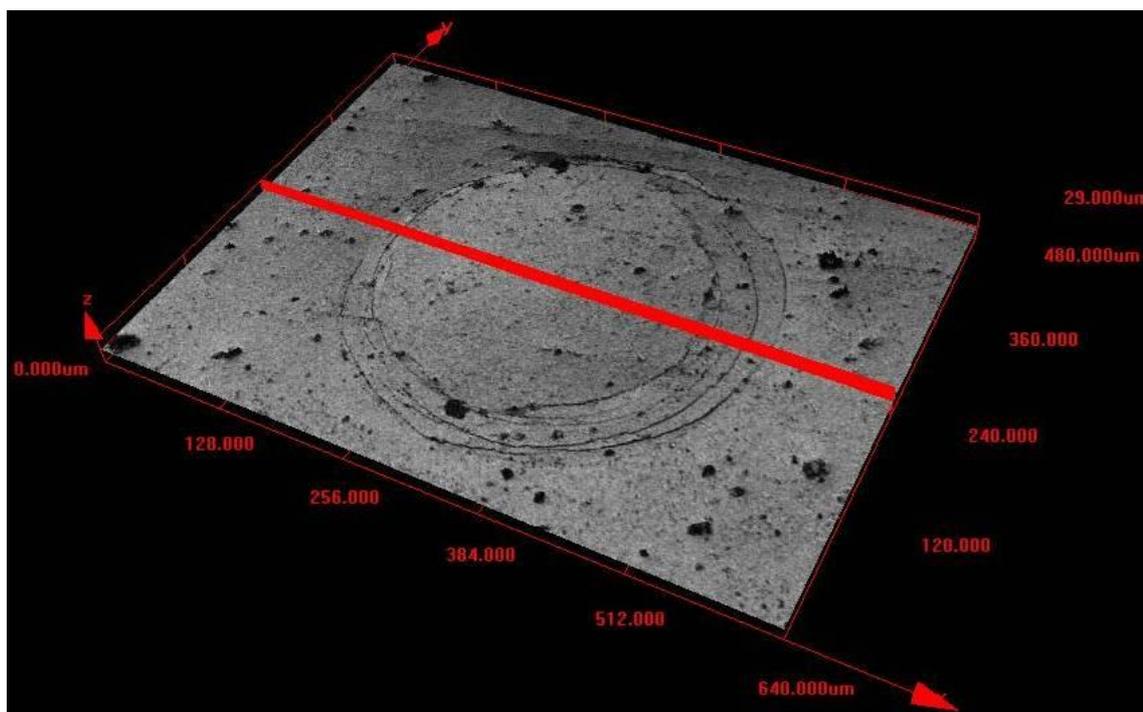


Fig. 4.4-3 Imagen de la M9 luego indentación de 1100N observada con el microscopio confocal.



## **4.5 *Proceso de tomografía***

### **4.5.1 *Tomografía***

Tomografía es la reconstrucción 3D a partir de secciones o cortes. Un aparato usado en tomografía es llamado tomógrafo, mientras que la imagen producida es un tomograma. Este método es usado ampliamente en medicina, y últimamente se está aplicando en arqueología, biología, geofísica, oceanografía, ciencia de los materiales y otras ciencias. En la mayoría de los casos se basa en un procedimiento matemático llamado reconstrucción tomográfica. Hay muchos tipos diferentes de tomografía en función del método de obtención de imágenes. [24]

En este proyecto se trata de reconstruir una imagen 3-D de una huella, a partir de la indentación esférica de la muestra. El procedimiento consiste en pulir desde la superficie indentada hasta la desaparición total de la huella, con pequeños pasos progresivos en cada uno de los cuales se toma una fotografía.

### **4.5.2 *Método elegido***

De lejos, el corte de imagen a partir de la muestra fue el paso que requirió el más tiempo. La tomografía fue realizada en una de las muestras del proyecto previo: alúmina con mullita de sinterización reactiva 10%. Es decir, parecida a la muestra 9 de este presente proyecto con mayor porcentaje mullita.

Antes de empezar, fue necesario realizar indentaciones guía, con el mismo equipo y las mismas características descritos antes. En totalidad se realizaron las siguientes indentaciones:

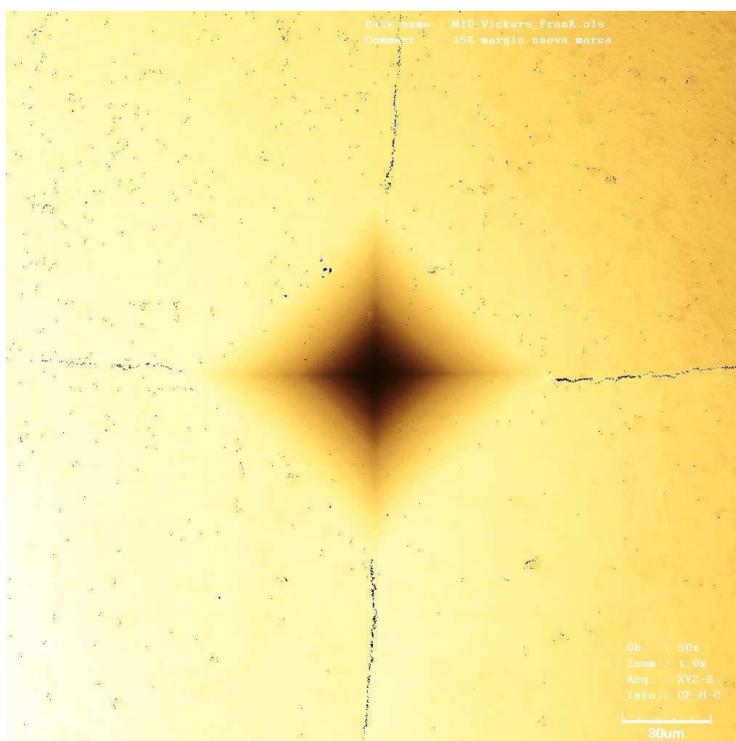


- 4 indentaciones con un **indentador esférico** de carburo de tungsteno, con 2,5mm de diámetro: 700N, 900N, 1100N y 1300N
- 3 indentaciones en diferentes esquinas con un **indentador Vickers** de carburo de tungsteno, con 2,5mm de diámetro: 100N.

Las indentaciones Vickers (figura 4.5-2) sirvieron para conocer la profundidad de pulido entre cada paso.

En efecto, el área de la huella Vickers corresponde a una profundidad según la relación:

$A = 24,5 \cdot h^2$ , con A el área de la huella y h la profundidad. [25]



**Fig. 4.5-2** Imagen de la M10 luego indentación Vickers con confocal (aumento 50X).

El hecho de hacer huellas Vickers en diferentes partes de la muestra, además de servir de guía para la medición de la profundidad, sirve para asegurarse del pulido uniforme de la misma.



Ya que fue un proceso bastante nuevo para pulir, inicialmente fue necesario optimizar la técnica para la tomografía. La primer actividad fue pulir siempre con la misma orientación de la muestra. Luego decidimos hacer unos ensayos para ver como se desgastaba la cerámica. Dado que la zona cuasi plástica que puede existir se sitúa muy cerca de la superficie, al principio la elección fue de pulir poco tiempo con polvo de diamante de  $3\mu\text{m}$ :

- Paso 1 a 8: 5min
- Paso 9 a 31: 10min.

