

00574  
2  
25



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química  
División de Estudios de Posgrado

## INCORPORACION DEL $ZrO_2$ COMO REFUERZO EN COMPOSITOS BASE ALUMINIO

T E S I S  
Que para obtener el grado de  
MAESTRO EN METALURGIA  
p r e s e n t a  
IQM. SERGIO GARCIA GALAN



México, D. F.

1999

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

275046



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA  
DIRECCIÓN

ING. LEPOLDO SILVA GUTIÉRREZ  
Director General de la Administración Escolar  
Presente.

AT'N: Lic. Antonio Díaz García  
Jefe de la Unidad de Registro e Información

Me es grato informarle que el alumno IQM SERGIO GARCÍA GALÁN, presentará próximamente su examen para obtener el grado de Maestría en Metalurgia ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Joan Genescá Llongueras (FQ)
Primer Vocal	Dr. Julio Juárez Islas (IIM)
Secretario:	Dr. Bernardo Hernández Morales (FQ)
Primer Suplente:	M. en C. José Alejandro García Hinojosa (FQ)
Segundo Suplente:	M. en C. José Luis Albarrán Gómez (IF)

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Ciudad Universitaria, D. F., 30 de junio de 1997.

El Director

  
Dr. Enrique R. Bazúa Rueda

C.c.p. Integrantes del Jurado  
C.c.p. Coordinador de Área  
C.c.p. Departamento de Control Escolar  
C.c.p. Interesado  
\*ggm.

**FACULTAD DE QUÍMICA**  
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE**  
**MÉXICO**

**INCORPORACIÓN DEL  $ZrO_2$  COMO REFUERZO EN COMPÓSITOS BASE**  
**ALUMINIO**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**  
**MAESTRO EN METALURGIA**

**Presenta:**

**IQM. Sergio García Galán**

**Asesor del Tema:**

**M. en C. Alberto Ingalls Cruz**

**Tema desarrollado en los laboratorios de Comportamiento Mecánico  
y Metalografía de Posgrado del Departamento de Ingeniería  
Metalúrgica de la Facultad de Química de la UNAM.**

*A mi esposa Paty: mil gracias por todo el amor, apoyo y comprensión que he recibido durante todo el tiempo que hemos compartido. Con tu gran valor y coraje que diariamente tienes me has mostrado la fuerza para seguir adelante. A ti y a nuestros hijos que son mi energía vital; les dedico este trabajo, que juntos realizamos.*

*A mis hijos Estrellita y Andrés: que son la fuente inagotable de amor, alegría y bellos momentos que diariamente compartimos.*

*A mis padres Sergio y Nelly: quienes con su amor y ejemplo me han ensañado el camino de la rectitud y la perseverancia, herramientas con las cuales podemos alcanzar todas las metas propuestas.*

*A mis suegros David y Hortensia: de quienes he recibido un gran ejemplo de lucha para superar los obstáculos que se presentan diariamente.*

*A mis hermanos Ricardo y Ernesto: gracias por su cariño y apoyo durante toda mi vida.*

*A mi asesor M en C Alberto Ingalls Cruz: por sus valiosos consejos y el tiempo dedicado para alcanzar la culminación de este trabajo.*

*Al IQM. Gerardo Arámburo Pérez: por su valiosa colaboración durante el desarrollo de esta tesis.*

