



Universidad
de Oviedo

Sinterización por Spark Plasma Sintering (SPS) de materiales compuestos para herramientas de corte

- Trabajo fin de máster -

Pablo Díaz Campbell-Smith

cinn

Centro de Investigación en
Nanomateriales y Nanotecnología

Máster de Ciencia y Tecnología de los Materiales

Oviedo, julio de 2014

AGRADECIMIENTOS:

Quiero expresar mi agradecimiento al Centro de Investigación de Nanomateriales y Nanotecnología por permitirme realizar este proyecto en su centro, especialmente al Director el Profesor Ramón Torrecillas San Millán, y al Dr. Adolfo Fernández Valdés por la organización del proyecto

A mi tutor de este trabajo, el Dr. Luis Antonio Díaz Rodríguez por su ayuda y apoyo durante la dirección de este trabajo.

A la Dra. Marta Suárez Menéndez por su dedicación, continua ayuda y paciencia durante todo el proyecto.

A mis compañeros del CINN en especial a Lucio, Lucía, Susana, Lidia, Elisa, Jose Luis, Belén, Begoña y Estrella, por hacer mi estancia en el centro más agradable.

A toda mi familia, en especial a mis padres por darme su apoyo en los buenos y malos momentos.

A todos, muchas gracias

INDICE

1.	INTRODUCCIÓN	1
2.	OBJETIVOS	4
3.	CONCEPTOS TEÓRICOS	5
3.1.	Materias primas	5
3.1.1.	Alúmina	5
3.1.2.	Carburo de titanio (TiC)	6
3.1.3.	Carburo de silicio (SiC)	7
3.2.	Sinterización	8
3.2.1.	Sinterización por descarga de plasma (SPS)	10
4.	TÉCNICAS EXPERIMENTALES	12
4.2.	Difracción de rayos X	14
4.4.	Ensayo de dureza Vickers	18
4.5.	Resistencia mecánica. Ensayo de flexión.	19
4.6.	Tenacidad	20
5.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	22
5.1.	Materias primas y caracterización	22
5.1.1.	Difracción de rayos X	22
5.1.2.	FE-SEM.	24
5.1.3.	Densidad real	26
5.2.	Síntesis y sinterización	26
5.2.1.	Síntesis	26
5.2.2.	Sinterización	27
6.	CARACTERIZACIÓN	30
6.1.1.	Densidad	30
6.1.3.	Caracterización mecánica	32
6.1.3.1.	Ensayo de dureza Vickers	33
6.1.3.2.	Ensayo de flexión. Resistencia mecánica	34
6.1.3.3.	Tenacidad	34
7.	CONCLUSIONES	37
8.	REFERENCIAS	38

1. INTRODUCCIÓN

Con la evolución de la tecnología, el diseño y el desarrollo de nuevos materiales es un requisito fundamental para satisfacer las crecientes innovaciones tecnológicas en el campo de los consumibles de las máquinas herramientas. Las herramientas de corte han sufrido una enorme evolución desde comienzos del siglo XX hasta la actualidad, y se prevé que su desarrollo continúe avanzando tanto en el campo de las materias primas intervinientes como en el de nuevos procesos de sinterización.

La selección de los materiales que se utilizarán como herramientas de corte es uno de los factores más importantes en las operaciones de mecanizado. Para realizar una correcta selección hay que tener claras las condiciones bajo las que trabaja dicha herramienta, ya que éstas serán las que determinarán las propiedades que deben ser optimizadas para dicha aplicación. Las herramientas de corte se someten a: (a) temperaturas elevadas; (b) esfuerzos de contacto elevados; (c) rozamiento a lo largo de la interfaz herramienta-viruta y a lo largo de la superficie mecanizada. En consecuencia, el material empleado como herramienta de corte debe poseer una serie de propiedades:

- Dureza en caliente
- Tenacidad y resistencia al impacto
- Resistencia al choque térmico
- Resistencia al desgaste
- Estabilidad química y neutralidad

Para conseguir estos requerimientos, a lo largo de los años se han desarrollado diversos materiales, desde los aceros al carbono [1], los materiales para herramientas de corte más antiguos, hasta los utilizados en la actualidad. Sin olvidarse, por supuesto, del diamante [2].

La primera mejora significativa llegó a principios del siglo XX, cuando surgieron los metales de alta velocidad (HSS) [1], que se caracterizan por ser los aceros más aleados (principalmente, molibdeno y tungsteno) para herramientas de corte. También, se obtuvieron las aleaciones de cobalto fundido [1], que aunque tienen buena resistencia al desgaste y pueden mantener su dureza a elevadas temperaturas, son menos adecuados

que los aceros de alta velocidad ya que son menos tenaces y sensibles a las fuerzas de impacto. Otra opción que se desarrolló para mejorar las propiedades de ciertos materiales es su recubrimiento. Los recubrimientos pueden aportar las propiedades de las que carecen los materiales a los que recubren como una menor fricción, mayor resistencia al desgaste, mayor dureza en caliente, menor reactividad, etc. Los materiales que se suelen utilizar como recubrimientos son el nitruro de titanio (TiN) [3], el carburo de titanio (TiC) [1], el carbonitruro de titanio (TiCN) [4] y el óxido de aluminio (Al_2O_3) [5].

Los carburos y otros materiales cerámicos, tales como, la alúmina, también se utilizan pero tienen el gran inconveniente de poseer una mínima tenacidad, y por tanto su uso puede provocar la rotura prematura de la herramienta por astillado o por falla catastrófica. Para solucionar este problema se pueden emplear materiales compuestos de base cerámica (composites) en los que la incorporación de la segunda fase podría aportar las propiedades de las que carece el material cerámico.

Los composites de base cerámica tienen otras muchas aplicaciones, e incluso para el ya mencionado uso en herramientas de corte, existen diversas variables tales como el tamaño de grano, la forma del grano, la pureza, etc... que se pueden modificar para conseguir unas propiedades u otras.

En este sentido, se sabe que el tamaño de grano afecta notablemente a las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos. Un tamaño de grano pequeño generalmente conlleva una mejora de las propiedades mecánicas. Cuando este tamaño es del orden nanométrico se llaman nanomateriales. Muchos de los estudios que se han llevado a cabo durante los últimos años acerca de materiales nanoestructurados indican que las propiedades físicas pueden ser muy diferentes de las encontradas en el mismo sistema cuando el tamaño de partícula es superior (escala micrométrica).

Por otro lado, si se tiene en cuenta que la reactividad de las partículas se incrementa al aumentar la superficie específica de una manera proporcional a $1/r$ (siendo r el radio de la partícula), las nanopartículas presentan una elevada relación área superficial/volumen y por lo tanto una elevada reactividad.

Basándonos en todas estas premisas, el interés por los materiales nanoestructurados con un tamaño de grano medio de decenas de nanómetro está en continuo crecimiento y se

está realizando un enorme esfuerzo en la preparación, caracterización y en la comprensión de sus propiedades.

Dado que la aplicación de altas temperaturas y tiempos de estancia largos durante el proceso de sinterizado favorece el crecimiento de grano, se emplean técnicas de sinterización no convencionales como la sinterización por Spark Plasma (SPS), donde el empleo de altas presiones y cortos tiempos de sinterización permiten mantener la nanoestructura de los materiales.

Además del tamaño de grano para mejorar las propiedades mecánicas, existen otros mecanismos que también lo hacen. Una forma de incrementar la tenacidad en los materiales cerámicos y que quizás sea uno de los mecanismos más efectivos, consiste en la incorporación de fibras o whiskers (fibras monocristalinas muy pequeñas) [6]. De esta manera, para que la grieta avance deben ocurrir simultáneamente una serie de fenómenos que consumen cantidades significativas de energía: rotura de los whiskers, despegue y extracción del whisker bajo una fuerte fricción, whiskers no rotos que continúan soportando carga por detrás de la punta de la grieta, además de la deflexión de la grieta y de la generalización de microagrietamientos en la matriz.

Por todo ello, en este trabajo se han seleccionado a priori una combinación de materias primas, la alúmina (Al_2O_3) dada su elevada dureza, el carburo de silicio (SiC) dada su alta tenacidad y el carburo de titanio (TiC) debido a su conductividad. Además, se empleó la sinterización por Spark Plasma Sintering (SPS) donde se estudiaron distintas condiciones de sinterización con el objetivo de obtener un composite con unas características adecuadas para poder ser empleado como herramientas de corte.

2. OBJETIVOS

El objetivo general que se pretende alcanzar en este proyecto es un material con unas adecuadas propiedades que posteriormente pueda ser utilizado como herramienta de corte. La consecución de dicho objetivo se planteará teniendo en cuenta la necesidad de obtener de un material que posea unos elevados valores de dureza así como unas propiedades mecánicas (resistencia mecánica y tenacidad) adecuadas que garanticen el correcto funcionamiento de las piezas sinterizadas.

3. CONCEPTOS TEÓRICOS

3.1. Materias primas

Como ya se ha dicho anteriormente, las materias primas que se utilizaron para el desarrollo del composite fueron Al_2O_3 , SiC y TiC. A continuación, se hablará brevemente sobre cada una de ellas.

3.1.1. Alúmina

La alúmina (Al_2O_3) es una materia prima cuya estructura cristalográfica se muestra en la Figura 3.1. Los iones oxígeno forman el empaquetamiento compacto, hcp. La estructura hexagonal tiene un hueco octaédrico y dos tetraédricos para cada átomo. En la alúmina los iones Al^{3+} se sitúan en los intersticios octaédricos, de tal manera que cada uno está rodeado por seis iones O^{2-} . Pero como las cargas se han de compensar solo se ocupan las dos terceras partes de los huecos, de tal forma que una tercera parte de los mismos permanecen vacíos, lo que produce una pequeña distorsión del hexágono principal. Las figuras 3.1 y 3.2 muestran la estructura hexagonal compacta de la α -alúmina.