Al observar que la progresión no era bastante rápida, fue elegido pasar sucesivamente a polvos de diamante o papeles superiores cuando se estimaba necesario:

- Paso 32 a 45: 15min con diamante  $6\mu\text{m}$
- Paso 46 a 66: 15min con diamante  $30\mu\text{m}$
- Paso 67 a 69: 5min con p1200
- Paso 70 a 126: 15min con p1200
- Paso 127 a 139: 10min con p600.

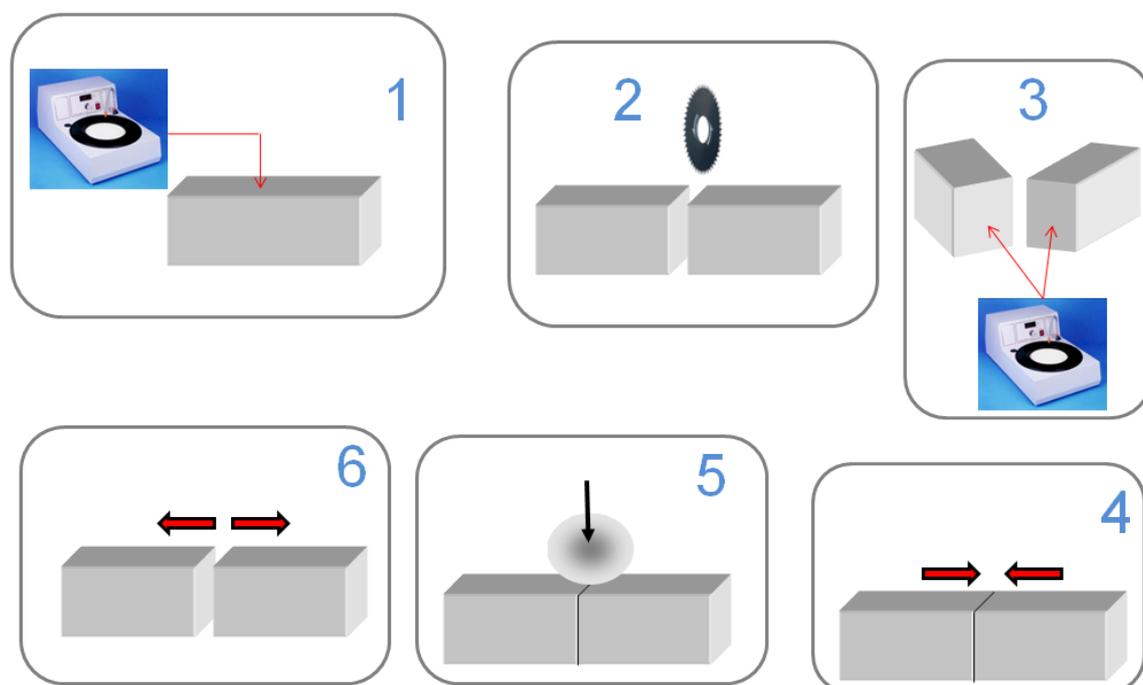
Los últimos pasos parecen un poco fuertes en comparación con los del principio, pero las grietas del final eran menos numerosas e importantes.

#### **4.6 Sección transversal**

Con el fin de estudiar los modos de daño por contacto, y en particular ver lo escondido bajo la superficie, como la zona cuasi-plástica, es recomendable hacer cortes de secciones transversales. Con este método tenemos imágenes de 2 lados de la huella producida.

La figura 4.6 da idea del procedimiento.





**Fig. 4.6** Imagen del proceso de corte de sección transversal.

- 1) Se pule perfectamente la superficie de arriba de la muestra.
- 2) Se corta la muestra en la mitad con sierra adecuada.
- 3) Se pule las 2 superficies situadas dentro de la muestra.
- 4) Se pegan estas 2 superficies para tener la misma superficie que al inicio. Cabe precisar que el pegado debe ser muy preciso en este momento, para que las 2 partes se ajusten exactamente.
- 5) Se indenta con bola esférica en este caso, justo en la zona central del corte.
- 6) Se despegan las 2 partes listas para observación al microscopio.

Este método parece sencillo pero es necesario tener muy cuidado con la preparación de la muestra.



## 5. RESULTADOS E INTERPRETACIONES:

A continuación se exponen los resultados obtenidos al analizar las huellas de indentación con el microscopio confocal, tanto en anchura como en profundidad.

El objetivo de estos análisis es el de conocer la respuesta frente al contacto de las distintas muestras y compararlas entre sí, para averiguar cuál de ellas es la que tiene un mejor comportamiento, si realmente hay una mejora evidente gracias a la aplicación de esta segunda fase, que porcentaje añadido es el mejor y cuál es el la influencia del método de síntesis de estos materiales.

### 5.1 Mapa de daño:

Como ha sido explicado antes, con el microscopio confocal se consigue obtener un perfil de la huella en cualquier dirección, como lo ilustra la figura 5.1-1

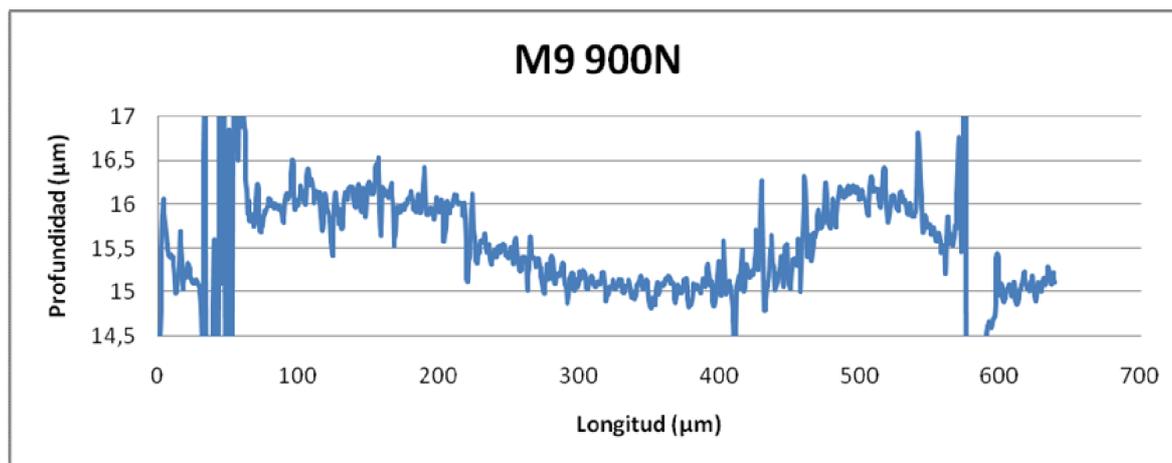


Fig. 5.1-1 Perfil de la profundidad de la huella en función de la fuerza aplicada para la M9 con 900N.

A partir de estos perfiles, podemos construir un mapa de daño, que sintetiza los resultados y ayuda para comparar las muestras.