*Al Dr. Carlos González Rivera: por el interés mostrado y sus consejos.*

# ÍNDICE

Resumen	1
Abstract	2
I. Introducción	3
II. Antecedentes	5
2.1 Materiales Compuestos de Matriz Metálica	5
2.1.1 Procesado de Materiales Compuestos Base Aluminio	7
2.1.2 Materiales de Refuerzo en Aleaciones Base Aluminio	10
2.1.3 Desgaste en Materiales Compuestos Base Aluminio	14
2.2 Metalurgia de Polvos	16
2.3 El Óxido de Zirconio ( $ZrO_2$ )	19
III. Desarrollo Experimental	21
3.1 Etapa I. Obtención de la Matriz de Aluminio	21
3.2 Etapa II. Proceso Sol-Gel del Óxido de Zirconio	26
3.3 Etapa III. Incorporación del Gel de Zirconio a la Matriz de Aluminio	29
3.4 Etapa IV. Caracterización del Material Compuesto Al- $ZrO_2$	30
IV. Resultados	33
V. Análisis de Resultados	56
VI. Conclusiones	60
VII. Bibliografía	61
Apéndice	66

## RESUMEN

En este trabajo se estudió una nueva técnica de síntesis del material compuesto Al-ZrO<sub>2</sub>. Esta técnica involucra a los procesos de metalurgia de polvos del aluminio y al sol-gel del óxido de zirconio.

En una primera etapa, el estudio consistió en obtener una matriz de aluminio con porosidad interconectada de aproximadamente 20%, y dimensiones: largo 31.75 mm, ancho 12.7 mm y espesor 6.35 mm. Las condiciones óptimas de sinterización para estas probetas, son: temperatura 600°C y tiempo 60 minutos en una atmósfera inerte de argón.

Posteriormente, se obtuvo el gel de hidróxido de zirconio. Esta es una parte importante del trabajo debido a que durante la formación del hidróxido de zirconio se puede obtener aglomeración del gel o precipitados de gran tamaño, los cuales no podrían ser infiltrados en la matriz de aluminio.

La siguiente etapa del trabajo consistió en realizar la infiltración del gel de hidróxido de zirconio en la matriz de aluminio, mediante la inmersión de las muestras porosas en la solución que contiene el gel.

Se realizó una serie de ensayos mecánicos para determinar la resistencia a la penetración, resistencia a la flexión, resistencia a la compresión y resistencia al desgaste del material compuesto obtenido. Se encontró que los valores de todas las propiedades, excepto la resistencia a la penetración, se incrementaron con respecto a los valores encontrados en la matriz metálica sin reforzante.

## ABSTRACT

Through this work we have developed a new metal-matrix composite (MMC) using aluminium as the metallic base and zirconia ( $ZrO_2$ ) as the reinforcement material.

The fabrication method consisted of a combination of powder metallurgy followed by a sol-gel procedure. This is a new route to fabricate a MMC.

The metallic matrix was produced in the form of a "parallelepiped" (length=31.75 mm, width=12.7 mm, thickness=6.35mm), with a porosity of 20 %/o. The optimal conditions for the sintering process were: hold at 600°C during 60 minutes.

The sol-gel procedure consisted of two steps: (1) production amorphous zirconium hydroxide particles of suitable size, and (2) incorporation of these particles into the matrix, by immersion.

The mechanical properties of the composite (hardness, bending strength, compression strength, and wear resistance) were compared to those of the metal-matrix. In all cases, except hardness, the composite showed higher values of the mechanical properties measured.



# I. INTRODUCCIÓN

El potencial de los materiales compuestos de matriz metálica (MCM) para mejorar las propiedades de las aleaciones convencionales es ampliamente reconocido. Este tipo de materiales se fabrican utilizando diferentes técnicas como son: co-depositación en rocío o atomización, fundición y metalurgia de polvos. El beneficio de utilizar materiales compuestos de matriz metálica radica en la combinación de las propiedades de la matriz y el reforzante, lo cual tiene como consecuencia mejores propiedades.

El atractivo que presenta la metalurgia de polvos se basa en que permite la fabricación, de una manera económica, de piezas de alta calidad, estructuralmente homogéneas y con buena tolerancia. Aunque los métodos que utilizan la metalurgia de polvos involucran un mayor tiempo de proceso, es más económico para la fabricación de piezas complejas y objetos pequeños. De hecho, todas las herramientas de corte de tamaño pequeño se fabrican por este método.