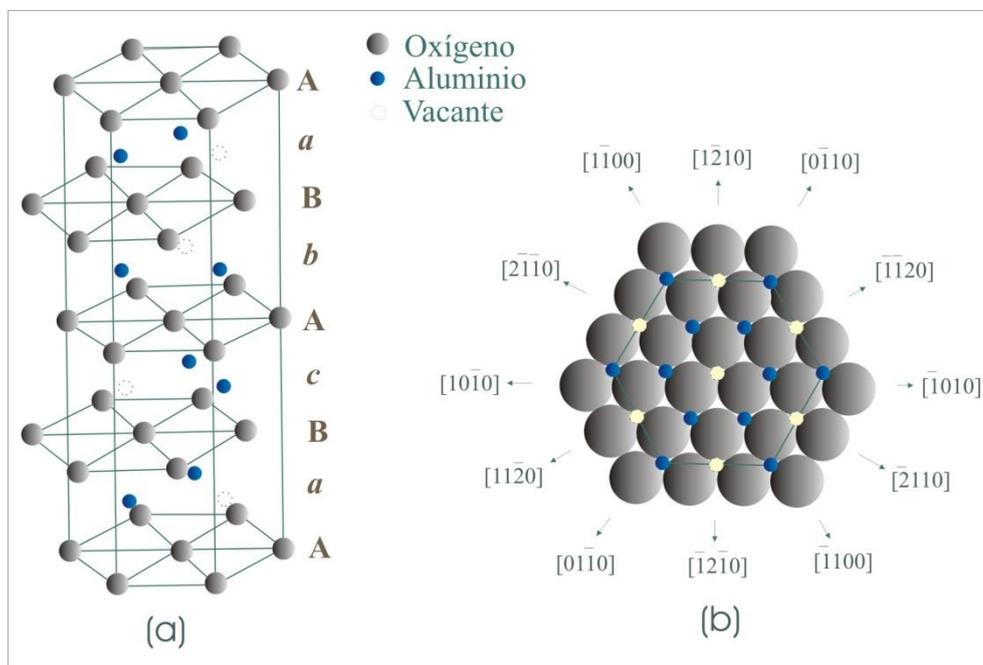


Figura.3.1. Estructura de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. (a) Secuencia de apilamiento AaBbAcBaA (b) Plano basal presentando la subred aniónica hexagonal compacta y los cationes ocupando 2/3 de los intersticios octaédricos.

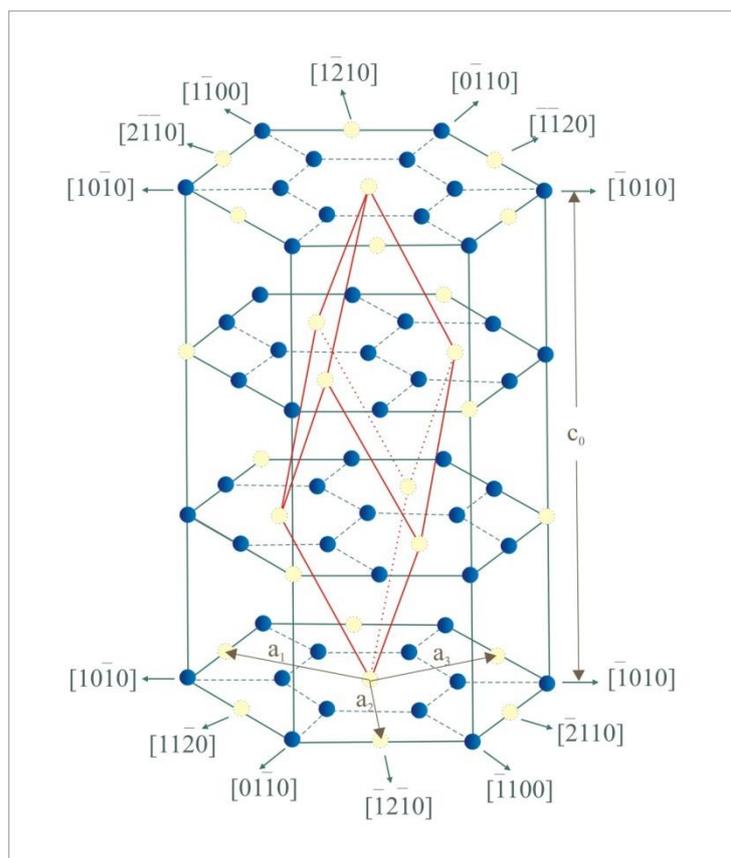


Figura.3.2. Subred catiónica de la α - Al_2O_3 en la que se resalta la celda romboédrica.

La alúmina tiene una alta conductividad térmica, dureza elevada, resistencia moderada, buena resistencia al desgaste, etc. Se utiliza para una gran variedad de aplicaciones, pero, probablemente, la más destacada sea como materia prima para la obtención del aluminio [7]. Otras aplicaciones importantes de la alúmina son como herramientas de corte [8], abrasivos, recubrimientos para otros materiales de corte [5], aislamiento eléctrico y aislamiento térmico, etc.

3.1.2. Carburo de titanio (TiC)

El TiC también es una materia prima cerámica cuyos átomos están enlazados entre sí iónicamente. En este tipo de carburos, los átomos metálicos de titanio adoptan una estructura de empaquetamiento cúbica compacta ocupando el carbono todos los huecos octaédricos. La estructura cristalina del TiC se puede observar en la figura 3.3.

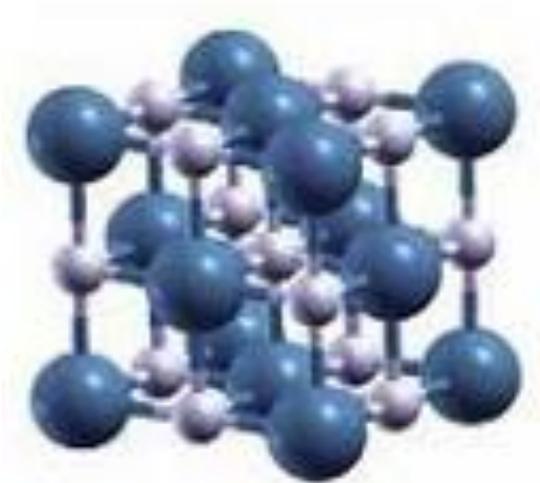


Figura 3.3. Estructura cristalográfica del TiC

Las principales propiedades del TiC son su alta dureza y resistencia mecánica. También poseen una elevada conductividad térmica y eléctrica. Su tenacidad, como el resto de cerámicos es muy reducida. Por ello, se suelen utilizar como herramientas de corte y abrasivos.

3.1.3. Carburo de silicio (SiC)

El carburo del silicio se presenta en una variedad de formas cristalinas polimórficas, generalmente señalada β -SiC para la forma cúbica y α -SiC para las variedades hexagonales y romboédricas. La forma alfa es la más estable a temperaturas sobre 2000°C, mientras que el β -SiC cúbico es el producto más común cuando el carburo del silicio se produce en temperaturas más bajas.

Si en la estructura cúbica del diamante, uno de cada dos átomos se sustituye por silicio, se obtiene la estructura esfalerita del SiC. Junto al diamante, es una de las sustancias más duras conocidas, como el parecido estructural sugiere. La estructura cristalina del SiC se puede observar en la figura 3.4.

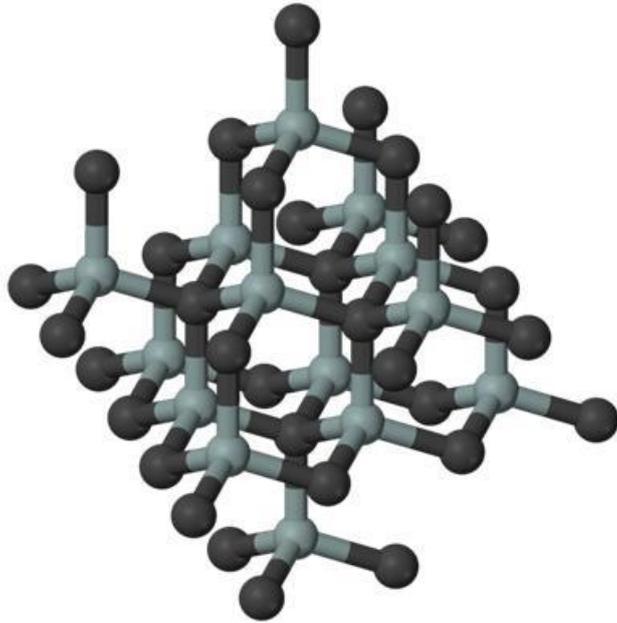


Figura 3.4. Estructura cristalografica del SiC

Debido a sus propiedades de alta dureza, bajo coeficiente de expansión térmica, rigidez, conductividad térmica, baja oxidación etc. se utiliza para diversas aplicaciones. En astronomía, por ejemplo, se utiliza para los telescopios, también se utiliza en herramientas de corte y abrasivos [9] y como material estructural. Otras aplicaciones, menos conocidas pero aún de gran interés, son como apoyo catalizador o como combustible para la producción del acero.

3.2. Sinterización

La sinterización es la unión y densificación de las partículas cuando se les aplica un tratamiento térmico a una temperatura inferior a la de su punto de fusión. Durante el proceso se forman interfases sólido-sólido a la vez que las interfases sólido-vapor decrecen. La fuerza conductora básica para que este proceso tenga lugar es el resultado de la reducción de la energía libre del sistema.

La sinterización es un proceso de difusión, por lo que la temperatura y el tamaño inicial de la partícula son los dos factores que determinan la velocidad de sinterización.

Durante el proceso de sinterización se produce una reducción del área superficial de las partículas destacando dos procesos contrapuestos que pueden causar esta disminución como son el crecimiento de las partículas y la densificación, como se muestra en la figura 3.5.

