

Efecto de la temperatura en las propiedades físico – mecánicas de nanocompuestos de alúmina-ytria sinterizados por microondas

Roosevelt B. Villalobos Díaz ¹; Hernán M. Alvarado Quintana²

¹Departamento de Ciencias, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional “Santiago Antúnez de Mayolo”, Perú; rvillalobosd@hotmail.com

²Departamento de Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Trujillo, Perú; hmaq64@yahoo.es

Recibido: 04-07-2014

Aceptado: 29-10-2014

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó la influencia de la temperatura de sinterización sobre las propiedades físico-mecánicas del nanocompuesto Alúmina-Ytria (A-Y), al 3 % en peso de Ytria (Y_2O_3). La sinterización se desarrolló mediante horno microondas como una alternativa al uso del horno convencional, con la finalidad de lograr mejores resultados en vista que la alúmina presenta problemas de fragilidad. Los polvos del nanocompuesto A-Y fueron obtenidos a partir de α -Alúmina y Alcóxido de Itrio mediante un proceso coloidal. El nanocompuesto fue sinterizado en un horno microondas a: 1300 °C, 1400 °C y 1500 °C, sinterizándose también Alúmina pura a fin de comparar los resultados obtenidos. El material final se sometió a ensayos de densidad, dureza y tenacidad a la fractura K_{IC} . De los resultados obtenidos se observa que a medida que se incrementa la temperatura de sinterización, se incrementan los valores de las propiedades físico-mecánicas tanto de la Alúmina pura como del nanocompuesto y por lo tanto las propiedades mejoran. Los mayores valores de densidad, dureza y tenacidad a la fractura se obtuvieron a 1500 °C, siendo para la alúmina: 3,79 g /cm³, 26,12 GPa y 4,41 MPa.m^(0,5), y para el nanocompuesto: 3,76 g /cm³, 25,16 GPa y 3,95 MPa.m^(0,5). Los resultados de tenacidad a la fractura (K_{IC}) se compararon con los obtenidos por Alvarado (2004), quien utilizó una sinterización en horno convencional para el mismo material obteniendo para la Alúmina 3,94 MPa.m^(0,5) y para el nanocompuesto A-Y 4,56 MPa.m^(0,5) a 1600°C. Que al compararlos se tiene que el K_{IC} de la Alúmina sinterizada en microondas es mayor en 0,47 MPa.m^(0,5), mientras que el nanocompuestos es menor en 0,61 MPa.m^(0,5). Realizando un análisis de regresión lineal de los datos del K_{IC} obtenidos para el nanocompuesto sinterizado por microondas, se le estima un valor de 5,71 MPa.m^(0,5) a 1600°C, que nuevamente al compararlo con el resultado del nanocompuesto convencional resulta mayor en 1,15 MPa.m^(0,5); demostrándose mejores resultados mediante el proceso de sinterizado por microondas.

Palabras clave: Cerámicos; alúmina; nanocompuestos; sinterización en microondas.

ABSTRACT

In this paper the influence of sintering temperature on the physical-mechanical Ytria-Alumina nanocomposite (A-Y), at 3 wt% Ytria (Y_2O_3) properties were evaluated. Sintering was developed using microwaves as an alternative to using the conventional oven in order to achieve better results in view alumina presents problems of fragility. AY nanocomposite powders were obtained from α -Alumina and Yttrium Alkoxide by a colloidal process. The nanocomposite was sintered in a microwave oven at 1300 °C, 1400 °C and 1500 °C, also sintered Alumina pure to compare the results obtained. The final material was subjected to tests of density, hardness and fracture toughness KIC. From the results is seen that as the sintering temperature increases, the values of the physical and mechanical properties of both the pure alumina and nanocomposite as increase and thus improve the properties. The highest values of density, hardness and fracture toughness were obtained at 1500 °C for the alumina: 3,79 g /cm³, 4,41 GPa and 26,12 MPa.m^(0,5), and for the nanocomposite 3,76 g /cm³, 3,95 GPa and 25,16 MPa.m^(0,5). The results of fracture toughness (K_{IC}) were compared with those obtained by Alvarado (2004), who used a conventional sintering to the same material, obtained obtained for Alumina 3,94 MPa.m^(0,5) and to the nanocomposite A-Y 4,56 MPa.m^(0,5) to

1600 ° C. That the comparison is that the K_{IC} is the microwave sintered alumina is higher by 0,47 MPa.m^{0,5}, while the nanocomposite is less than 0,61 MPa.m^{0,5}. By performing a linear regression analysis of the data obtained for the nanocomposite K_{IC} microwave sintering, is considered a value of 5,71 MPa.m^{0,5} to 1600 ° C, which again results when compared to the conventional nanocomposite is higher at 1,15 MPa.m^{0,5}; demonstrating better results by microwave sintering process.

Keywords: Ceramics; Alumina; nanocomposites; microwave sintering.

I. INTRODUCCIÓN

Dentro de la categoría de los materiales cerámicos se distinguen dos grandes grupos: los cerámicos estructurales y los cerámicos funcionales.

Los cerámicos estructurales son los que sustituyen a materiales que forman parte de estructuras mecánicas o sometidas a esfuerzos de fatiga, térmicos o a ataques químicos. Son materiales inorgánicos, no metálicos y poseen una estructura compuesta de diversas sustancias cristalinas. Se clasifican en cerámicos basados en óxidos y los basados en nitruros, carburos, siliciuros y otros. Estos materiales forman parte de un área de gran dinamismo dentro del campo de los materiales avanzados, presentando propiedades destacadas, como la resistencia combinada al esfuerzo y a las altas temperaturas. Entre los cerámicos avanzados cabe destacar: la alúmina, la berilia, los carburos, los nitruros y los boruros.

La alúmina, uno de los cerámicos industriales estructurales mas usados, es un material de gran dureza, presenta una alta resistencia eléctrica, alta resistencia al calor, pudiendo soportar temperaturas de hasta 1900 °C conservando su rigidez y estabilidad dimensional. Llega a convertirse en aislante térmico a altas temperaturas, aunque presenta una gran fragilidad y una baja resistencia a los choques térmicos.

Los materiales compuestos son aquellos en los que unas sustancias, llamadas reforzantes, se incorporan en la matriz de otra sustancia para crear un material con propiedades mecánicas especiales, constituyendo una alternativa al inconveniente presentado por la fragilidad de la alúmina. En estos, la alúmina actúa como matriz y se adicionan a ella reforzantes, de tal manera que esta sinergia de cómo resultado un material con mejores propiedades mecánicas.

El YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) es uno de los reforzantes utilizados en materiales compuestos con matriz alúmina. Su buena resistencia al creep, su coeficiente de expansión térmica muy similar a la alúmina y su estabilidad química con esta, hacen de este un excelente reforzante en materiales compuestos de matriz alúmina (KELLER et al., 1990).

Estudios realizados por Matson et al. (1990), Parthasarathy et al. (1990), Hay (1990), Mah et al. (1990), Duong y Wolfenstine (1993), Parthasarathy et al. (1993), Mah et al. (1993), Mah et al. (2000) y Waku et al. (1998), sobre compuestos Alúmina/YAG con composición eutéctica y en cerámicas reforzadas con fibras de YAG, reportan una mejora en las propiedades mecánicas, manteniéndose aún el problema de la baja tenacidad y la resistencia, siendo en algunos casos, los procesos de fabricación complejos y costosos.

Niihara (1991), propone que la incorporación de dispersiones de partículas de tamaño nanométrico dentro de los granos de la matriz y en los bordes de grano, puede mejorar significativamente las propiedades mecánicas, aún a alta temperatura. En base a ello, se han realizado diversos trabajos con la finalidad de obtener compuestos policristalinos con matriz Alúmina, que incorporan al YAG como partículas de segunda fase de tamaño nanométrico.

Li y Gao (1999), Wang et al. (2001) y Wang y Gao (2001) han estudiado compuestos de Al_2O_3 /YAG policristalinos, partiendo de polvos obtenidos por el método de co-precipitación y luego sinterizándolos por prensado en caliente en atmósfera de N_2 . La resistencia a la flexión y la tenacidad a temperatura ambiente del Al_2O_3 / 5% en vol. de YAG (3,2% en peso de Y_2O_3) y del Al_2O_3 / 25% en vol. de YAG (15,8% en peso de Y_2O_3) fueron de 604 MPa y 5,0 MPa.m^{1/2} y de 611 MPa y 4,5 MPa.m^{1/2} respectivamente.

Schehl y Torrecillas (2002), han desarrollado un compuesto de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ policristalino, partiendo de polvos obtenidos por el método coloidal seguido de una sinterización convencional. La resistencia a la flexión y la tenacidad a temperatura ambiente del $\text{Al}_2\text{O}_3/ 2,8\%$ en peso de Y_2O_3 , fue de 269 MPa y $5,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

Alvarado (2004), estudió el compuesto $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ policristalino, obteniendo los polvos de partida por el método coloidal, utilizando como precursor alcóxido de Itrio. En base a una sinterización convencional, la resistencia a la flexión y la tenacidad a temperatura ambiente del $\text{Al}_2\text{O}_3/ 3,0\%$ en peso de Y_2O_3 fue de 511 MPa y $4,56 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

El procesamiento cerámico es un sistema relacionado en el que todas las etapas del proceso tienen un efecto particular sobre las propiedades del producto final. La modificación de una determinada propiedad se da con el cambio en la estructura del material, que a su vez depende de cómo éste es procesado. Para obtener la microestructura deseada es necesario poner énfasis en la síntesis y el procesamiento del material.

En materiales policristalinos de acuerdo a la relación de Hall-Petch (Hall, 1954), si el tamaño de grano es más fino, la resistencia y la dureza del material se incrementarán. Esto conduce a buscar afinar el tamaño de grano de la matriz y el tamaño de las partículas de segunda fase para reforzar el borde de grano de la matriz a través de la creación de tensiones internas locales, mejorando así las propiedades del material.

Son muchas las variables que influyen en el procesamiento para obtener el compuesto alúmina-YAG. La influencia del material de partida, las concentraciones de ytria, las condiciones de calcinación, el tipo de sinterización y los diversos parámetros que influyen en el proceso de sinterización. Determinan pues la micro-estructura final del material y por ende sus propiedades. Lo que se busca es controlar el tamaño, la distribución y la morfología de los granos tanto de la matriz como de las partículas de segunda fase.

En lo que se refiere a la etapa de sinterización el estudio realizado por Alvarado (2004) indica que para obtener nanocompuestos en base a alúmina se debe buscar velocidades de calentamiento altas, temperaturas de sinterización bajas y tiempos de sinterización cortos, para suprimir el crecimiento de grano tanto de la matriz como de las partículas de segunda fase.

Para sinterizar materiales cerámicos, aparte de la sinterización convencional, existen otras técnicas como el SPS (“Spark Plasma Sintering”) y el MWS (sinterización en microondas).

Las microondas son radiaciones electromagnéticas que comprenden longitudes de onda entre 300 Mhz y 300 Ghz. Para aplicaciones industriales y científicas frecuencias de 2,45 Ghz son comúnmente usadas. Si bien esto se conoce hace más de 50 años, su uso en el procesamiento de cerámicos es relativamente nuevo, ganando mucha atención en la última década, especialmente en la sinterización de cerámicos, en virtud a una serie de ventajas frente a los métodos convencionales de calentamiento. La sinterización de materiales cerámicos permite un rápido calentamiento, mejora en la densificación disminuyendo la energía de activación de la sinterización e inhibiendo el crecimiento de grano (Tinga, 1988; Metaxas y Binner, 1990).

Con la finalidad de obtener un calentamiento rápido, de baja temperatura de sinterización y bajo costo de procesamiento, procesos asistidos por microondas son de mucho interés en la sinterización de diversos materiales cerámicos (Clark et al., 2006; Rybakov et al., 2013; Oghbaei y Mirzaee, 2010). Mejores comportamientos de densificación a menudo son reportados en procesos por microondas (Wang et al., 2006; Brosnan et al., 2003).

Gracias al acoplamiento entre el campo electromagnético y el material, la sinterización por microondas ofrece la posibilidad de calentar volumétricamente las muestras. De esta manera, la energía del horno de microondas se absorbe dentro del material, lo que lleva a una mayor eficiencia térmica.

Son muchos los estudios realizados referidos a la sinterización por microondas de la alúmina. Algunos de los aspectos considerados son: densificación, evolución térmica, nanocompuestos, alúmina nanométrica, alúmina transparente, efecto de la reactividad de polvos, cinética de la densificación (Zymelka et al., 2013; Meneses y Kiminami, 2008; Liu et al., 2012; Cheng et al., 2002; Fang et al., 2004 ; Zuo et al., 2003).

Por lo expuesto anteriormente, siendo la alúmina un material cerámico de amplio uso, en el presente estudio se determinó la influencia de la temperatura de sinterización por microondas sobre la densidad, dureza, tenacidad a la fractura de nanocompuestos Alúmina-Ytria, como una alternativa al uso del horno convencional, con la finalidad de lograr mejores valores en sus propiedades.