Además, con el fin de comparar la diferencia (figuras 5.1-2 y 5.1-3) existente entre la alúmina con 5% y con 10% de mullita al indentar, se trae el mapa de daño del proyecto anterior. [19]

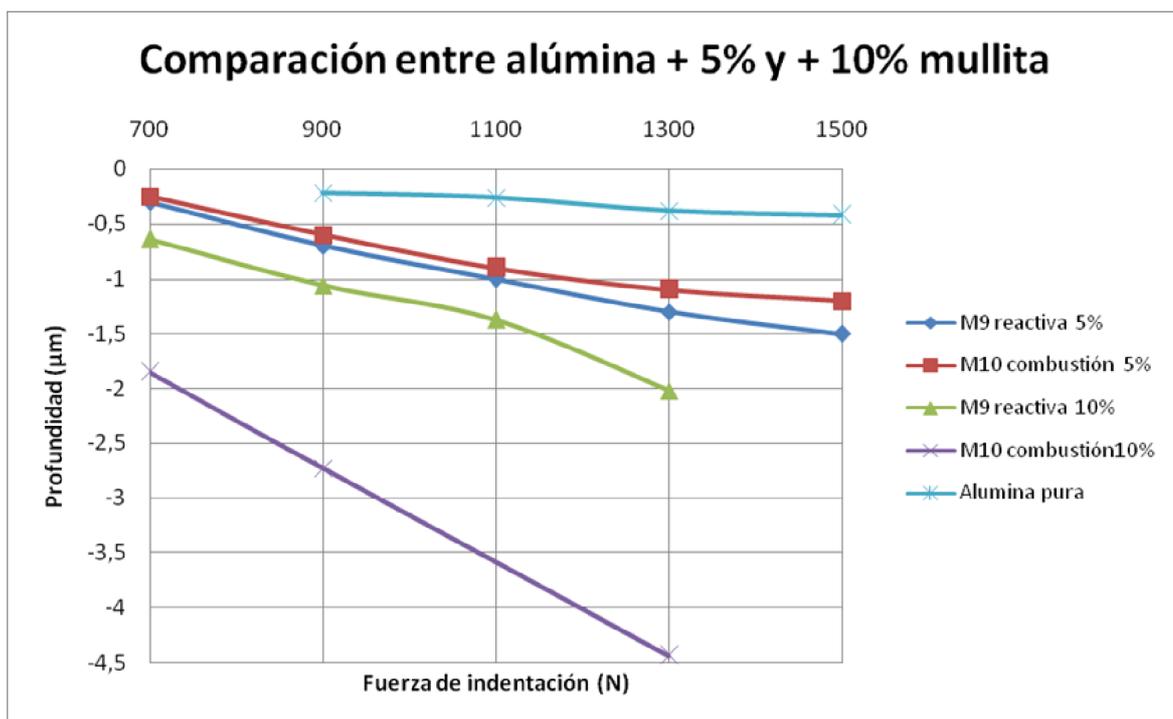


Fig. 5.1-2 Evolución de la profundidad de la huella en función de la fuerza aplicada y de la muestra.

Parece que al añadir la mullita disminuye la dureza de la cerámica. Cuanto más porcentaje se añade de mullita, cuanto más profunda la huella residual. La alúmina pura es la muestra que admite menos deformación.



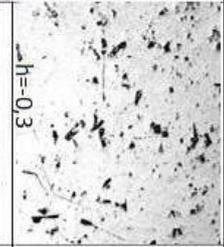
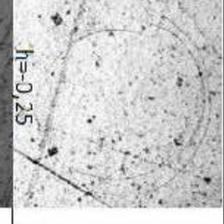
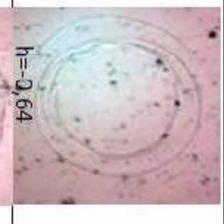
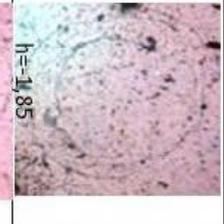
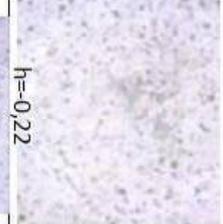
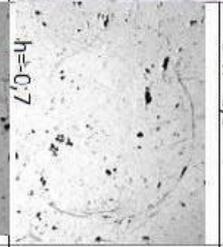
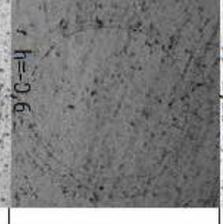
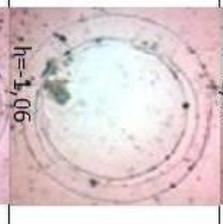
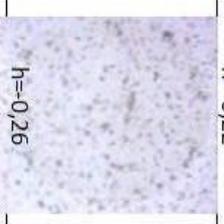
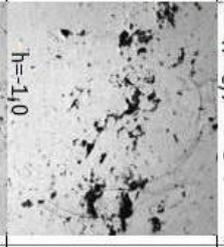
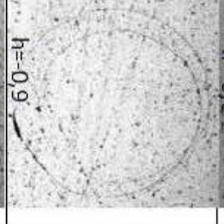
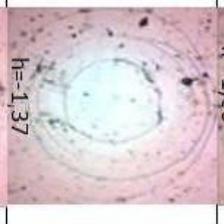
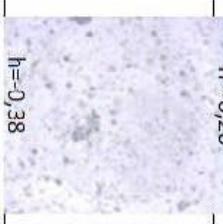
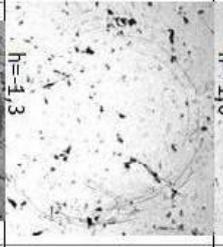
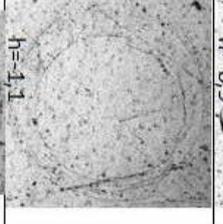
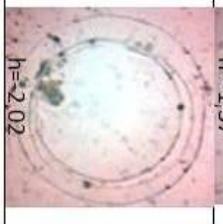
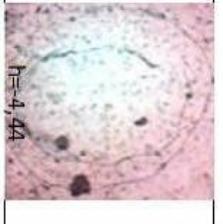
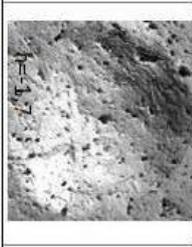
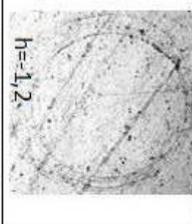
Cerámica / Fuerza	Alúmina pura	M9 react. 5%	M10 comb. 5%	M9 react. 10%	M10 comb. 10%
700N	No hay datos	 h=0,3	 h=0,25	 h=0,64	 h=1,85
900N	 h=0,22	 h=0,7	 h=0,6	 h=1,06	 h=2,73
1100N	 h=0,26	 h=1,0	 h=0,9	 h=1,37	No hay datos
1300N	 h=0,38	 h=1,3	 h=1,1	 h=2,02	 h=4,44
1500N	No hay datos	 h=1,7	 h=1,2	No hay datos	No hay datos

Fig. 5.1-3 Mapa de daño de las muestras utilizadas y de las estudiadas previamente (h=profundidad de la huella).