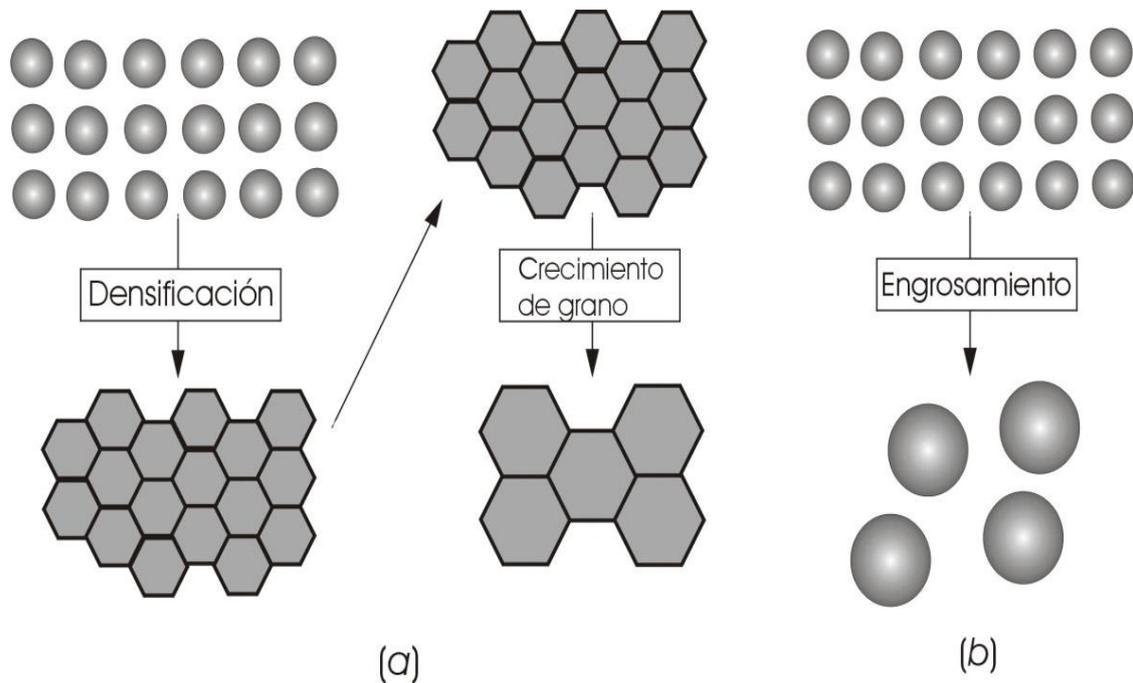


Figura.3.5. Dos de los caminos posibles por los que un conjunto de partículas puede disminuir su energía: (a) Densificación seguido de crecimiento de grano. En este caso ocurre contracción. (b) Aumento del tamaño de grano, donde los granos grandes crecen a expensas de los más pequeños.

La sinterización consta de tres etapas [10]:

Inicial: En esta etapa se emplea el modelo de las dos esferas tal y como se muestra en la figura 3.6. La premisa básica de este modelo es que la materia se transporta desde regiones de alto potencial químico a regiones de bajo potencial químico. Son varios los mecanismos de transporte que tienen lugar, algunos de ellos contribuyendo al crecimiento de grano mientras que otros favorecen la densificación del material. La fuerza conductora de la sinterización en esta etapa es el gradiente de potencial químico que existe entre la superficie de la partícula y la región del cuello [11].

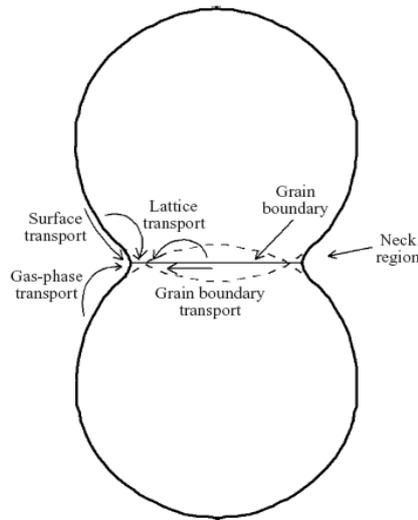


Figura.3.6. Modelo de dos esferas para la etapa inicial de la sinterización.

Intermedia: En esta etapa los granos empiezan a crecer y se establecen canales entre los poros. En esta etapa se produce la mayor densificación y cambio microestructural. Esta etapa finaliza cuando empiezan a aparecer poros aislados y los límites de grano forman una red continua.

Final: En esta última etapa del proceso los poros aislados pueden localizarse en los límites de grano, en la unión de tres o cuatro granos o bien quedarse atrapados dentro de los granos. Es la etapa más importante de la sinterización ya que determina las propiedades del material.

3.2.1. Sinterización por descarga de plasma (SPS)

Es una técnica de sinterización no tradicional desarrollada a mitad de los años 80 en la que los polvos se introducen en un molde conductor y se prensan por unos pistones igualmente conductores, habitualmente de grafito, que permiten aplicar presiones de hasta 100MPa aproximadamente, relacionadas con la resistencia mecánica de los

moldes empleados. Una corriente pulsada que atraviesa el conjunto de moldes y pistones calienta (por efecto Joule) y permite sinterizar los polvos. Dado que se trata de un volumen pequeño y que los moldes están en contacto con los polvos, es posible aplicar rampas de calentamiento muy elevadas, de hasta $500^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Este hecho, junto con la presión uniaxial aplicada, permite reducir considerablemente la temperatura de sinterización y los tiempos de estancia, reduciendo el tiempo total de sinterización. Dado que tiempos de estancia largos favorecen la reacción entre componentes y el crecimiento de grano, la técnica SPS está particularmente indicada para aquellos sistemas en los que se quiera preservar la nanoestructura o evitar reacciones en estado sólido en composites. Además permite la aplicación de temperaturas elevadas y la utilización de diferentes atmósferas, que varían desde vacío, N_2 , Ar o incluso atmósferas reductoras como H_2 . Por otro lado, el tiempo de estancia a la máxima temperatura, la velocidad de las rampas de calentamiento, la duración de los pulsos de corriente y su magnitud y el voltaje se pueden modificar para controlar la temperatura durante el ciclo de sinterización.

Esta técnica se aplica a la sinterización de diferentes tipos de materiales entre los que se incluyen óxidos, carburos, nitruros y composites. La configuración básica de un equipo de sinterización por plasma es la que se muestra en la figura 3.7.

Para la sinterización se utilizó un equipo FCT-HP D 25/1.

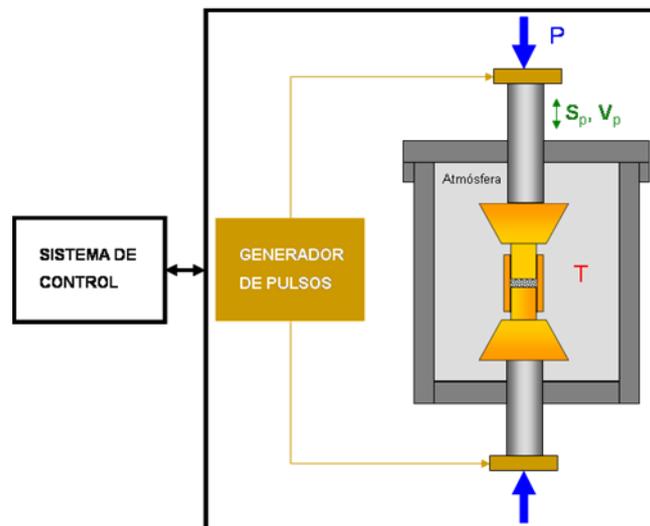


Figura.3.7. Configuración básica de un equipo de sinterización por plasma (SPS)

4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

4.1. Determinación de la densidad.

La densidad de un material puede determinarse de distintas formas dependiendo del grado de porosidad existente en el mismo. Así, podemos hablar de densidad teórica o verdadera que corresponde a la del material sin poros, densidad aparente que se basa en el principio de Arquímedes y densidad global o “bulk” empleada en materiales porosos.

4.1.1. Densidad real (picnometría de gas).

La densidad real de un sólido se define como la relación existente entre la masa del mismo frente al volumen que ocupa. Ahora bien, en todo sólido, y sobre todo en muestras particuladas, es preciso tener en cuenta la existencia de poros, fisuras, tipo de empaquetamiento, etc., que modificarán el volumen a medir, por lo que será necesario emplear líquidos o gases que sean capaces de penetrar en dichos poros o huecos (porosidad no cerrada) y así poder obtener el volumen más próximo a la realidad del material analizado.

En este trabajo, los análisis se han efectuado en un picnómetro de la casa Micromeritics® modelo "Accupyc 1330" que emplea el helio en sus medidas ya que es capaz de introducirse en los microporos de la muestra sin ser adsorbido por la misma. El principio de operación del equipo se basa en relacionar tanto los volúmenes como las presiones de dos recintos complementarios entre sí. Uno de dichos recintos es el de la celda de medida, donde va alojada la muestra (V_{celda}) y otro es un volumen conocido y calibrado de expansión (V_{exp}), estando ambos recintos comunicados por una válvula. Mediante la ecuación de los gases perfectos se consigue calcular el volumen de la muestra (ecuación 4.1), y dado que su peso es conocido, se obtiene la densidad.

$$V_{muestra} = V_{celda} - \frac{V_{exp}}{\frac{P_1 - P_a}{P_2 - P_a} - 1} \quad \text{Ec. (4.1)}$$

Donde P_1 es la presión del gas dentro de la celda de medida, P_2 es la presión existente cuando se comunican los recintos de medida y de expansión y P_a es la presión dentro del volumen de expansión.

4.1.2. Densidad aparente por el principio de Arquímedes.

La densidad relativa o aparente expresa la relación entre la densidad de una sustancia y la densidad del agua, resultando una magnitud adimensional. Existen varios métodos para determinarla dependiendo de factores como por ejemplo la presencia de poros o el tipo de porosidad.

Los poros son las cavidades o canales que presenta un material y se pueden encontrar de varios tipos, tal como indica la figura 4.1.

- *a*: Poros totalmente aislados ó cerrados.
- *b, c, d, e, f*: Poros comunicados con la superficie externa del sólido ó abiertos.
- *b, f*: Abiertos sólo en un extremo.
- *e*: Poros abiertos en ambos extremos.
- *g*: Normalmente es rugosidad, pero se entiende como porosidad cuando la profundidad de las irregularidades que la forman es mayor que el ancho.