II. MATERIAL Y MÉTODOS

2.1 Objeto de estudio

El objeto de estudio del presente trabajo fue el nanocompuesto Alúmina-Ytria (A-Y) al 3% en peso de Ytria (Y_2O_3). Este nanocompuesto, con la misma concentración de Ytria, fue utilizado por Alvarado (2004), permitiendo comparar, a partir de los resultados obtenidos, el proceso realizado por microondas y el proceso en horno convencional.

El nanocompuesto se preparó a partir de α -alúmina como matriz y alcóxido de itrio que fue el que generó las nanopartículas de Ytria.

La incorporación de las nanopartículas de Ytria a la matriz alúmina, permitieron mejorar las propiedades de densidad, dureza y tenacidad a la fractura del material (Niihara, 1991). Considerando además un medio de calentamiento rápido, como el de microondas, los procesos de densificación se hacen mejores, obteniéndose tamaños de grano menores, que es lo que permite mejorar las propiedades del nanocompuesto (Tinga, 1988).

Las probetas del nanocompuesto se prepararon con las dimensiones de: 12,5 mm de diámetro y 2 mm de espesor, todas ellas prensadas uniaxialmente con 9 toneladas de carga (fig. 2.1).

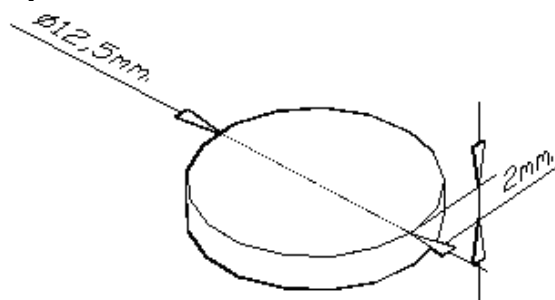


Figura 2.1 Dimensiones de la probeta a ensayar.

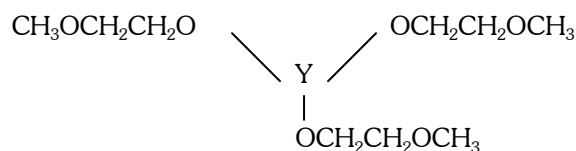
Como matriz se utilizó polvo de α -alúmina HPA-0.5 Condea (Alemania) al 99.99 % en peso de pureza, con las propiedades físicas que se mencionan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Propiedades físicas de la α -alúmina.

Estructura cristalina	Alfa
Forma del polvo	Molido
Área superficial, m^2/g	10
Densidad bulk suelta, g/l	1100
Densidad en verde, g/cm^3	2,19
Densidad cocida, g/cm^3	3,94
Contracción lineal, %	18
D_{50} , μm	0,48

Como precursor de las partículas de segunda fase se utilizó alcóxido de Ytrio denominado AKY927 de ABCR (Alemania) con las siguientes características:

- Nombre químico: Yttrium methoxyethoxide
- Concentración: 11-18% en peso.
- Diluido en Methoxyethanol.
- Fórmula química global: $C_9H_{21}O_6Y$
- Peso molecular: 314,17
- Fórmula química desarrollada:



2.2 Variables.

Variable independiente: Temperatura de sinterización

Variables dependientes: Propiedades físico-mecánicas

- Densidad
- Dureza
- Tenacidad a la fractura: K_{IC}

Se consideró 3 niveles para la temperatura como variable independiente: 1300°C, 1400°C y 1500°C. Por cada nivel de temperatura se hicieron las mediciones de los valores de las variables dependientes: Densidad, Dureza y Tenacidad a la fractura (K_{IC}), véase la Tabla 2.2. Este diseño fue realizado tanto para la alúmina pura como para el nanocompuesto A-Y.

Tabla 2.2. Niveles de las variables de estudio.

Variable independiente(T)	Variables dependientes		
	Densidad	Dureza	Tenacidad (KIC)
T1=1300 °C	D1	H1	KIC1
T2=1400°C	D2	H2	KIC2
T3=1500°C	D3	H3	KIC3

Este rango de temperatura corresponde al utilizado por Alvarado (2004), permitiendo la comparación de los resultados entre los dos métodos de sinterización: por microondas y por horno convencional.

2.3 Equipos e instrumentos utilizados

- Balanza Analítica KERN ACS 220-4 (220 g, d= 0,1 mg): para pesado de las muestras
- Estufa de secado eléctrica DIGIHEAT – H.W.KESSEL (temperatura regulable entre 30 °C y 300 °C): para desecado de las muestras.
- Durómetro INDENTEC (norma del calibrador IN4529N – 453.1 Hv.10 +/- 1.0): para determinación de dureza y tenacidad a la fractura.
- Horno eléctrico : para el proceso de calcinación.
- Calentador - agitador magnético THERMO SCIENTIFIC CIMAREX: para el proceso coloidal y la homogenización de muestras.
- Horno microondas SAMSUNG AM610W, 1000 w, 2,5 GHz: para el proceso de sinterización.
- Termocupla tipo S (T máxima 1700 °C): para medir la temperatura de sinterización

- Pirómetro digital indicador de temperatura REX – C700.
- Prensa hidráulica SHOP PRESS (10 TN): para conformado de probetas.

2.4 Métodos y Técnicas

2.3.1 Preparación del nanocompuesto Alúmina–Ytria (A–Y)

Para preparar el nanocompuesto, los materiales de partida fueron sometidos a un procesamiento coloidal según Schehl y Torrecillas (2002), que consistió en lo siguiente: se preparó una dispersión 1:1 de polvo de α -alúmina en etanol absoluto en un calentador-agitador magnético para homogenizar y liberar de aglomerados. Continuando con la agitación al llegar a la temperatura de 30°C se dosificó lentamente la solución del precursor de Ytria en etanol, calculado al 3% como porcentaje de Ytria (Y_2O_3), minimizando el contacto con el aire. A continuación, se aumentó la temperatura hasta 70°C para eliminar los alcoholes disolventes. La agitación continuó hasta obtener una pasta viscosa en la que la mayor parte de los alcoholes se evaporó.

Seguidamente dicha pasta se secó a 110°C en la estufa de secado durante 24 horas, con la finalidad de evaporar el alcohol residual. Subsecuentemente, el producto seco se desaglomeró utilizando un mortero cerámico y un tamiz de 150 μm . El polvo obtenido se puso en el horno de resistencia para calcinarlo a una temperatura de 700°C por un tiempo de 30 minutos, a fin de eliminar los residuos orgánicos y permitir la formación de Ytria.