De este mapa de daño su puede exponer unas observaciones:

- Las muestras con 10% de mullita se hunden un poco más que las de 5% de mullita. Este fenómeno podría ser debido a la poca cohesión interna entre los granos, lo que provoca hundimientos mayores al aumentar el porcentaje de segunda fase.
- Las muestras con 5% de mullita presentan menos grietas y mejores propiedades frente al contacto que las con 10% de mullita para la misma carga aplicada.
- Además, si comparamos los 2 procesos de sinterización para 5% de mullita, observamos que la sinterización reactiva sale mejor que la sinterización por combustión, al casi no ver grietas anillos.

Lo que nos interesa es que el material pueda hundirse más que la alúmina pura, y que tampoco hagamos muchas grietas. En nuestro caso, **la muestra de sinterización con 5% de mullita se acerca mucho de lo buscado**: relativo hundimiento y pocas grietas.

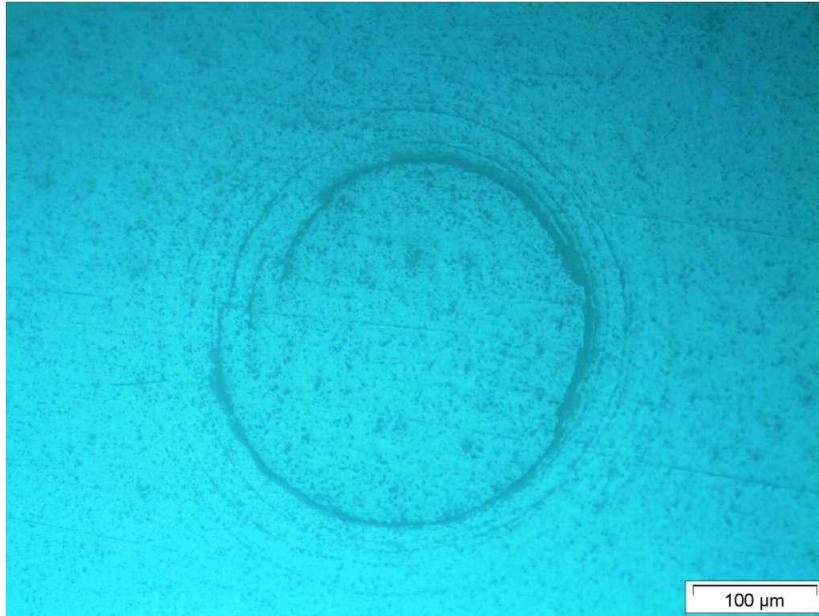
Por lo tanto, sería interesante desarrollar más el estudio sobre esta composición de cerámica, como la evaluación de la zona cuasi-plástica o la evolución de grietas en profundidad por ejemplo.

## **5.2 Tomografía**

Como visto antes, al tener 140 fotos para cada indentación, el tratamiento de imagen fue bastante dispendioso. Luego detallamos este tratamiento.

En la figura 5.2-1 se ve una de las fotos tomadas con el microscopio óptico.



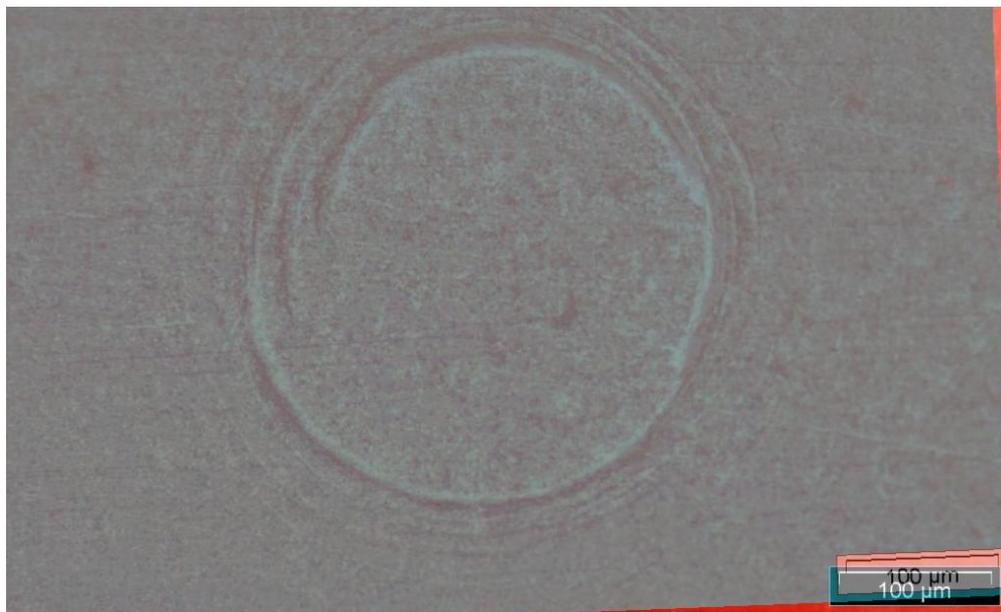


**Fig. 5.2-1** Indentación de 1300N foto n°86 (paso 85).

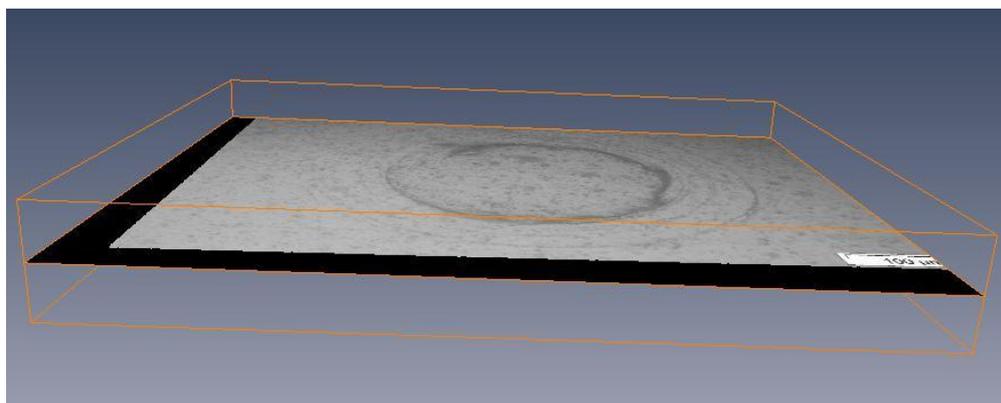
Un hecho poco práctico es que antes de utilizar el software de tratamiento de imagen, se necesita acabar todo el pulido sin poder ver entonces si la progresión es la esperada al nivel de las grietas por ejemplo. En cambio, una vez acabado el pulido y las fotos, podemos tratar directamente todos los datos sin compromiso.

Primero, superponemos todas las fotos, pero hay que desplazar las fotos y orientarlas para que se confundan perfectamente (figura 5.2-2). Se hace foto tras foto, y así tenemos ya un volumen 3-D (figura 5.2-3).