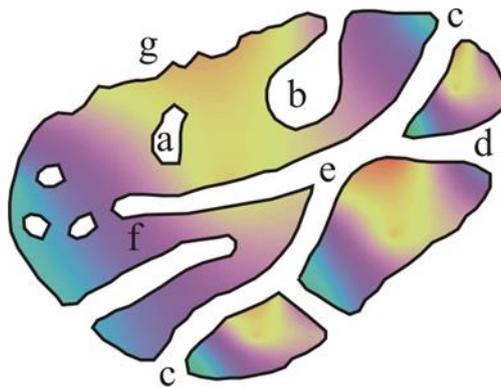


Figura. 4.1. Tipos de poros en un material.

Para determinar la densidad aparente en las muestras sinterizadas, se ha recurrido a la norma ASTM C 373-88, que se basa en el principio de Arquímedes. La densidad aparente de un material sólido es el cociente de su masa seca dividida por el volumen aparente, que es la suma del volumen del sólido más el volumen de los poros cerrados.

Para medir tanto el peso en seco la muestra debe estar perfectamente seca y libre de toda humedad. La balanza de precisión y los accesorios para la medición por Arquímedes son del modelo LA120S de la casa Sartorius AG. La densidad aparente se calcula con la ecuación 4.2.

$$D_{aparente} = \frac{M1}{M1 - M2} \cdot D_L \quad \text{Ec. (4.2)}$$

D_L : Densidad del líquido de inmersión a la temperatura del ensayo.

4.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica de caracterización mineralógica, versátil y no destructiva, aplicable a los materiales cristalinos gracias a sus características de periodicidad atómica.

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Dado que el espaciado reticular de los átomos constituyentes de un cristal se comporta como un agente de difracción, cuando un haz de rayos X atraviesa un material cristalino se produce el fenómeno de difracción. Al incidir el haz de rayos X en un material sólido, constituido por una familia de planos paralelos separados regularmente, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero parte del haz se difracta si existe una disposición ordenada de átomos (Figura 4.2). Se obtiene un máximo de señal cuando se cumplen las condiciones que vienen dadas por la fórmula que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado, conocida como Ley de Bragg (ecuación 4.3):

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Ec. (4.3)

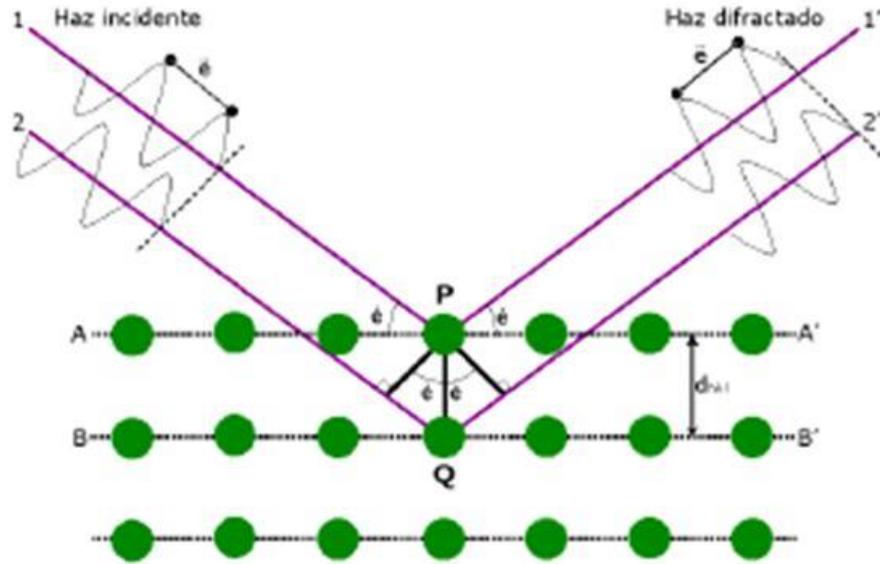


Figura 4.2: Interacción de los rayos X con los átomos

En el presente trabajo se ha utilizado un difractómetro de polvo, que posee una geometría denominada “Bragg-Brentano” (Figura 4.3), donde los rayos X filtrados divergen desde una línea origen (1) e inciden sobre la muestra en polvo (2). Los rayos difractados por los planos cristalinos son recogidos por un detector (3) y los mismos son convertidos en unos impulsos eléctricos que se traducen en un gráfico característico del material.

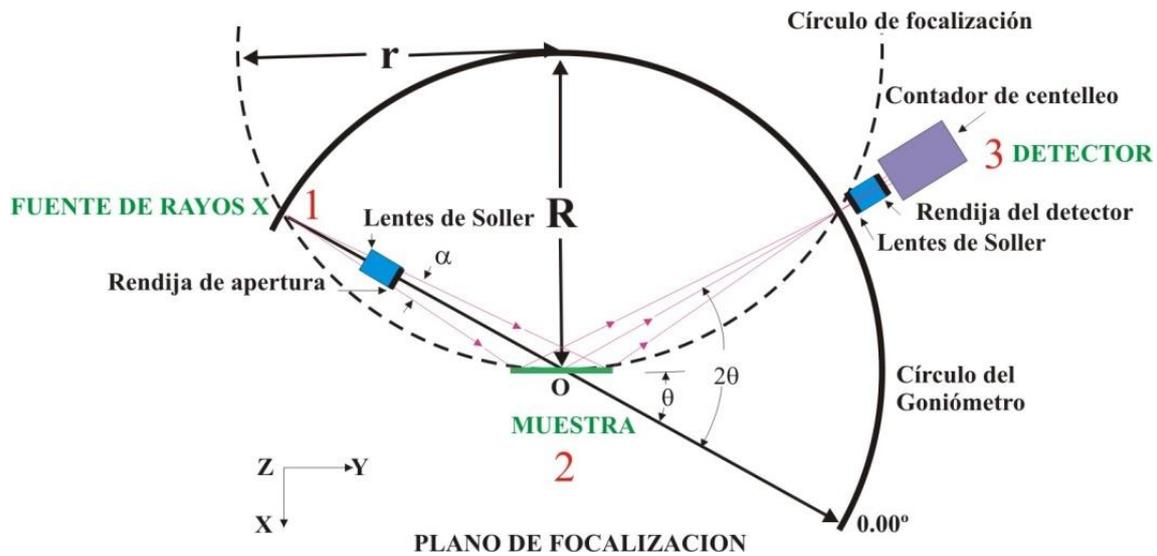


Figura 4.3: Esquema de la geometría Bragg-Brentano en un difractómetro de polvo

El equipo de análisis empleado en este estudio es un difractómetro de la casa BRUKER modelo D8, con las siguientes condiciones de trabajo: Anticátodo de cobre refrigerado por agua, intensidad de 30 mA y un voltaje de 40kV. El tamaño de paso de la medida es de 0.01° y el tiempo de lectura de 0.3 segundos. El barrido angular (2θ) se efectuó entre 20 y 65° . Las rendijas de apertura y de dispersión son de 2mm (equivalente a 1°) y la apertura de la rendija del detector de 1mm (equivalente a 0.18°). Se ha empleado la radiación α del cobre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

4.3. FE-SEM

El microscopio óptico no permite visualizar objetos inferiores a $1\mu\text{m}$. En estos casos es necesaria la utilización de un microscopio electrónico de barrido.

Es una técnica analítica de observación que permite obtener una imagen de alta calidad con unos aumentos de típicamente $20000x$. Se utiliza para el estudio de la topografía superficial de los materiales sólidos alcanzando una resolución de 0.2 nm .

El microscopio electrónico de barrido, conocido por sus siglas inglesas SEM, utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con

un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes.

El haz de electrones procedentes del filamento se acelera a un voltaje de 10-40 kV y se hace pasar a través de una columna en ultra alto vacío, siendo focalizado por un conjunto de lentes electromagnéticas sobre la superficie de la muestra. A continuación el haz es barrido (siguiendo un patrón de líneas paralelas) sobre un área de la superficie de la muestra en sincronización con el haz de un tubo de rayos catódicos de una pantalla de visualización. Cuando los electrones inciden sobre la superficie de un material pueden producirse diferentes fenómenos:

- Absorción de electrones y reemisión de rayos X: los electrones son absorbidos por el material, que se excita y posteriormente libera energía en forma de rayos X. Dado que estos rayos X son característicos de cada material, se pueden emplear para evaluar las composiciones de los materiales objeto de estudio.
- Electrones Auger: los electrones interactúan con la muestra y provocan la emisión de electrones de capas internas.
- Electrones secundarios: los electrones del haz interactúan con la muestra provocando la emisión de electrones de capas externas. Estos electrones llevan información morfológica y permiten realizar imágenes con gran profundidad de campo.
- Electrones retrodispersados. Al interactuar con la muestra parte del haz de electrones resulta retrodispersado. Estos electrones llevan información de la morfología del material y de la densidad electrónica de la región de la muestra con la que han interactuado; de modo que permiten visualizar las distintas fases presentes.

Los nuevos microscopios SEM trabajan utilizando como fuente de electrones un cañón de emisión de campo (Field Emission Gun, FEG) que proporcionan haces de electrones de alta y baja energía más focalizados, lo que permite mejorar la resolución espacial,

minimizar cargas sobre el espécimen a observar, causando además menos daños en muestras sensibles.

El microscopio empleado fue un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Quanta FEG 650. Dispone de un detector S/TEM. Lleva acoplado un analizador de energía dispersiva de Rayos X (Ametek-EDAX. Detector: Apollo X).

4.4. Ensayo de dureza Vickers

Consiste en presionar una punta de diamante contra la superficie del material que se va a examinar. Normalmente, su penetrador es una pirámide diamante con un ángulo base de 136°, aunque también se puede utilizar una bola de acero endurecido (Figura 4.4). Cuanto más penetre el indentador, más blando es el material y menor es su límite elástico.

La dureza verdadera, H , se define como la carga (P) aplicada y las diagonales (d) de la huella obtenida según la ecuación 4.4.

$$H_v = 2 \sin(\theta/2) * \frac{P}{d^2} \quad \text{Ec (4.4)}$$

donde P es la carga aplicada en N, d la diagonal media de la indentación en m y θ es el ángulo entre dos caras opuestas: 136°. El resultado del valor de la dureza Vickers se expresa en GPa.