A continuación, el polvo calcinado se homogenizó en un calentador agitador durante 24 horas al 30% de sólidos en 2-propanol. Al finalizar la homogenización se obtuvo una pasta viscosa, la que se secó en la estufa a 110 °C. Posteriormente se desaglomeró con un mortero cerámico y luego se tamizó por debajo de 63 μm .

El polvo cerámico obtenido en el paso anterior se prensó uniaxialmente en una matriz metálica para obtener las probetas requeridas con las dimensiones especificadas (ver figura 2.1), con un peso de 1,0 gramos por probeta, aplicándose una carga aproximada de 9 Toneladas. De esta forma se obtuvo un compacto en verde al que posteriormente se le aplicó el tratamiento térmico de sinterización en un horno microondas.

2.3.2 Sinterización del nanocompuesto Alúmina–Ytria (A–Y)

La sinterización del compacto en verde del nanocompuesto obtenido en el proceso anterior se llevó a cabo en un horno microondas de 2,5 Ghz, siendo acondicionado con un pirómetro universal, una termocupla tipo “S”, una caja de fibra de Alúmina como aislante térmico y 02 susceptores de carburo de silicio, tal como se muestra en la figura 2.2.

La sinterización de las probetas se realizó considerando 3 valores de temperatura: 1300 °C, 1400 °C y 1500 °C, las cuales fueron medidas con una termocupla tipo “S”, cuya temperatura máxima de trabajo es de 1700°C y controlados por un pirómetro (programado para dicha termocupla). El procedimiento consistió en sinterizar por cada valor de temperatura, 9 probetas tanto de alúmina como del nanocompuesto alúmina-Ytria con la finalidad de realizar 3 mediciones de cada una de las variables dependientes (densidad, dureza y tenacidad a la fractura). El horno microondas fue trabajado a su máxima potencia. En este proceso se empleó un sistema de enfriamiento que consistió en un ventilador, el cual fue dirigido hacia la parte eléctrica del horno microondas con la finalidad de evitar un sobrecalentamiento. Luego de alcanzar la temperatura requerida se apagó inmediatamente el horno, dejándose enfriar la muestra dentro de él.

Para determinar la densidad global del nanocompuesto se empleó la norma ASTM C373-88, conocida como método de Arquímedes. El método consistió en secar las probetas sinterizadas en una estufa a 110°C durante un tiempo aproximado de 20 minutos. Luego se las colocó en un desecador de sulfato de cobre por un tiempo de 20 minutos, seguidamente se pesó la masa seca en la balanza analítica. A continuación se colocó la probeta en un recipiente con agua destilada y se hirvió por 5 horas con el fin de que los poros se impregnen de agua, se empleó una canastilla metálica donde se colocaron las probetas a fin de evitar el contacto con el recipiente. Una vez cumplido el tiempo establecido, se dejó enfriar en agua durante 24 horas. Luego se pesó la muestra

estando suspendida en agua. Finalmente, se secó la muestra ligeramente con un paño de algodón humedecido con la finalidad de remover toda el agua en exceso de la superficie de la muestra y determinar la masa de la muestra saturada en agua.

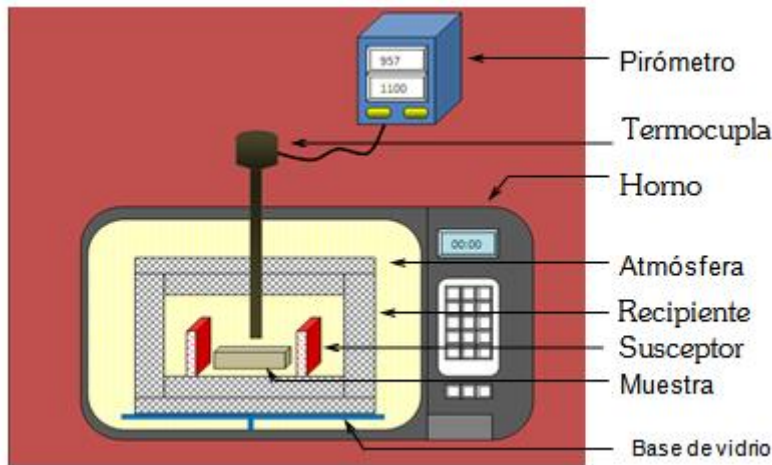


Figura 2.2 Esquema del horno microondas utilizado.

2.3.3 Determinación de la densidad del nanocompuesto sinterizado

Para determinar la densidad se empleó la siguiente ecuación:

$$\rho_b = \frac{W_d}{(W_s - W_{ss}) / \rho_{H_2O}}$$

Donde:

ρ_b = densidad global (g/cm³)

W_d = masa seca (g)

W_s = masa saturada (g)

W_{ss} = masa sumergida (g)

ρ_{H_2O} = 1 g/cm³

2.3.4 Determinación de la Dureza y Tenacidad a la Fractura (K_{IC}) del nanocompuesto sinterizado

El tipo de dureza determinado fue la VICKERS (Hv) la cual se hizo según la norma ASTM E 9282: 03 y la tenacidad a la fractura (K_{IC}) se determinó según el Método de Indentación IF (Meza y Chaves, 2003).

Para medir la dureza y tenacidad a la fractura (K_{IC}) de las probetas sinterizadas a diferentes temperaturas primero se procedió a encapsular las probetas empleando resina, luego se verificó que las probetas no se encuentren húmedas ni con ralladuras, para esto se desbastó la superficie de las probetas utilizando papeles abrasivos 120, 220, 600, 1200 y 2000. Seguidamente se midió la dureza y la tenacidad a la fractura, utilizando el durómetro INDENTEC, seleccionándose una carga de 20 Kg-f y un tiempo de indentación de 10 segundos. La probeta fue colocada adecuadamente sobre la plataforma del equipo y se procedió a la indentación. Una vez indentada la probeta se midió las diagonales y la longitud de las grietas causadas por el indentador con ayuda del ocular micrométrico.

La dureza Vickers se calculó usando la siguiente ecuación:

$$H_v = 1,8544 \cdot \frac{P}{D^2}$$

Donde:

P : carga aplicada (N)

D : longitud promedio de las diagonales de indentación (m)

La Tenacidad a la Fractura se calculó usando la siguiente ecuación:

$$K_{IC} = 0,0752 \frac{P}{C^{1,5}}$$

Donde:

P : carga aplicada (N)

C : promedio de longitud de grietas (m)

III. RESULTADOS

3.1 Densidades

En la figura 3.1 se muestra los valores de densidad en función de la temperatura, tanto para la alúmina como para el nanocompuesto alúmina-Ytria, de las probetas sinterizadas a 1300 °C, 1400 °C y 1500 °C. Se observa un incremento de la densidad a medida que se incrementa la temperatura tanto para la alúmina como para el nanocompuesto.