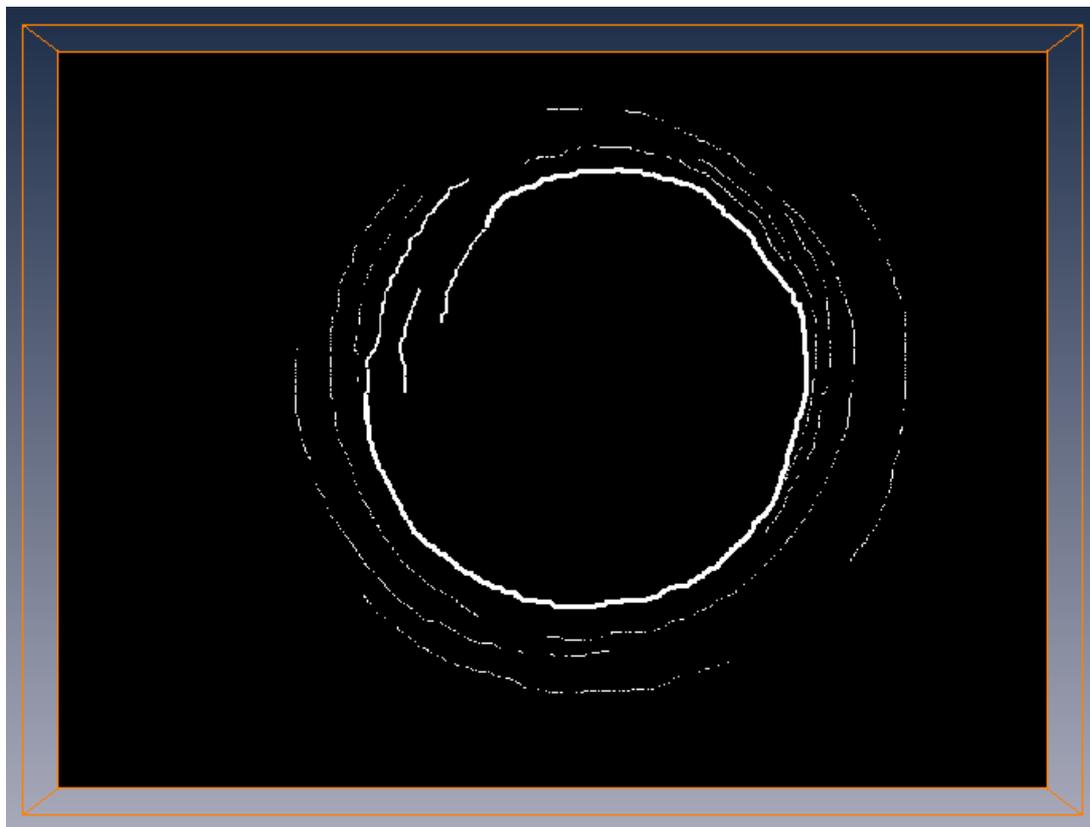
**Fig. 5.2-2** Indentación de 1300N foto n°86 y 87 tras **superposición**.



**Fig. 5.2-3** Volumen obtenido tras **alineación** de las fotos. Aquí foto n°70.

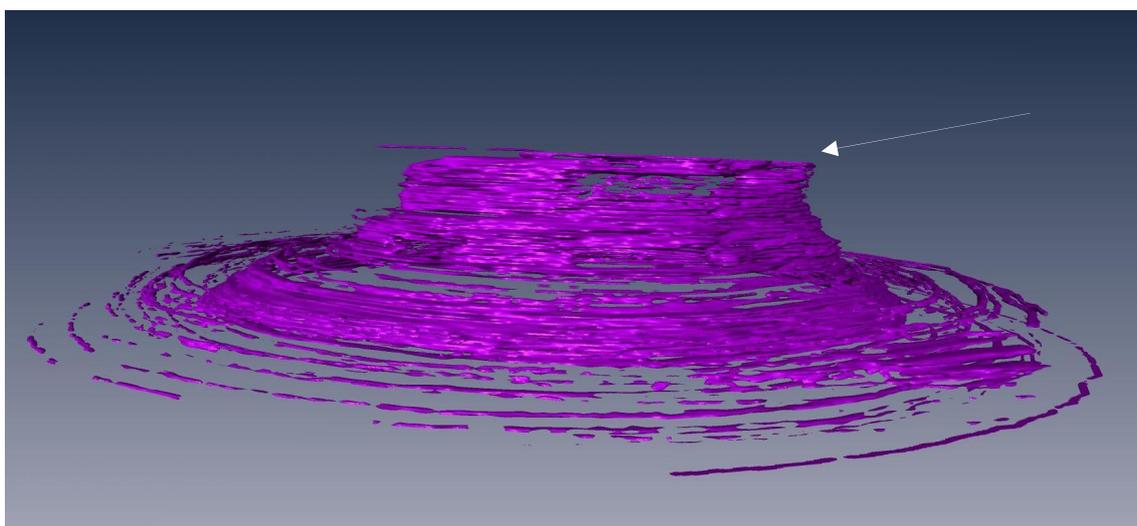
Luego, lo que toma más tiempo es la segmentación de las imágenes. Las fotos se dividen entonces en dos partes, una parte “grieta” y otra “exterior”. Para poner de relieve las grietas, se coge un pincel y se marca las grietas en color diferente (figura 5.2-4). Se puede elegir la anchura si la grieta tiene tamaño más grande. Hay que repetirlo para cada foto...





**Fig. 5.2-4** Volumen obtenido tras **segmentación** de las fotos. Aquí foto n°86.

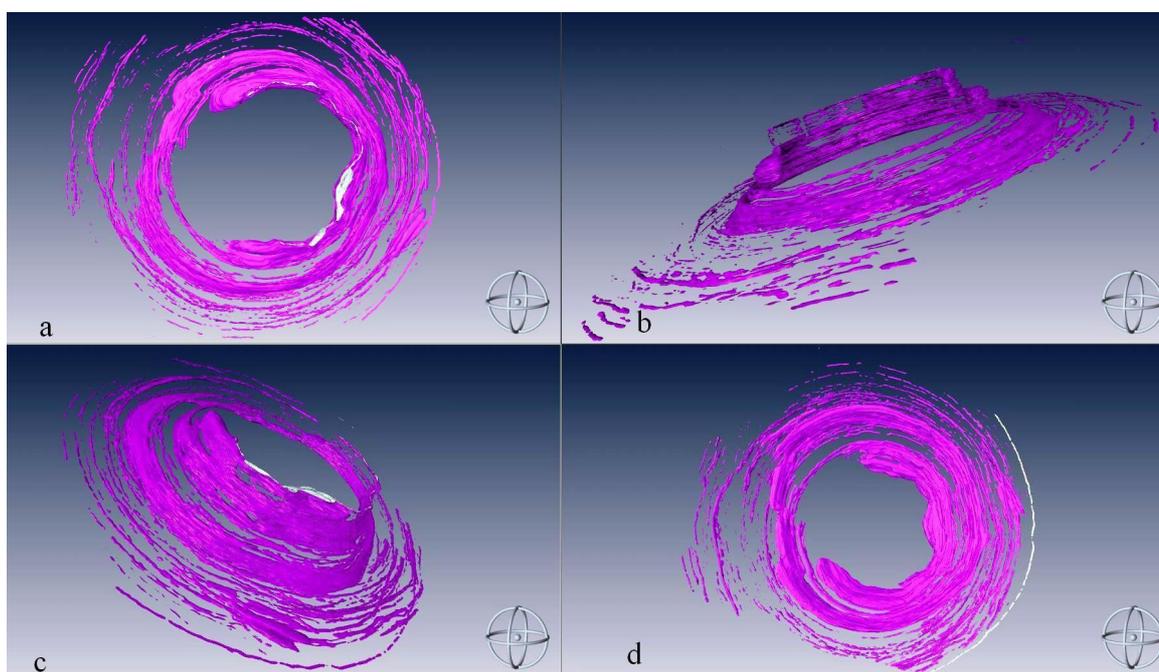
A partir de este momento, podemos extraer las grietas en 3-D y así ver las grietas como (figuras 5.2-5 y 5.2-6).