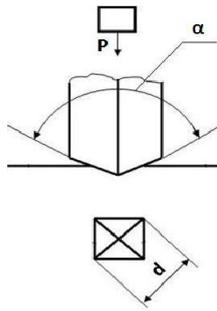


Figura 4.4. Huella obtenida tras una indentación Vickers

El indentador usado para la obtención de las medidas de dureza fue un microindentador BUEHLER modelo Micromet 5103. Las medidas se realizaron aplicando cargas de ~ 2 N (200 gf), con un tiempo de indentación de 10 s, sobre muestras pulidas hasta rugosidad de $1\mu\text{m}$.

4.5. Resistencia mecánica. Ensayo de flexión.

Método para medir el comportamiento de los materiales sometidos a una carga de viga simple. Para algunos materiales, también se denomina ensayo en viga transversal. La probeta es soportada por dos yunques como una viga simple y una carga se aplica en su punto medio (Figura 4.5). El esfuerzo máximo y la deformación máxima se calculan para incrementos de carga. Los resultados se trazan en un diagrama esfuerzo-deformación y el esfuerzo máximo en el punto de ruptura es la resistencia a la flexión. La resistencia de flexión en el punto de fluencia se reporta para aquellos materiales que no se rompen.

Este ensayo es muy utilizado para la determinación de la resistencia mecánica de las cerámicas ya que dada su fragilidad la realización del ensayo de tracción no es fácil. Además, en los ensayos de flexión el estado de tensiones que se impone no es uniforme, ya que la cara inferior está sometida a tracción mientras la superior está sometida a compresión existiendo una neutra central en la que la tensión se anula. La resistencia a

la flexión se calcula por el valor de la tensión máxima de tracción en el momento de rotura, según la ecuación 4.5.

$$\sigma_F = \frac{3PL}{2bh^3} \quad \text{Ec. (4.5)}$$

Estos ensayos de compresión se realizaron a temperatura ambiente con una velocidad de 1mm/min y la máquina utilizada para ello fue una INSTRON modelo 8562.

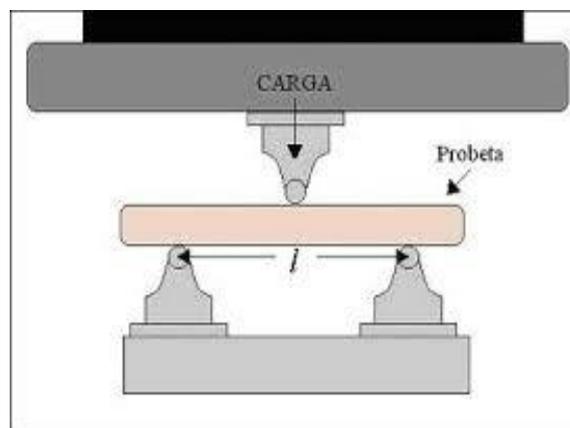


Figura 4.5: esquema del sistema del ensayo de flexión

4.6. Tenacidad

El factor crítico de concentración de tensiones, tenacidad (K_{1c}), puede medirse a partir de la geometría de las grietas desarrolladas en el material al indentar su superficie bajo una carga determinada (método IM). La deformación debida al indentador genera un campo de tensiones residuales de tracción, como consecuencia de la deformación irreversible que se produce en la zona debajo del contacto (“zona plástica”), produciendo unas fisuras con una morfología y dimensiones conocidas que crecen hasta alcanzar el equilibrio.

Para que se pueda utilizar el método IM en la medida de la tenacidad, una de las restricciones es que las fisuras han de ser iguales o mayores que la diagonal de la indentación ($2c \geq 2a$) (Figura 4.6).

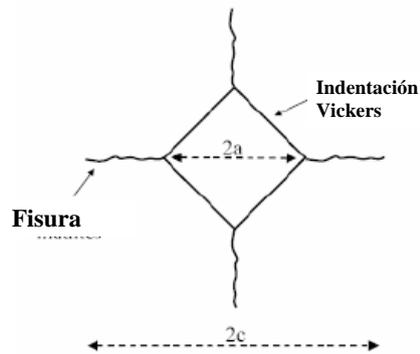


Figura 4.6: Medida de los parámetros para la determinación de la tenacidad por indentación Vickers, método IM

Otras restricciones que se han de cumplir para poder utilizar este método son que las dimensiones de la probeta sean lo suficientemente grandes para que pueda darse un desarrollo completo de las fisuras (se recomienda un espesor 10 veces superior a la longitud de la fisura); utilizar indentaciones Vickers perfectas, sin arrancar material (desconchamiento), y con fisuras simétricas, lo que implica que la superficie de la muestra no tenga tensiones residuales. Por último, el tamaño de grano ha de ser suficientemente pequeño para evitar interacciones (se recomiendan fisuras 10 veces superiores al tamaño de grano) [12].

Mediante el método IM, con penetradores tipo Vickers, la tenacidad se calcula aplicando la ecuación 4.6 desarrollada por Antis et al [13] o la ecuación 4.7 desarrollada por Evans y Charles [14].

$$K_{1C} = 0.016(E/H)^{1/2} P/C^{3/2} \quad \text{Ec. (4.6)}$$

$$K_{1C} = 0.07 B/E^{3/4} \quad \text{Ec. (4.7)}$$

donde, E es el módulo de Young, P la carga aplicada a través del indentador, H la dureza definida como la carga aplicada sobre el área proyectada y C el tamaño de la grieta que sale de la punta de la huella. En caso de no conocer el valor del cociente E/H, se puede usar el valor 25 [15], que es un promedio para materiales cerámicos. En este trabajo se utilizó la ecuación de Evans y Charles.

5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.1. Materias primas y caracterización

Las materias primas utilizadas para este proyecto son las que se muestran en la tabla 5.1.

Materias	Empresa suministradora
Alúmina Sasol (APA-0.5)	Sasol (USA)
SiC (Silar SC-9M)	Advanced Composite Materials (USA)
TiC	Nanostructured and Amorphous Materials (USA)

Tabla 5.1. Materias primas empleadas

Previamente al proceso de síntesis del composite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-TiC}$ se realizó una caracterización de cada una de las materias primas empleadas con el objetivo de determinar su pureza, tamaño de grano, morfología y densidad. El fundamento teórico de las diferentes técnicas experimentales empleadas ya ha sido explicado anteriormente en el apartado 4, ahora se detallará los resultados de estas técnicas sobre las materias primas utilizadas durante este proyecto.

5.1.1. Difracción de rayos X

En la figura 5.1 se muestran los difractogramas obtenidos para cada una de las materias primas empleadas. Se observa que la alúmina y el TiC son cristalinos y que no existe una presencia significativa de segundas fases y por tanto tienen el grado de pureza deseado. En el caso concreto del difractograma del SiC aparece una banda ancha alrededor de $32\text{-}40^\circ$ que podría ser debido a la presencia de material amorfo generado a partir de los precursores empleados durante la producción industrial de dicha materia prima.

En el caso de la alúmina los picos característicos se encuentran para 2θ medido respecto a la línea $K\alpha$ del Cu en 25° , 35° , 37.5° , 43° , 52° , 57° y 61° . En el caso del SiC los picos

característicos se encuentran en 34° , 36° y 60° y para el TiC aparecen en 36° , 42° y 61° para 2θ medido respecto a la línea $K\alpha$ del Cu.

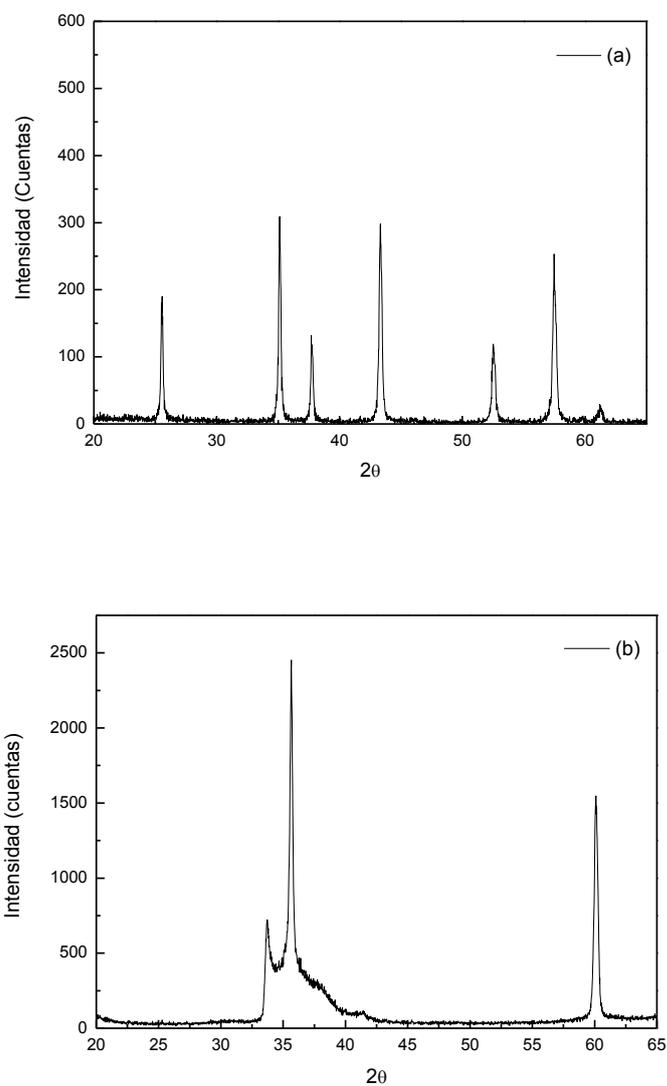


Figura 5.1. Difractogramas de alúmina alúmina Sasol (a), SiC (b), TiC (c)

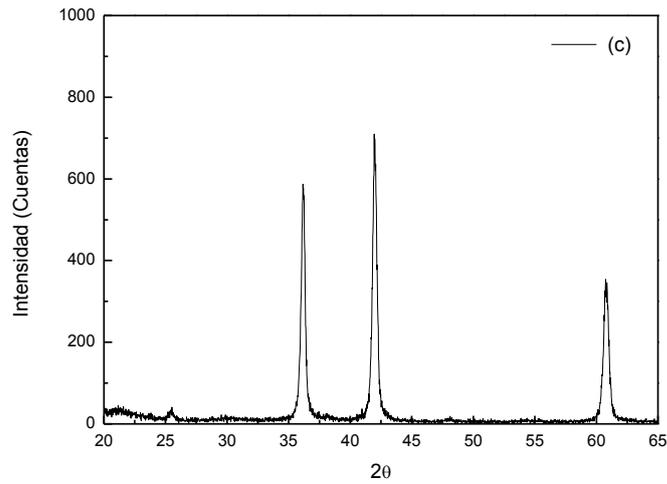


Figura 5.1 (cont). Difractogramas de alúmina alúmina Sasol (a), SiC (b), TiC (c)

5.1.2. FE-SEM.

En la figura 5.2 se muestra las micrografías de SEM para cada una de las materias primas donde se puede determinar el tamaño de grano promedio, la morfología y el grado de aglomeración. Las imágenes muestran la topografía superficial de las diferentes materias primas.