Según los valores obtenidos, se puede observar que, para el caso de la alúmina, de 1300 °C a 1400 °C se da un incremento de 0,69 g/cm³ en la densidad, pero de 1400°C a 1500 °C la densidad prácticamente es constante, solo se incrementó en 0,01 g/cm³. En el caso del nanocompuesto A-Y el incremento de la densidad de 1300°C a 1400°C fue de 0,67 g/cm³, y de 1400°C a 1500°C fue de 0,63 g/cm³. Para temperaturas menores a 1500 °C, la densidad de la alúmina es mayor que la del nanocompuesto A-Y. Hacia los 1500 °C, tanto la alúmina como el nanocompuesto A-Y tienen prácticamente la misma densidad. Se prevé que a temperaturas mayores, según esta tendencia, el nanocompuesto A-Y debe superar en densidad a la alúmina.

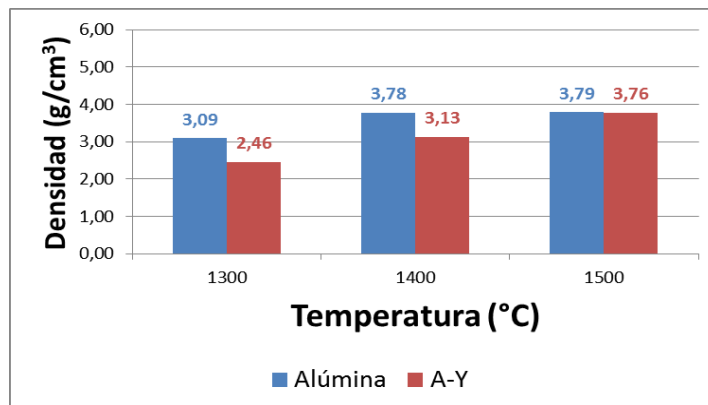


Fig. 3.1 Densidades de la alúmina y del nanocompuesto A-Y en función de la temperatura

3.2 Dureza

En la figura 3.2 se muestra la variación de la Dureza Vickers en función de la temperatura, tanto para la alúmina pura como para el nanocompuesto A-Y, sinterizados a 1300 °C, 1400 °C y 1500 °C. Se observa un incremento de la dureza con la temperatura tanto para la alúmina pura como para el nanocompuesto A-Y. Para el caso de la alúmina el incremento de la dureza de 1300 °C a 1400°C fue de 9,13 GPa y se incrementó en 8,78 GPa de 1400°C a 1500°C. Para el caso del nanocompuesto el incremento en la dureza de 1300 °C a 1400°C fue de 10,02 GPa y se incrementó en 13,91 GPa de 1400°C a 1500°C. En todo el rango de temperatura trabajado se tienen valores de dureza mayores para la alúmina que para el nanocompuesto A-Y, aunque a 1500 °C el nanocompuesto prácticamente iguala en dureza a la alúmina.

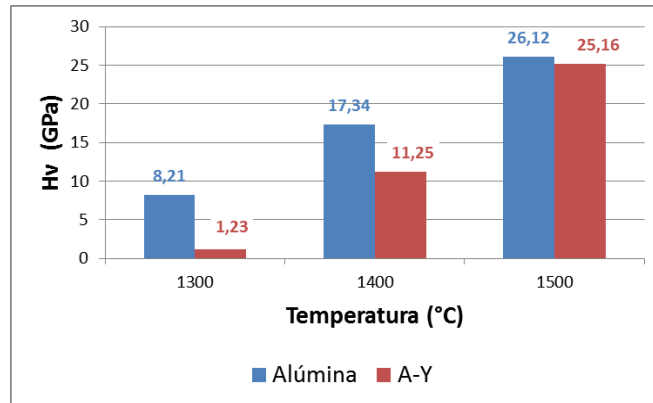


Fig. 3.2 Dureza de la alúmina y del nanocompuesto A-Y en función de la temperatura.

Se observa un valor muy bajo de dureza a 1300 °C para el nanocompuesto siendo muy inferior con respecto a la alúmina pura a dicha temperatura.

Por otro lado si bien la alúmina tiene valores más altos en todo el rango de temperaturas se observa que con el incremento de temperatura se acorta esa diferencia y a los 1500 °C el nanocompuesto prácticamente iguala en valor de dureza a la alúmina.

3.3 Tenacidad a la Fractura (K_{IC})

La figura 3.3 muestra la variación de la tenacidad a la fractura (K_{IC}) de las probetas sinterizadas a 1300 °C, 1400 °C y 1500 °C tanto para la alúmina como para el nanocompuesto A-Y. Se observa que conforme aumenta la temperatura de sinterización se incrementa la tenacidad a la fractura (K_{IC}), tanto para la alúmina como para el compuesto A-Y. Para la alúmina el incremento del K_{IC} de 1300 °C a 1400°C fue de 0,39 MPa.m^{0,5} y de 1,29 MPa.m^{0,5} de 1400°C a 1500°C. Para el nanocompuesto el incremento del K_{IC} de 1300 °C a 1400°C fue de 1,91 MPa.m^{0,5} y de 1,22 MPa.m^{0,5} de 1400°C a 1500°C.

Se evidencia por otro lado que la alúmina presenta valores mayores que el compuesto en todo el rango de temperatura, siendo más notoria la diferencia a 1300 °C y que en el rango de 1400 °C a 1500 °C se acorta bastante esa diferencia.

Es de prever que para una temperatura mayor el nanocompuesto llegue a superar en valor de tenacidad a la alúmina pura.