**Fig. 5.2-5** Evolución de las grietas como en profundidad. La flecha muestra el plano de superficie.



Aparecen claramente las grietas como bajo la superficie indentada. Con este método, al contrario, es muy difícil de ver si hay una zona cuasi-plástica ya que esta zona no se caracteriza por huellas claras. Entonces, en este caso, supongamos que no hay zona cuasi-plástica en el material, aunque quizá exista y en este caso está muy pequeña. Sin embargo para ello se realizó una “sección transversal” de una de las muestras donde se evidenció la presencia de esta zona.

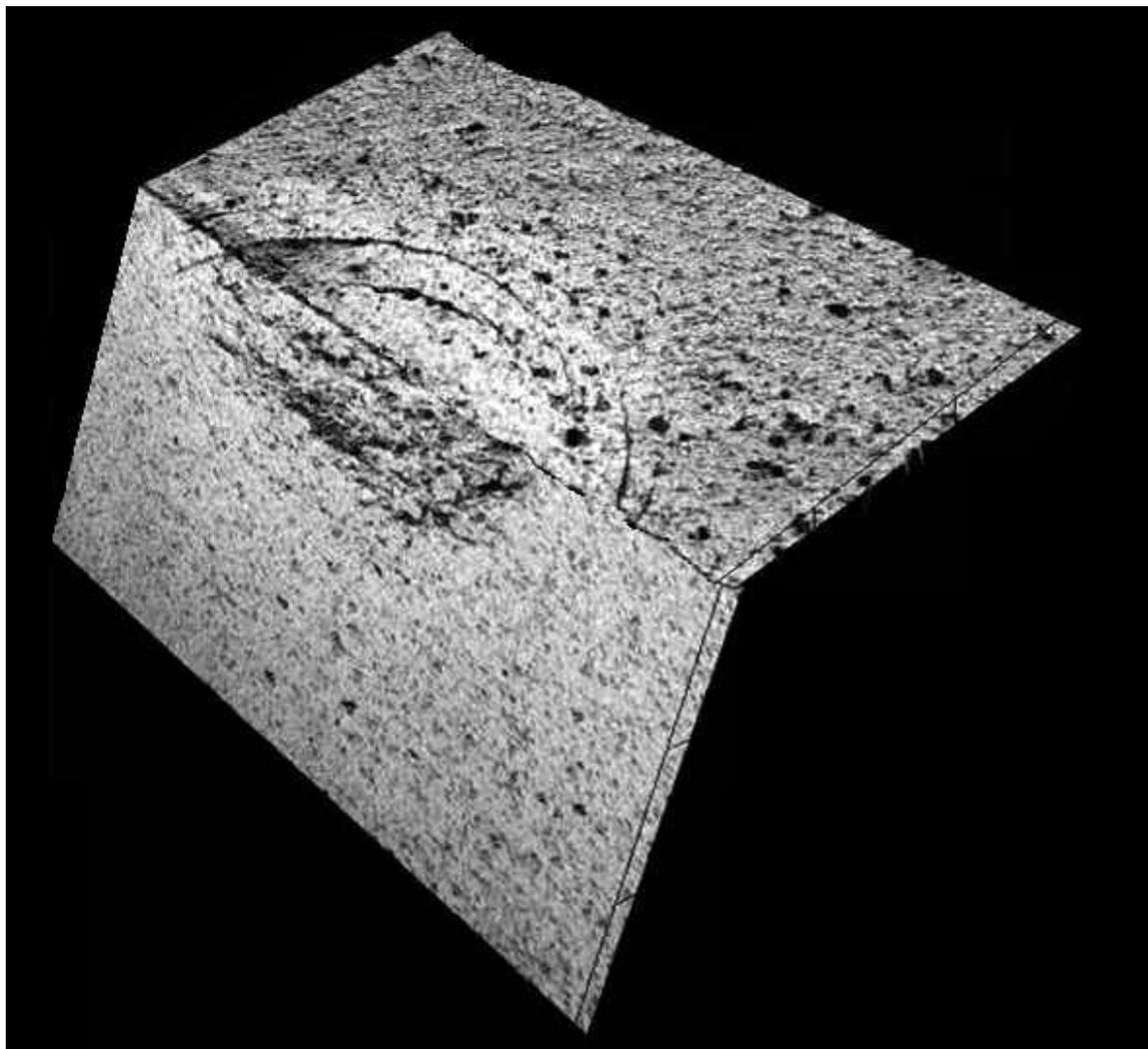


**Fig. 5.2-6** Huella 3-D bajo diferentes ángulos: a) encima; b) izquierda; c) derecha; d) debajo.



### 5.3 *Sección transversal*

Luego de la metodología descrita, se obtienen 2 imágenes con el microscopio confocal, cada cara siendo tomada separadamente. Mediante manipulación de las imágenes, las ponemos juntas en 3 dimensiones en la figura 5.3-1.



**Fig. 5.3-1** Huella 3-D siguiendo un corte transversal sobre la muestra M10 (combustión con 10% mullita).

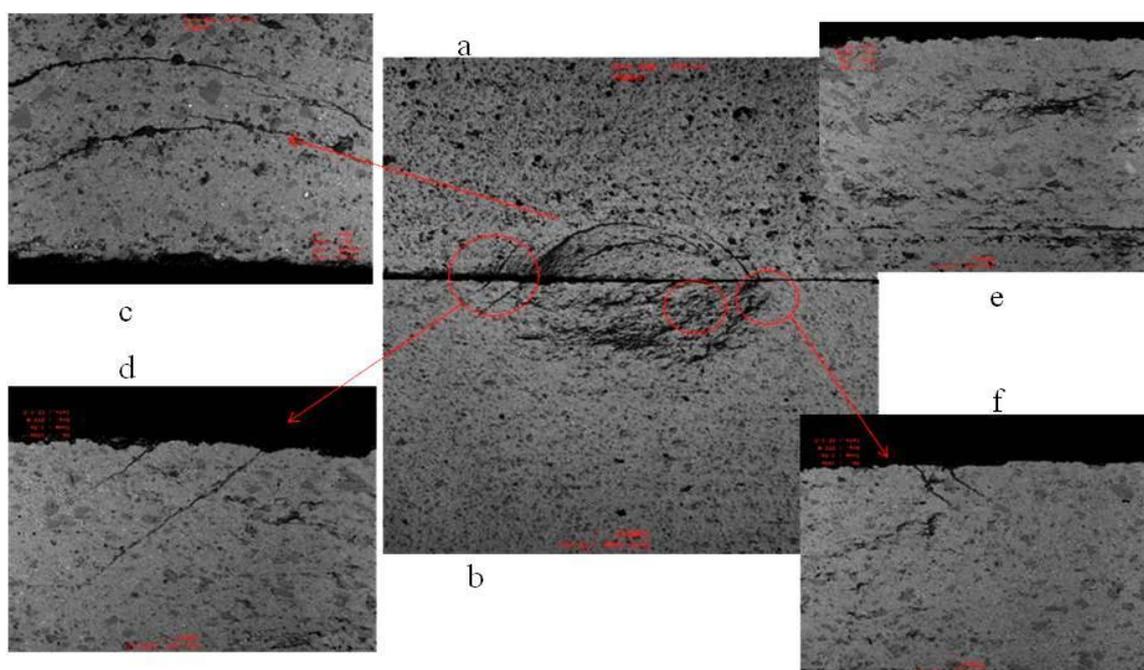
En esta imagen se ven las grietas anillo encima de la muestra, así como su propagación debajo de la superficie, como pequeñas grietas en profundidad. Puede apreciarse también,



la zona cuasi-plástica como un apilamiento de material justo debajo del indentador. Aquí, la zona cuasi-plástica es particularmente grande.