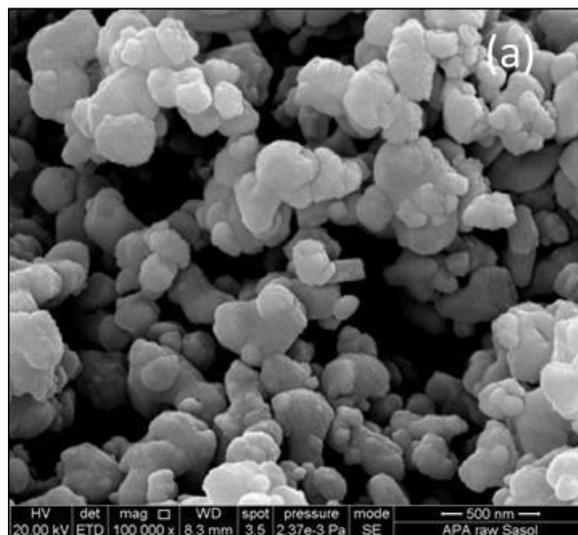


Figura 5.2. Microestructuras de SEM para la alúmina Sasol (a), SiC (b), TiC (c)

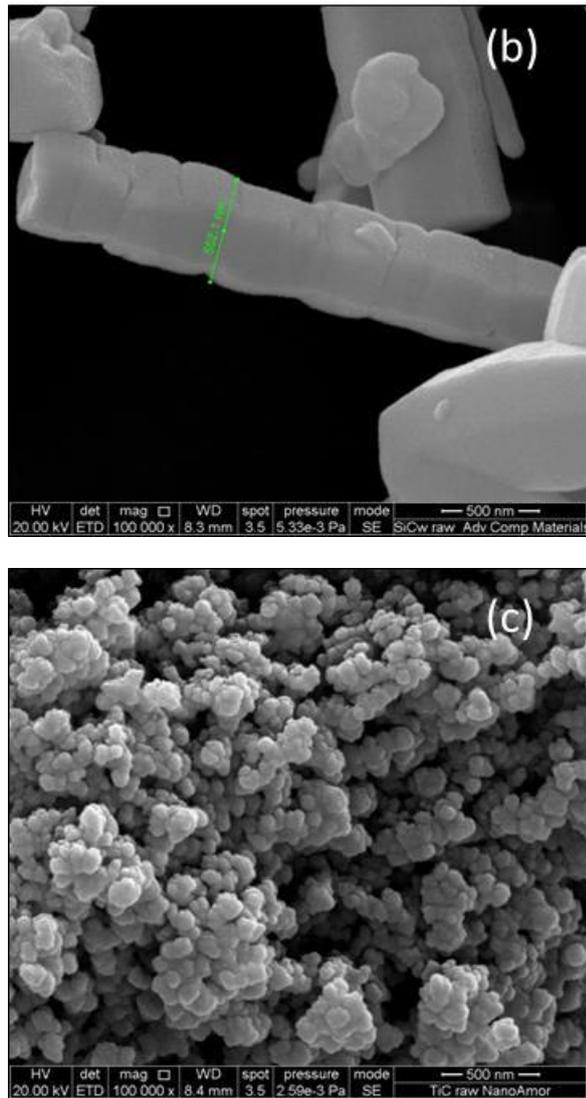


Figura 5.2(Cont). Microestructuras de SEM para la alúmina Sasol (a), SiC (b), TiC (c)

Tal y como se puede observar en la figura 5.2 (a) la alúmina presenta un tamaño de grano promedio de 500 nm con una morfología más o menos redondeada. Los whiskers de SiC figura 5.2 (b) muestran un diámetro de 500nm aproximadamente con una relación de aspecto L/d más de 10/1. El TiC (Figura 5.2 (c)) presenta un tamaño de grano promedio de 50 nm así como la presencia de algunos aglomerados.

5.1.3. Densidad real

Para determinar la densidad real del polvo de partida se emplea la picnometría de helio. Para ello, antes de realizar el proceso, se desgasifican las muestras toda la noche en vacío y a 150 °C para eliminar las posibles especies adsorbidas en superficie. Los resultados obtenidos son los que se muestran en la tabla 5.2.

Material	Densidad (g/cm ³)
Al ₂ O ₃ Sasol	3.9217±0.001
TiC	4.5830±0.0088
SiC	3.2468±0.0051

Tabla 5.2. Densidad real de las materias primas

5.2. Síntesis y sinterización

5.2.1. Síntesis

Para la síntesis del composite Al₂O₃-SiC-TiC con una relación de 42% v/v Al₂O₃, 36% v/v SiC y 22% v/v TiC se emplea un molino de rodillos. En la figura 5.3 se muestra un esquema del proceso de síntesis seguido. Previamente a la obtención del composite se desaglomera cada una de las materias primas en un molino de rodillos durante 48h. Para ello y teniendo en cuenta la densidad real y el porcentaje de cada uno de los reactivos, se pesa la cantidad adecuada de cada materia prima por separado y se ponen en botes de polipropileno con bolas de alúmina y propanol como disolvente. Trascurrido este tiempo se mezclan las tres materias primas juntas en un nuevo recipiente de polipropileno y se pone a rodar en el molino de rodillos durante otras 48 h para finalmente obtener el composite. Trascurrido este tiempo la barbotina se seca inicialmente a 90°C y posteriormente a 120°C y se tamiza por una malla de 185 micras.

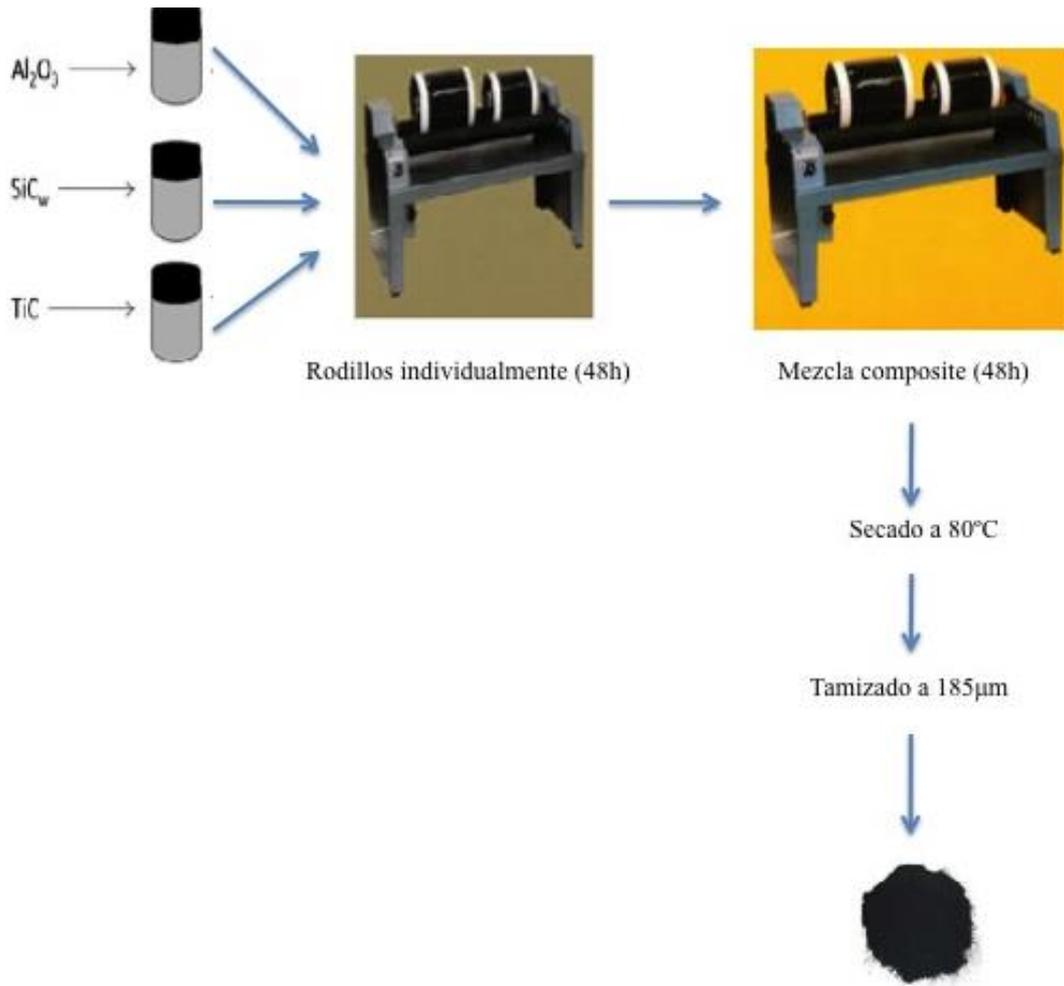


Figura 5.3: esquema del proceso de preparación y síntesis.