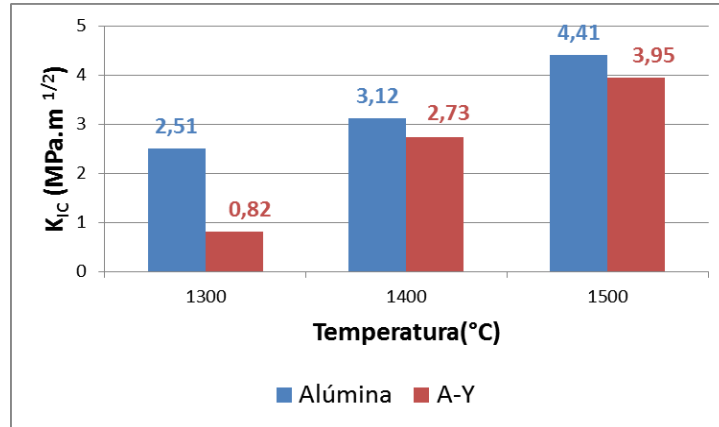


Fig. 3.3 Tenacidad a la fractura de la alúmina y del compuesto A-Y en función de la temperatura

IV. DISCUSIÓN

Para el rango de temperatura estudiado (1300°C a 1500°C) se evidencia un incremento en los valores de densidad tanto para la alúmina (de 3,09 g/cm³ a 1300°C hasta 3,79 g/cm³ a 1500°C), como para el nanocompuesto (2,46 g/cm³ a 1300°C hasta 3,76 g/cm³ a 1500°C). Así mismo se evidencia un incremento en los valores de dureza tanto para la alúmina (de 8,21 GPa a 1300°C hasta 26,12 GPa a 1500°C), como para el nanocompuesto (de 1,23 GPa a 1300°C hasta 25,16 GPa a 1500°C). Igualmente se da un incremento en los valores del K_{IC} para la alúmina (de 2,51 MPa.m^{0.5} a 1300°C hasta 4,41 MPa.m^{0.5} a 1500°C), como para el nanocompuesto (0,82 MPa.m^{0.5} a 1300°C hasta 3,95 MPa.m^{0.5} a 1500°C).

En el caso de la densidad los mayores valores para la alúmina frente al nanocompuesto A-Y a temperaturas inferiores a 1500 °C, se debe a que la densificación de la alúmina pura se da a temperaturas menores que la del nanocompuesto, según se observa en los estudios de sinterización del mismo sistema (alúmina, A-Y) realizado por Alvarado (2004) en horno convencional (ver fig. 4.1). En dicha figura se relaciona la contracción lineal $\Delta l/l_0$, o sea el cambio en la longitud de la probeta con respecto a la longitud inicial, que es proporcional a $\Delta V/V_0$, cambio en el volumen de la probeta con respecto al volumen inicial, debido a que en el proceso de densificación hay una disminución de volumen conforme se da el proceso de sinterización. En dicha figura se pueden observar curvas de sinterización hasta 1600 °C tanto para la alúmina pura como para el nanocompuesto A-Y, cuya sinterización se llevó a cabo en horno convencional y utilizado el mismo tipo de material que el del presente estudio.

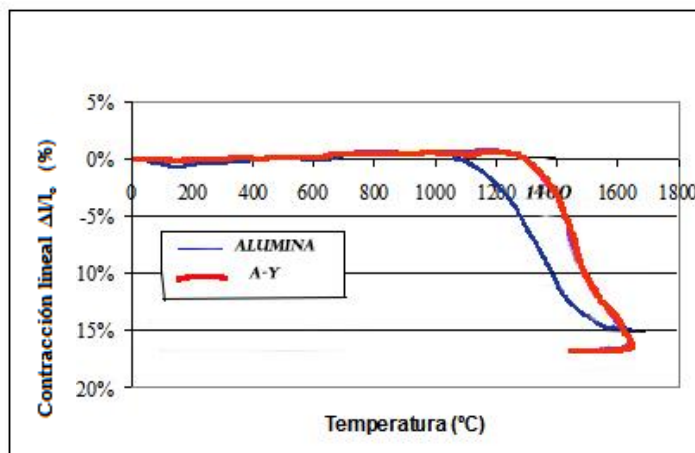
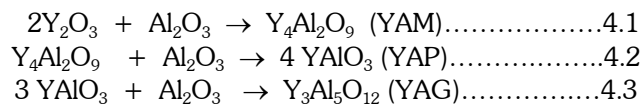


Fig. 4.1 Curvas de sinterización de la alúmina y el nanocompuesto A-Y sinterizados en horno convencional (Alvarado, 2004).

Se puede observar que la alúmina empieza a densificar a los 1000° C aproximadamente y que el nanocompuesto A-Y hacia los 1300 ° C.

Si bien la alúmina densifica a menor temperatura que el nanocompuesto, también se observa que en el rango de 1500 °C a 1600 °C su densificación prácticamente se hace constante y la del nanocompuesto sigue aumentando. Se espera que a temperaturas mayores a 1500°C en el caso del presente estudio el compuesto A-Y tenga una mayor densificación que la alúmina y por tanto valores más altos de densidad.

Por otro lado, luego del proceso de calcinación llevado a cabo, el nanocompuesto contiene en la matriz alúmina partículas de Ytria (Y_2O_3), pero que en el proceso de sinterización se forman otros compuestos (óxidos de Ytrio) según se incremente la temperatura de sinterización, en concordancia con lo observado por Glushkova et al.(1983), Neyman et al. (1980) y Kinsman y Mckittrick (1994). Los compuestos formados corresponden a las siguientes reacciones:



Si se observa el diagrama de equilibrio presentado en la Fig. 4.2 publicado por Adylov et al. (1998), para el sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 , se puede ver que las fases de equilibrio en el rango estudiado son Al_2O_3 y YAG.

Según la termodinámica, los procesos se dan en el sentido de alcanzar el estado de equilibrio. Pero para alcanzar este estado se requiere tiempo puesto que son procesos sumamente lentos. La proporción de cada una de estas fases de equilibrio dependerá de la concentración de Ytria. Esto es, que si se dan condiciones que permitan alcanzar el equilibrio (procesos sumamente lentos), al final se obtendrán dichas fases.

Lo anterior indica, que bajo las condiciones desarrolladas en el proceso, las fases intermedias encontradas son meta estables. Por lo tanto, la explicación de las transformaciones encontradas está en el campo de la termodinámica como en el de la cinética.

En este caso se producen micro mecanismos que se centran especialmente en los bordes de grano, que conducen a condiciones diferentes al del material global (cuasi equilibrio), lo que lleva a la formación de fases meta estables.

La primera fase formada durante el calentamiento, a pesar de la estequiometría global, es la fase YAM rica en ytrio. Esto se produce debido a que en una micro región determinada se alcanza un cuasi equilibrio de una concentración mayor de Ytria, comportándose como si se estuviera en la zona derecha del diagrama de equilibrio (Fig. 4.2). Una vez iniciada esta reacción y a medida que esta progresa, el Al_2O_3 continúa reaccionando con el Y_2O_3 pero también difunde (en forma de iones) dentro del YAM para formar YAP. Finalmente, a temperaturas un poco más altas el Al_2O_3 reacciona con el YAP para producir YAG.