En este caso, hay una combinación de las 2 apariencias de daño por contacto explicadas anteriormente: grietas cono y zona cuasi-plástica.

A continuación se detallan más las zonas que tenemos en la huella (figura 5.3-2):



**Fig. 5.3-2** Detalle de la huella 3-D siguiendo un corte transversal sobre M10 de combustión con 10% mullita.

Las figuras 5.3-2 a) y b) corresponden a la zona indentada y la sección transversal respectivamente (figura 5.3-1). En la imagen c) se manifiestan las grietas anillo, que parecen seguir la matriz de alúmina (gris claro), y se deflexan al encontrar granos de mullita (gris oscuro). En las imágenes d) y f) aparecen 2 grietas cono en profundidad a ambos lados de la indentación formando un ángulo de aproximadamente  $45^\circ$  respecto a la superficie. Finalmente, en la imagen e) se observa el carácter de la zona cuasi-plástica.

Para concluir, cabe decir que este método es muy complementario con el proceso de tomografía, especialmente pues permite observar la naturaleza de la zona cuasi-plástica.



## 6. CONCLUSIONES:

Una vez terminados todos los ensayos y discutidos los resultados obtenidos, se ha llegado a la conclusión de que **una muestra (M9, sinterización reactiva con 5% de mullita) analizada consigue el objetivo propuesto de mejorar la resistencia al daño frágil**. Esta muestra también mejora el comportamiento observado frente a las muestras de mayor contenido de segunda fase, caracterizadas previamente.

Hay que tener cuidado con los resultados obtenidos ya que las muestras estudiadas (las de 5% y 10% de mullita) eran de tamaño pequeño, frente a la muestra de alúmina pura, aunque no debería ser un factor muy importante en los resultados. De manera general, sería bueno **obtener muestras de tamaño suficiente** para experiencias más sencillas y explotaciones correctas.

También cabe decir que al parecer, la **sinterización reactiva está más controlada** que la sinterización por combustión, dando un mejor proceso productivo y por lo tanto mejores propiedades frente al contacto. En efecto, al no controlar bien el proceso, el tamaño de los granos de mullita puede aumentar, entonces el compuesto es heterogéneo lo que influye en la respuesta mecánica de las muestras.

Por otro lado, en cuanto a **la tomografía**, la visualización 3-D de la huella obtenida es de gran calidad, aunque necesita una preparación y un tratamiento de imagen largos. Una buena idea sería **seguir el proceso con más precisión** y para eso se puede utilizar el microscopio confocal para imágenes después de cada paso. También con el microscopio confocal y un material adecuado quizás se pueda observar la zona cuasi-plástica además de la zona cono.

**El corte de la sección transversal da resultados muy buenos** al nivel de la zona cuasi-plástica, cogiendo mucho menos tiempo, pero solo pone de relieve las grietas de la muestra en 2 imágenes 2-D.



En todos los casos, al ser manuales la tomografía y el corte transversal, las zonas dependen mucho del proceso operativo, de la preparación de la muestra y por fin de la calidad del aparato utilizado para tomar imágenes.

Para proyectos fututos, sería bueno enfocar en la muestra que da buenos resultados, es decir la de 5% de mullita con sinterización reactiva, y desarrollar más la tomografía para ver las diferencias que pueden ocurrir entre varias muestras.



## 7. IMPACTO AMBIENTAL:

Cabe decir que este proyecto ha tenido un impacto ambiental muy bajo. A continuación se exponen todos los factores que explican este bajo impacto:

- Material usado: muestras de alúmina que en total no sobrepasaban los 50gr. Al no haberlas sinterizado no se puede asumir el coste ambiental de la producción. Después de su uso, las muestras han quedado en el propio laboratorio para ensayos posteriores u otros usos reciclados.
- Máquinas e instalaciones usadas: todas las instalaciones y máquinas usadas solo utilizan la electricidad para funcionar, ninguna de ellas genera ningún tipo de residuo.
- Papel para impresiones.

A pesar de todo, hubo un poco de contaminantes:

- El lubricante y la suspensión de diamante usados para el pulido de las muestras.
- La bakelita y la resina utilizadas para encastar las muestras.



## 8. COSTES DEL PROYECTO:

Los costes del proyecto han sido básicamente las horas dedicadas al mismo por parte del ingeniero, la utilización del laboratorio de fractura y fatiga del ETSEIB, la utilización de algunos equipos técnicos puntualmente, como el microscopio confocal y el equipo de SEM. El proyecto empezó a principios de septiembre 2008 y ha finalizado en febrero 2009. Las horas dedicadas al proyecto en el laboratorio han sido de 30 cada semana, con 6 diarias de media, de septiembre a diciembre. De enero a febrero la utilización del laboratorio se ha visto reducida en gran medida y en cambio el trabajo en casa se ha visto aumentado hasta las 5-6 horas diarias. Así pues, hay tres grandes bloques de gastos referidos al proyecto: los costes de las máquinas, el uso de los laboratorios y los equipos técnicos.

En primer lugar, se ha previsto la duración del proyecto en 5 meses completos más 15 días en septiembre. El sueldo de un ingeniero junior se estima en 15€/h, trabajando 6 horas al día: 120€/día.

Referente al uso del laboratorio, el uso del laboratorio de fatiga y fractura de la ETSEIB ha sido compartido con otros proyectistas, doctorandos, post-docs y técnicos de laboratorio.

Las máquinas se comparten entre las máquinas de preparación de muestras y los microscopios de observación de muestras.

Aparte de esto, no se puede olvidar el coste de las muestras estudiadas aunque en este caso, las muestras fueron recibidas del Instituto de la Cerámica y Vidrio de Madrid, de forma gratuita, así como los artículos científicos necesarios para la obtención de los conocimientos básicos (en este caso no importa el número de artículos conseguidos ya que la UPC, paga anualmente suscripción a las mayores bases de datos científicas del mundo) y finalmente material de oficina varios.



A continuación se muestran las tablas explicativas de lo explicado anteriormente (figura 7).