5.2.2. Sinterización

Con el objetivo de determinar la temperatura de sinterización adecuada del composite se ha realizado previamente un estudio dilatométrico. Para ello, en un molde de grafito de 20 mm de diámetro se introducen 4 gramos del composite sintetizado y se sinteriza hasta 1800°C empleando una rampa de calentamiento de 100°C/min y aplicando una presión de 16 MPa a lo largo de todo el proceso. En la figura 5.4 se muestra el movimiento relativo del pistón durante la sinterización así como su velocidad en función de la temperatura de sinterización. Se observa que el material empieza a sinterizar alrededor de 1100°C con una velocidad máxima de contracción alrededor de 1750°C aproximadamente. También se puede ver que la muestra no completa la

sinterización dado que la presión empleada es muy baja y debido a las elevadas temperaturas de sinterización que requieren el SiC y el TiC [16].

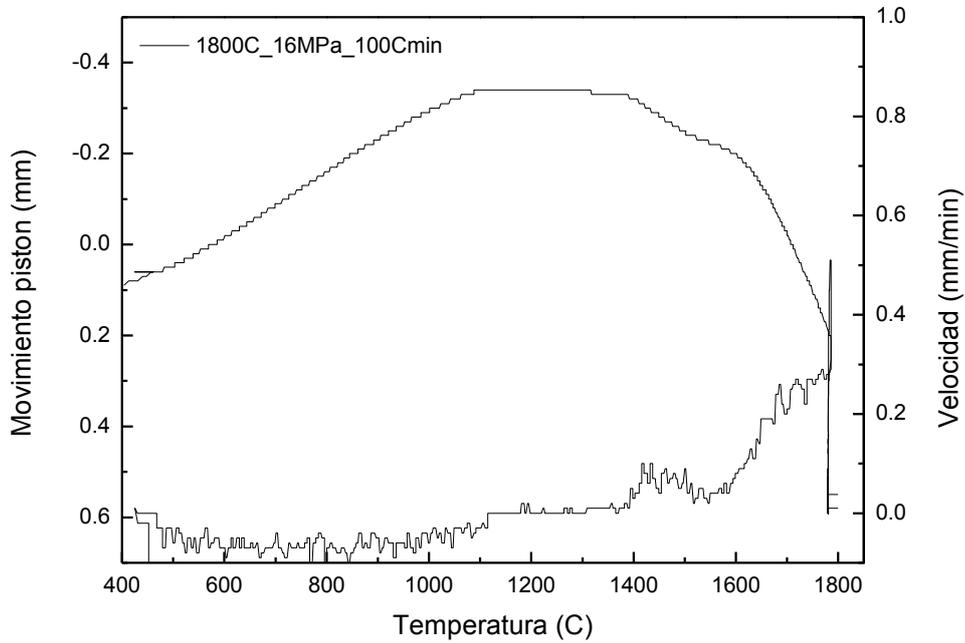


Figura 5.4. Curva dilatométrica 1800°C/1min/16MPa 100°C/min

A partir de esta curva se ensayan distintos ciclos de sinterización modificando diferentes parámetros como la rampa de sinterización, la presión aplicada y el momento de aplicarla, el tiempo de estancia, etc... para intentar obtener un material con una elevada densidad. En la tabla 5.3 se resumen los distintos ciclos de sinterización estudiados.

Muestra	Presión intermedia (MPa)	Presión final (MPa)	Temperatura final (°C)	Velocidad (°C/min)	Tiempo de estancia (min)
M1	-	40(ciclo completo)	1780	100	5
M2	20(600-1350)	40(1350-1780)	1780	100	5
M3	20(600-1550)	40(1550-1780)	1780	100	5
M4	40(600-1550)	40(1550-1780)	1780	100	5
M5	40(600-1550)	40(1550-1780)	1780	50	5
M6	16(600-1150) 20(1150-1200) 40(1200-1400)	40(1550-1780)	1780	50	5
M7	16(600-1600) 40(1600-1650)	40(1650-1780)	1780	50	5
M8	16(600-1600) 40(1600-1650)	40(1650-1780)	1780	50	20

Tabla 5.3. Ciclos de sinterización empleados

6. CARACTERIZACIÓN

6.1.1. Densidad

En la tabla 6.1 se muestran los valores de densidad obtenidos por el método de Arquímedes para cada una de las muestras sinterizadas según los ciclos de la tabla 5.3.

Muestras	Densidad (%)
M1	95.7±0.8
M 2	95.1±1
M 3	95.6±0.5
M 4	96.1±0.6
M 5	95.7±0.3
M 6	95.2±0.7
M 7	96.3±0.5
M 8	95.7±1

Tabla 6.1: valores de densidad

Los valores de densidad obtenidos no superan en ninguno de los casos 97% de densidad. Esto puede deberse a la baja presión aplicada durante el proceso de sinterización así como a la dificultad para sinterizar el SiC y el TiC debido a la baja difusión del SiC en el TiC [17]. Otro motivo por el que se consigue una baja densidad, puede ser debido a la existencia de defectos en el cuerpo en verde que no se pueden eliminarse durante el proceso de sinterización.

6.1.2. Caracterización microestructural

En la figura 6.1 se muestra la microestructura obtenida por FE-SEM de las muestras sinterizadas según los ciclos mostrados en la tabla 5.5. Se aprecia un crecimiento normal de grano tras el proceso de sinterización, no observándose diferencias microestructurales entre ellas. La fase más oscura corresponde a la alúmina y el SiC mientras que la fase más clara corresponde al TiC. También se puede observar que la sinterización por SPS permite controlar el tamaño de grano final no observándose un

gran aumento respecto al tamaño de grano de partida. En las micrografías se pueden ver los whiskers de SiC así como la presencia de algunos granos de alúmina con bordes de grano rectos, lo que indicaría que ha llegado a una situación de equilibrio con una configuración de mínima energía.

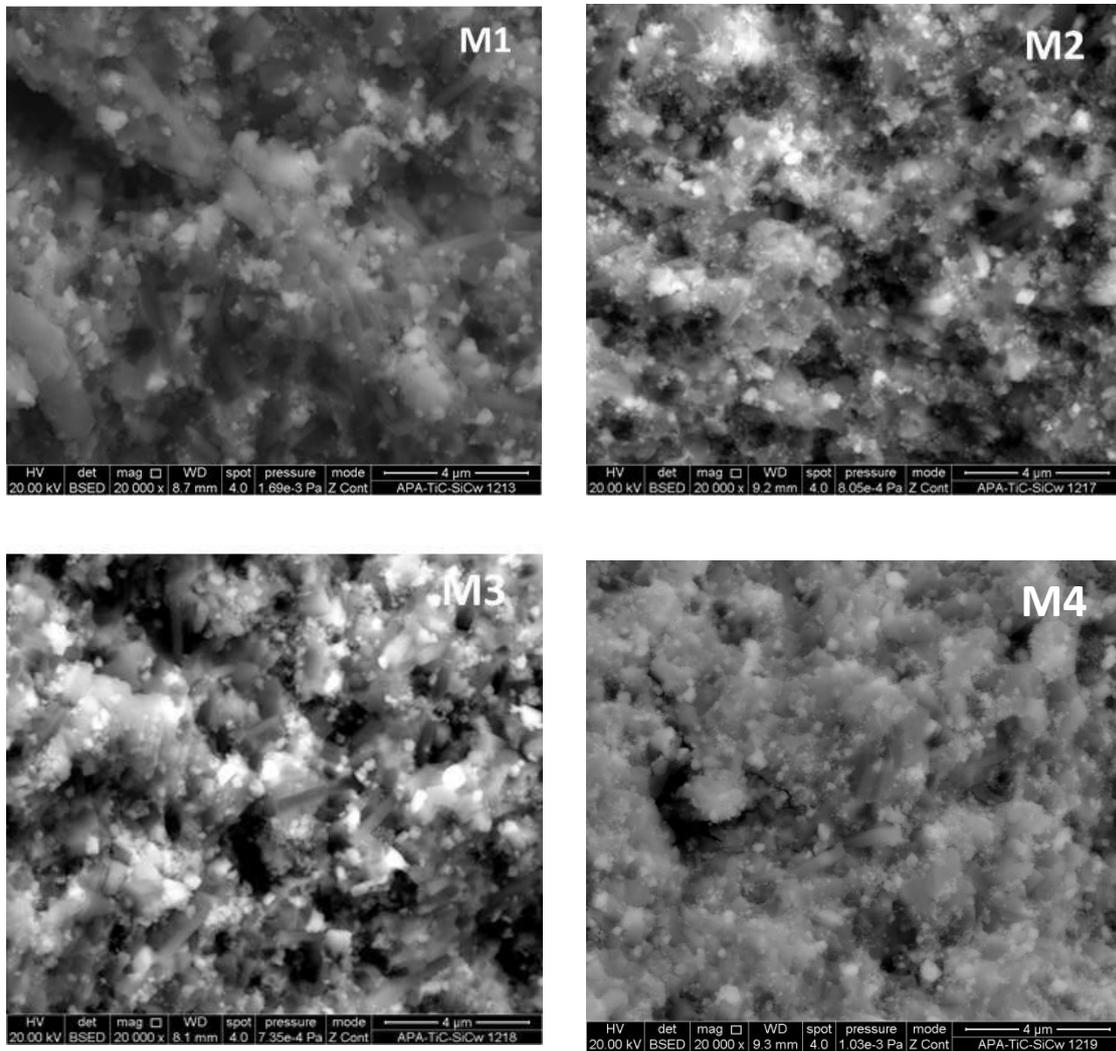


Figura 6.1. Microestructuras de FE-SEM Al₂O₃-SiC-TiC tras la sinterización por SPS