Este razonamiento también concuerda con Hay (1993) que sostiene que el orden de la aparición de las fases se da de las más a las menos ricas en Ytria ($Y_4Al_2O_9$, $YAlO_3$ y $Y_3Al_5O_{12}$) ver figura 4.2.

Es importante resaltar que en el presente trabajo el tamaño de cristal de Ytria es nanométrico, lo que influye en los mecanismos de formación de las fases secundarias que se producen posteriormente.

La presencia pues de partículas de segunda fase en la etapa inicial de densificación influye en la velocidad de densificación. Se puede indicar que las fases meta estables formadas dificultan el proceso de difusión generando porosidades que causan una menor densificación.

A partir de la fig. 4.2 se puede observar, que la presencia de YAG en el nanocompuesto, al ser una fase estable permite una mejor densificación, por eso se observa un incremento de la densidad en el

presente estudio para el nanocompuesto en el rango de 1400 °C a 1500 °C, esperando sea mayor hacia los 1600 °C.

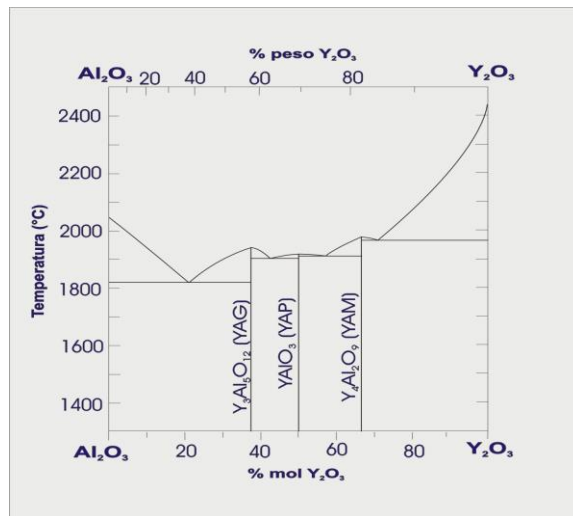


Fig. 4.2 Diagrama de Fases del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$

Según el estudio realizado por Alvarado (2004), para el mismo sistema (A-Y) en una sinterización convencional, la formación de estas fases se da según el esquema dado en la tabla 4.1.

A partir de los datos mostrados, se infiere que hay un comportamiento similar para el caso de presente estudio, y que la presencia de YAM y de YAP son fases que retardan la densificación, y por tanto explican el comportamiento de las curvas de sinterización de la fig. 4.1, así como los resultados obtenidos en el presente estudio.

Tabla 4.1. Evolución térmica de las fases formadas (Alvarado, 2004).

Fases	Temperatura °C					
	900	1150	1250	1350	1450	1600
Al_2O_3						
Y_2O_3						
YAM						
YAP						
YAG						

En el caso de la dureza lo argumentado anteriormente explica la razón por la que a bajas temperaturas de sinterización (1300 ° a 1400 °C), la presencia de las fases meta estables al impedir la densificación permiten la presencia de alta porosidad siendo la causa principal de bajos valores de dureza frente a la alúmina pura.

Se observa también que hacia los 1500 °C prácticamente las durezas de la alúmina como del compuesto se igualan. Considerando que la densificación del nanocompuesto, según lo observado en la fig. 4.2 todavía está en su etapa intermedia, se espera que al incrementarse la temperatura el efecto de anclaje del YAG formado, impida el crecimiento de grano y por tanto mejoren las propiedades de dureza.

Considerando la ley de Hall Petch (Hall, 1951; Petch, 1953), a medida que se disminuye el tamaño de grano, la dureza y la resistencia aumentan. El efecto del aumento de la dureza por lo tanto está relacionado con el tamaño nanométrico de las partículas de YAG.

En el caso de la tenacidad a la fractura, su incremento para el compuesto conforme se aumenta la temperatura tiene la misma argumentación que para el caso de la densidad y la dureza, la presencia de alta porosidad a bajas temperaturas de sinterización, la ausencia de YAG en estos rangos como fase estable, hacen que los valores del K_{IC} sean bajos. Por otro lado hacia los 1500 °C la presencia de YAG como fase estable al localizarse en los bordes de grano genera una tensión compresiva alta en borde de grano que impide que la grieta se propague por los bordes de grano, incrementando la energía necesaria para propagar la grieta y mejorando de esta manera la tenacidad del compuesto.

Considerando que en el caso del nanocompuesto la sinterización todavía está en su etapa intermedia (ver figura 4.1) y observándose así mismo una tendencia lineal en la curva de sinterización, haciendo una proyección hacia los 1600 °C, se estima un valor de 5,71 MPa.m^{0,5} del K_{IC} (ver figura 4.3).

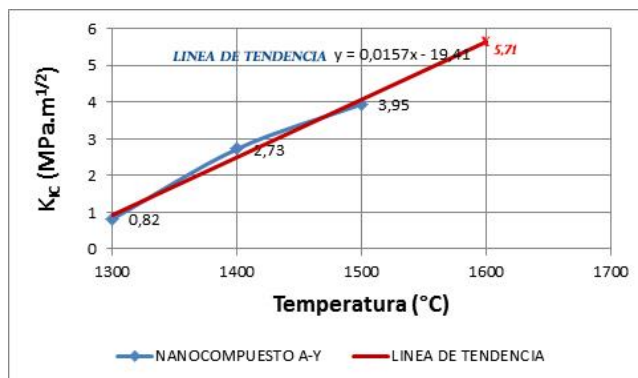


Fig. 4.3 Proyección del valor del K_{IC} para el nanocompuesto A-Y a 1600°C

La condición ideal es que la propagación de la grieta sea transgranular con el contenido y tamaño óptimo de YAG.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo frente a los realizados mediante sinterización convencional para el mismo material (Alvarado, 2004), indican que en el caso de la alúmina en el presente estudio se obtuvo 4,6 MPa.m^{0,5} a 1500°C frente a 3,94 MPa.m^{0,5} a 1600°C en sinterización convencional, es superior. En el caso del compuesto A-Y en el presente estudio se obtuvo 3,95 MPa.m^{0,5} a 1500°C frente a 4,56 MPa.m^{0,5} a 1600°C en sinterización convencional, siendo aún menor se prevé que, la sinterización por microondas del compuesto alcance mayores valores que el de una sinterización convencional.

Es preciso indicar las limitaciones del presente estudio, fundamentalmente referido al uso del microondas doméstico que no permitió trabajar con más altas temperaturas, lo que hubiese permitido optimizar la temperatura de sinterización. Por otro lado la falta de equipamiento para elaborar las curvas de sinterización.