Concepto	Coste unitario	Cantidad	Subtotal (€)
<b>Costes de las máquinas</b>			
<b>Pulidoras</b>	10€/h	90h	900
<b>Encastradora</b>	10€/h	1h	10
<b>Máquina de ensayos INSTRON</b>	25€/h	3h	75
<b>Microscopía óptica</b>	20€/h	25h	500
<b>Microscopía confocal</b>	40€/h	8h	320
<b>Microscopía electrónica de barrido (MEB)</b>	50€/h	1h	50
<b>Durómetro Frank</b>	10€/h	5h	50
<b>Subtotal</b>			<b>1900€</b>
<b>Material de laboratorio</b>			
<b>Paños para la preparación metalográfica</b>	150 €	4 ud	600
<b>Papeles de desbaste</b>	2 €	50	100
<b>Pasta de diamante</b>	30€/l	0,5l	15
<b>Lubricante</b>	10€/l	1l	10
<b>Disolventes</b>	2€/l	3l	6
<b>Bolas indentación WC</b>	2 €	2 ud	4
<b>Material de oficina vario</b>			25
<b>Subtotal</b>			<b>760€</b>
<b>Horarios personal especializado (5 meses)</b>			
<b>Ingeniero junior</b>	15€/h	600h	9000
<b>Ingeniero senior</b>	30€/h	150h	6000
<b>Jefe de proyecto</b>	60€/h	25h	1500
<b>Técnicos de laboratorio</b>	25€/h	30h	750
<b>Subtotal</b>			<b>17250€</b>
<b>TOTAL DEL PROYECTO</b>			<b>19910€</b>

Fig.8 Evaluación de los costes del proyecto



## 9. AGRADECIMIENTOS:

Me gustaría gratificar ante todo a mi tutor Emilio Jiménez Piqué que me ha seguido y aconsejado a lo largo del proyecto, así como mi doctorando Carlos Alberto Botero que se ha dedicado en ayudarme y trabajar conmigo durante una gran parte del proyecto. Ellos me han explicado y planificado como desarrollar el proyecto.

Además, el personal técnico del departamento de fractura y fatiga de la ETSEIB ha estado siempre a mi lado para experimentar y utilizar las maquinas. Quisiera agradecer en particular a Francesc y a Jordi.

Por fin, tengo un pensamiento para Giselle que a menudo sabía también resolver los problemas encontrados con las maquinas utilizadas.



## 10. BIBLIOGRAFIA:

- [1] BRIAN .R. LAWN. *Indentation of ceramics with spheres: A Century after Hertz*. American Ceramic Society, *Journal of the American Ceramic Society*; Aug 1998; 81, 8; Wilson Applied Science & Technology Abstracts pg 1977.
- [2] The American Ceramic Society:  
[[http://ceramics.org/aboutus/about\\_ceramics/](http://ceramics.org/aboutus/about_ceramics/)].
- [3] BRIAN .R. LAWN. *Fracture of Brittle Solids*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, ed. 2, 1993.
- [4] Materials Science and Technology:  
[<http://matse1.mse.uiuc.edu/ceramics/ceramics.html>].
- [5] P. HVIZDOS, M. KASAROVÁ, J. DUSZA, MIROSLAV HNATKO, PAVOL SAJGALIK. *Mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC nanocomposites studied by instrumented indentation with spheres*. *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 3345-3350.
- [6] BRIAN R. LAWN, NITIN P. PADTURE, HONGDA CAI AND FERNANDO GUIBERTEAU. *Making Ceramics "Ductile"*. *SCIENCE*, 25 February 1994, Volume 263, pp. 1114-1116.
- [7] J.M. MEZA, C.A. CHAVES & J.M. VÉLEZ, *Técnicas de indentación: medición de propiedades mecánicas en cerámicas* (2005).



- [8] A.C. FISCHER-CRIPPS and BRIAN R. LAWN. *Indentation stress-strain curves “quasi-ductile” ceramics*. Acta Mater. Vol.44, No.2, pp. 519-527, 1996. Elsevier Science Ltd.
- [9] NITIN P. PADTURE and BRIAN R.LAWN. *Fatigue in ceramics with interconnecting weak interfaces: a study using cyclic hertzian contacts*. Acta metall. Mater. Vol. 43, No.4, pp 1609-1617, 1995.
- [10] J. WOIRGARD, C.TROMAS, J.C. GIRARD and V. AUDURIER. *Study of the Mechanical Properties of Ceramic Materials by the Nanoindentation Technique*. Journal of the European Ceramic Society 18, 1998.
- [11] F.C. ZHANG, H.H. LUO, T.S. WANG, S.G. ROBERTS, R.I. TODD. *Influence factors on wear resistance of two alumina matrix composites*, Science Direct, Elsevier (2007).
- [12] H.H. LUO, F.C. ZHANG, S.G. ROBERTS. *Wear resistance of reaction sintered alumina/mullite composites*, Materials Science and Engineering A, Elsevier (2007).
- [13] XIAOTONG WANG, NITIN P. PADTURE and HIDEHIKO TANAKA. *Contact-damage-resistant ceramic/single-wall carbon nanotubes and ceramic/graphite composites*. Dept. of Metallurgy and Materials Eng., Institute of Materials Science, University of Connecticut, Storrs, Connecticut 06269-3136, USA
- [14] SALVADOR BUENO, CARMEN BAUDÍN. *Comportamiento mecánico de materiales compuestos de alúmina – titanato de aluminio*. Anales de mecánica de la fractura, vol.20, 2003. Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC. Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid.



- [15] The A to Z of Materials:  
[<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=925>].
- [16] Scientific Electronic Library Online:  
[[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1516-14392000000400006](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392000000400006)].
- [17] Mineralogy database:  
[[http://www.webmineral.com/jpowd/JPX/jpowd.php?target\\_file=Mullite-Ge.jpx](http://www.webmineral.com/jpowd/JPX/jpowd.php?target_file=Mullite-Ge.jpx)].
- [18] F.C. ZHANG, H.H. LUO, T.S. WANG, M. ZHANG & Y.N. SUN,  
*Stress state and fracture behavior of alumina–mullite intragranular particulate composites* (2008)
- [19] DANIEL BATLLE ROSSELL. *Daño por contacto de cerámicas micro- y nanocompuestas*, Proyecto de fin de carrera ETSEIB (2008).
- [20] Metallographic Specimen Preparation Basics:  
[<http://www.metallographic.com/Basics.htm>].
- [21] E. JIMENEZ-PIQUE, Y.GAILLARD and M. ANGLADA. *Instrumented indentation of layered ceramic materials*. Material Science and Metallurgical Engineering department, Universitat Politècnica de Catalunya, Avda. Diagonal 647 (ETSEIB), 08028 – Barcelona, SPAIN.
- [22] Wikipedia:  
[[http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio\\_confocal](http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio_confocal)].
- [23] Manuel Reina, Univ. De Barcelona:  
[<http://www.ub.es/biocel/wbc/images/fluorescencia/clsm.jpg>].



- [24] Wikipedia:  
[<http://es.wikipedia.org/wiki/Tomografia>].
- [25] A.C. FISCHER-CRIPPS. *A review of analysis methods for sub-micron indentation testing*, Vacuum 58, pp 569-585 (2000).

### ***10.1 Bibliografía complementaria.***

KATSUYO THORNTON & HENNING FRIIS POULSEN. *Three-dimensional materials science: an intersection of three-dimensional reconstructions and simulations.*

D. KAMMER & P.W. VOORHEES, *Analysis of complex microstructures: serial sectioning and phase-field simulations.*

G. SPANOS, D.J. ROWENHORST, A.C. LEWIS, & A.B. GELTMACHER, *Combining serial sectioning, EBSD analysis, and image-based finite element modeling.*