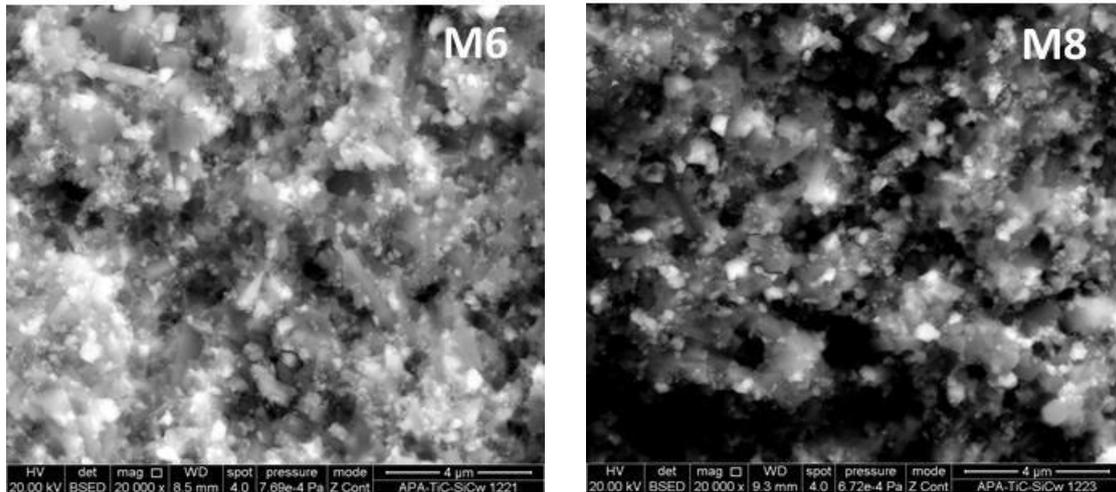


Figura 6.1 (cont). Microestructuras de FE-SEM Al_2O_3 -SiC-TiC tras la sinterización por SPS

6.1.3. Caracterización mecánica

Después de realizar la sinterización de la muestra, es necesario preparar las probetas para su posterior caracterización mecánica. Este paso, al contrario de lo que puede parecer a primera vista, es una parte fundamental del proceso debido a que su correcta realización influirá de una manera determinante en la precisión de los ensayos que se realizarán después. El proceso de preparación consiste en varias etapas:

1. Rectificado:

La muestra obtenida del SPS, después de haberle retirado los restos de grafito adheridos a su superficie, debe ser rectificada. Este proceso tiene el propósito de conseguir que las caras superior e inferior de la pieza sean planoparalelas.

2. Corte:

Se realiza en la misma máquina en la que se realiza el proceso de rectificado. Con este proceso se pretende conseguir probetas con las dimensiones establecidas según la norma ISO6872:2008.

Para el proceso de rectificado y corte se empleó un equipo Boccadoro modelo TM3-A.

3. Pulido:

Las muestras mecanizadas se pulieron por una cara hasta rugosidad de $1\mu\text{m}$ y se eliminaron las aristas para el ensayo de resistencia mecánica según lo establecido en la norma ISO6872:2008.

6.1.3.1. Ensayo de dureza Vickers

Se midió la dureza Vickers de las muestras sinterizadas y mecanizadas como se explicó anteriormente mediante microindentación aplicando una carga de 200 gf durante 10 segundos. En este ensayo se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 6.2.

Muestra	Hv (GPa)
M1	13.7 ± 1
M2	11.1 ± 2
M3	13.1 ± 2
M4	15.0 ± 1
M6	16.0 ± 0.2
M8	15.1 ± 2

Tabla 6.2. Datos de dureza vickers

Tal y como se muestra en la tabla 6.2, el promedio de los valores de dureza obtenidos es aproximadamente de 14 GPa. Dichos valores son un poco inferiores al valor de dureza que posee un material monolítico de alúmina debido a la baja densidad obtenida para cada una de las muestras tras el proceso de sinterización.

6.1.3.2. Ensayo de flexión. Resistencia mecánica

Las muestras mecanizadas según se explicó anteriormente y con dimensiones de 3x4x14 mm fueron ensayadas a flexión. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.3.

Muestra	σ_y (MPa)
M1	487±45
M2	428±18
M3	507±24
M4	450±6
M5	Se rompió
M6	409
M7	Se rompió
M8	471±38

Tabla 6.3. Datos de resistencia mecánica

Los valores de resistencia mecánica obtenidos son superiores a los que presenta un material de alúmina debido al refuerzo de los whiskers de SiC. Se puede observar que todos los valores están dentro del mismo orden de magnitud, lo que cabe pensar que pueden presentar un tamaño de defecto crítico similar. Para las muestras M5 y M7 no se indica el valor de resistencia mecánica debido a la ruptura de las mismas durante el proceso de mecanizado dado la presencia de defectos en las mismas.

6.1.3.3. Tenacidad

Para determinar la tenacidad de las muestras sinterizadas se realizaron indentaciones sobre la cara pulida de las mismas aplicando una carga de 20Kgf durante 10 segundos. En la figura 6.2 se muestra un ejemplo de una de las huellas obtenidas.



Figura 6.2. Ejemplo de una huella obtenida por indentación

La tenacidad se calculó con la ecuación (4.7) mostrada en el apartado 4.6 de técnicas experimentales. Los resultados obtenidos se indican en la tabla 6.4.

Muestra	K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})
M1	5.0±0.5
M2	4.3±0.4
M3	4.7±0.4
M4	4.6±0.5
M6	4.9±0.8
M8	4.8±0.5

Tabla 6.4. Datos de tenacidad.

En este caso, los valores de tenacidad conseguidos son ligeramente superiores a los de la matriz de alúmina debido al reforzamiento proporcionado por las fibras de SiC. Son varios los mecanismos que se proponen en la literatura para explicar el reforzamiento de las fibras sobre una matriz cerámica entre los que se citan:

- Desviación de la grieta. Una vez encontrado el refuerzo, la grieta se desvía aumentando el nivel de esfuerzo necesario para propagarla.
- Rotura del whisker. Los whiskers mantienen el material unido hasta que un incremento de la carga produce la rotura de las mismas y por ello la grieta prosigue.
- Extracción del whisker. La fricción que generan los whiskers cuando se arrancan de la matriz absorbe energía con lo que es necesario aplicar un esfuerzo mayor para conseguir que la grieta avance.

En nuestro caso concreto el mecanismo de reforzamiento podría deberse a una combinación de los dos primeros mecanismos explicados, tal y como indican Y. Zhang y colaboradores [18].

7. CONCLUSIONES

- Se ha sintetizado un material compuesto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-TiC}$ empleando un método sencillo, económico y fácil de escalar industrialmente.
- El composite de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-TiC}$ se ha sinterizado mediante Spark Plasma Sintering (SPS).
- El empleo de bajas presiones durante el proceso de sinterización y la dificultad para sinterizar el SiC y el TiC debido a la baja difusión del SiC en el TiC reducen de una forma importante la densificación final del compuesto, no pudiéndose conseguir densidades superiores al 97% en los composites de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-TiC}$.
- Los valores de resistencia mecánica y de tenacidad a la fractura obtenidos son ligeramente superiores a los que presenta un material monolítico de alúmina debido al reforzamiento de las fibras de SiC en la matriz.
- La optimización del material de partida es importante para mejorar la densificación del compuesto. Por ello, el empleo de la atrición o de la atomización del material de partida es necesario para obtener un cuerpo en verde con una densidad adecuada y libre de defectos lo que influirá en la densidad y en las propiedades finales del material sinterizado.

8. REFERENCIAS

- [1] S. Kalpakjian, S. R. Schmid. *Manufactura, Ingeniería y Tecnología*. Quinta Edición. Ed., Pearson Education. ISBN: 978-970-26-1026-7.
- [2] R.T. Coelho, S. Yamada, D.K. Aspinwall y M.L.H. Wise. The application of polycrystalline diamond (PCD) tool materials when drilling and reaming Aluminium based alloys including MMC. *International Journal of Machine Tools and manufacture* **35** 761-774 (1995).
- [3] P. Hedenqvist, M. Olsson, P. Wallén, A. Kassman, S. Hogmark y S. Jacobson. How TiN coatings improve the performance of high speed steel cutting tools. *Surface and Coatings technology* **41** 243-256 (1990).
- [4] H. Pastor. Titanium-Carbonitride based alloys for cutting tools. *Materials Science and Engineering* **105-106** 401-409 (1988).
- [5] A. Sentihil Kumar, A. Raja Durai y T. Sornakumar. Wear behaviour of Alumina based ceramic cutting tools on machining steels. *Tribology International* **39** 191-197 (2006).
- [6] A.G. Evans y D.B. Marshall. The mechanical behaviour of ceramic matrix composites. *Acta Metallurgica* **37** 2567-2583 (1989).
- [7] J. Sancho, L.F. Verdeja, A. Ballester. *Metalurgia extractiva. Volumen II. Procesos de obtención*. Ed. Síntesis S.A. ISBN: 9788477388036.
- [8] Steven F. Wayne y Sergej-Tomislav Buljan. The role of thermal shock on tool life of selected ceramic cutting tool materials. *Journal of the American Ceramic Society* **72** 754-760 (1989).
- [9] M.F. Ashby, D.R.H. Jones. *Materiales para ingeniería 2. Introducción a la microestructura, el procesamiento y el diseño*. Ed. Reverté. ISBN: 9788429172560

[10] J. E. Blendell. Solid-state sintering. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. ISBN: 0-08-0431526. pp. 8745-8750.

[11] Z. HE and J. Ma. Grain-growth law during Stage 1 sintering of materials. Journal of Physics D: Applied Physics **35** 2217-2221 (2002).

[12] G. Balart Giró. Projecte de fin de carrera Entinyer europeu de materials « Estabilitat tèrmica en aire de 3Y-TZP nitrurada superficialment » Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona (2008).

[13] G. Antis., P. Chantikul , B. Lawn, D. Marshall. “A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness. I, Direct Crack Measurements”. Journal of American Ceramic Society **64** 533-538 (1981).

[14] A. Evans, E. Charles “Fracture toughness determinations by indentation” Journal of American Ceramic Society **59** 371-372 (1976).

[15] J. Dusza, P. Sajgalík “Handbook of Advanced Material Testing in Fracture Toughness and Strength testing of Ceramic Composites” Cap. 25. in Marcel Dekker, 554-560 (1995).

[16] Y. Luo, S. Li, W. Pan, L. Li. Fabrication and mechanical evaluation of SiC-TiC nanocomposites by SPS. Materials Letters **58** 150-153 (2003).

[17] J. Chen, WJ. Li, W. Jiang. Characterization of sintered TiC–SiC composites. Ceramics International **35** 3125–3129 (2009).

[18] Y. Zhang, L. Wang, W. Jiang, G. Bai and L. Chen. Effect of fabrication method on microstructure and properties of Al₂O₃-TiC composites. Materials Transactions **46** 2015-2019 (2005).