V. CONCLUSIONES

De los ensayos en horno de microondas, realizados con probetas de alúmina y nanocompuesto Alúmina–Ytria (A-Y) a las temperaturas de 1300, 1400 y 1500 °C, se concluye que:

- La densidad, dureza Vickers y tenacidad a la fractura, tanto del nanocompuesto Alúmina–Ytria (A-Y) como de la alúmina, aumentaron con el incremento de temperatura en un mayor grado que el obtenido con un horno convencional.
- La densidad de la alúmina y del nanocompuesto Alúmina–Ytria (A-Y) se incrementó 1,2 veces y 1,5 veces, respectivamente.

- La dureza Vickers de la alúmina y del nanocompuesto Alúmina–Ytria (A-Y), se incrementó tres veces y 2 veces, respectivamente.
- La tenacidad a la fractura de la alúmina y del nanocompuesto Alúmina–Ytria (A-Y), se incrementó 20 veces y 5 veces, respectivamente.
- A temperaturas mayores que la máxima utilizada, se predice mayores valores de densidad, dureza y tenacidad a la fractura para el nanocompuesto Alúmina –Ytria (A-Y).

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADYLOV, G., VORONOV, G., MANSUROVA, E., SIGALOV, L. and E.M. URAZAEVA, E. 1998. *Russ Inorganic Chemistry*. **33**: 1062.
- ALVARADO, H. 2004. *Sinterización y Desarrollo Microestructural de Compuestos Nanoestructurados de Al₂O₃-YAG*. Trabajo de tesis de doctorado. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Universidad de Oviedo. España. 111-184.
- BROSNAN, K., MESSING, G., AGRAWAL, D. 2003. *Microwave sintering of Alumina at 2.45 GHz*. *J Am Ceram Soc*; **86** :1307–1312.
- CHENG, J., AGRAWAL, D., ZHANG, Y., ROY, R. 2002. *Materials Letters, Volume 56, Issue 4*: 587-592.
- CLARK, D., FOLZ, D., FOLGAR, C. 2006. *Mahmoud Microwave solution for ceramic engineers*. Westerville: American Ceramic Society.
- DUONG, H., and WOLFENSTINE, J. 1993. *Materials Science. Eng. A172* : 173-179.
- FANG, Y., CHENG, J., AGRAWAL, D. 2004. *Materials Letters, Volume 58, Issues 3–4*: 498-501.
- GLUSHKOVA, V., KRZHIZHANOVSKAYA, V., EGOROVA, O., UDALOV, P. and KACHALOVA, L. 1983. *Inorganic Materials*. **19** [1]: 80-84.
- HALL, E. 1954. *Nature*. **173**: 948.
- HAY, R. 1993. *Materials Research*. **8**: 578-604.
- HAY, R. 1990. *Ceramic Engineering Science Process*. **11**: 1526-1535.
- KELLER, K., MAH, T. and PARTHASARATHY, T. 1990. *Ceramic Engineering Science Process*. **11**: 1122-1133.
- KINSMAN, K. and MCKITTRICK, J. 1994. *Journal American Ceramics*. **77**: 2866-72.
- LI, W. and GAO, L. 1999. *Nanostructuras Materials*. **11**: 1073-1080.
- LIU, Y., MIN, F., ZHU, J., ZHANG, M. 2012. *Materials Science and Engineering: A, Volume 546* : 328-331.
- MAH, T., PARTHASARATHY, T., PETRY, M. and MATSON, L. 1993. *Ceramic Engineering Science Process*. **14**: 622-638.
- MAH, T., PARTHASARATHY, T. and KERANS, R. 2000. *Journal American Ceramics*. **83**: 2088-2090.
- MAH, T., PARTHASARATHY, T. and MATSON, L. 1990. *Ceramic Engineering Science Process*. **11**: 1617-1627.
- MATSON, L., HAY, R. and MAH, T. 1990. *Ceramic Engineering Science Process*. **11**: 995-1003.

- MENEZES, R., KIMINAMI, R. 2008. *Journal of Materials Processing Technology* : 513-517.
- METAXAS, A., BINNER, J. 1990. *Advances ceramic processing technology*. Noyes Publications, New Jersey : 285.
- MEZA, J., y Chaves, C. (2003). *Estimación de la tenacidad a la fractura mediante el método de indentación*. Universidad Nacional de Colombia, Dyna, vol. 70, número 139: 53 – 58.
- NIIHARA, K. 1991. *The Centennial Memorial Issue of Ceramic Engineering Science Process. 99*: 974-982.
- OGHBAEI, M., MIRZAEI, O. 2010. *Microwave versus conventional sintering: a review of fundamentals, advantages and applications. J Alloys Compd*; **494**:175–89.
- PARTHASARATHY, T., MAH, T. and MATSON, L. 1990. *Ceramic Engineering Science Process. 11* : 1628-1638.
- PARTHASARATHY, T., MAH, T. and MATSON, L. 1993. *Journal American Ceramics. 76* : 29-32.
- PETCH, N. 1953. *Journal. Iron Steel* . **174** . 25.
- RYBAKOV, K., OLEVSKY, E., KRIKUN, E. 2013. *Microwave sintering: fundamentals and modeling*. J Am Ceram Soc ; **96** :1003–20.
- SCHEHL, M. and TORRECILLAS, R. 2002. *Acta materialia* **50**: 1125-1139.
- TINGA, W. 1988. *In Microwave processing of ceramics, vol 124*. Materials Research Society, Pittsburgh: 33
- WAKU, Y., NAKAGAWA, N., WAKAMOTO, T., OHTSUBO, H., SHIMIZU, K. and KOHTOKU, Y. 1998. *Journal Materials Science* **33**: 1217-1225.
- WANG, H. and GAO, L. 2001. *Ceramics International. 27*: 721-723.
- WANG, H., GAO, L., SHEN, Z. and NYGREN, M. 2001. *Journal European Ceramics. Soc. 21*:779-783.
- WANG, J., BINNER, J., VAIDHYANATHAN, B. 2006. *Evidence for the microwave effect during hybrid sintering. J Am Ceram Soc* ; **89** :1977–84.
- ZUO, F., SAUNIER, S., MEUNIER, C., GOEURIOT, D. 2003. *Scripta Materialia, Volume 69, Issue 4*: 331-333.
- ŻYMEŁKA, D., SAUNIER, S., GOEURIOT, D., MOLIMARD, J. 2013. *Ceramics International*, Volume 39, Issue 3: 3269-3277.