Existen muchas razones para seleccionar materiales compuestos de matriz de aluminio o de aleaciones de aluminio: buena resistencia a la corrosión, baja densidad y mejor resistencia. Un gran número de investigaciones se han enfocado a utilizar como reforzante carburo de silicio y alúmina ya que presentan gran compatibilidad con la matriz de aluminio.

La obtención de materiales compuestos de matriz metálica de aluminio elaborados por metalurgia de polvos, utiliza convencionalmente la operación o etapa de mezclado para incorporar las partículas del material de refuerzo con el polvo de aluminio, aplicándose posteriormente la compactación y la sinterización de las piezas (1).

En trabajos desarrollados anteriormente para la obtención del material compuesto aluminio-óxido de zirconio mediante la técnica convencional de metalurgia de polvos, se observa que las piezas resultantes no presentan mejoría en sus propiedades (2,3).

El objetivo del presente trabajo es: desarrollar una nueva tecnología para lograr la síntesis del material compuesto de matriz metálica de aluminio utilizando como reforzante el óxido de zirconio.

Esta nueva técnica experimental involucra la obtención de la matriz de aluminio por metalurgia de polvos y la incorporación del zirconio mediante el proceso sol-gel, considerando los siguientes pasos:

- La matriz metálica debe presentar un cierto grado de porosidad interconectada, el cual se controla durante la etapa de compactación.
- La incorporación del reforzante se realiza mediante la infiltración del hidróxido de zirconio obtenido por el proceso sol-gel.
- Durante la etapa de sinterización se realiza simultáneamente la consolidación de la matriz de aluminio y la transformación del hidróxido de zirconio a óxido de zirconio.

Finalmente las propiedades mecánicas del material compuesto aluminio-óxido de zirconio sintetizado mediante esta nueva técnica fueron evaluadas.

## II. ANTECEDENTES

### 2.1 Materiales Compuestos de Matriz Metálica

Los metales son, por mucho los materiales ingenieriles más versátiles. Son fuertes y resistentes, pueden ser deformados plásticamente y aún pueden ser reforzados por una amplia variedad de métodos.

Un material compuesto puede ser definido como una combinación macroscópica de dos o más materiales distintos que presentan una interfase reconocible entre ellos, es decir que se observa que son mutuamente insolubles (4). Debido a que los materiales compuestos son generalmente utilizados por sus propiedades estructurales, la definición puede restringirse a incluir únicamente a aquellos materiales que contengan elementos reforzantes, ya sea en forma de fibras, esferas, hojuelas, agregados cortos, partículas, dentro de un material que sirve de soporte, conocido como matriz.

Los materiales compuestos contienen una fase discontinua que es el reforzante la cual es más dura y resistente respecto a la fase continua que es la matriz, incrementándose así las propiedades finales del material.

La producción de materiales compuestos se clasificaba principalmente de acuerdo al estado físico de la matriz al momento de incorporar el reforzante a la matriz (5):

- 1.- Métodos en estado líquido (fundición);
- 2.- Métodos en estado sólido, en donde se mezclan polvos metálicos con polvos cerámicos (reforzantes) y ambos se prensan para obtener un producto final (pulvimetalurgia).

Actualmente existe otra clasificación para los procesos de fabricación de materiales compuestos:

- 1.- *Ex-situ*. Que involucra aquellos procesos en donde la fabricación del compuesto se realiza mediante mezclado (métodos en estado sólido y líquido).
- 2.- *In-situ*. En donde la fase reforzante se sintetiza dentro de la matriz durante las fabricación del material compuesto.

Los procesos in-situ pueden crear una variedad de morfologías del reforzante, que pueden ir de discontinuo a continuo y permiten que el reforzante pueda ser una fase dúctil o cerámica.

Existe un gran número de procesos y clases de materiales compuestos in-situ, incluyendo los procesos donde la precipitación del reforzante ocurre en estado líquido y procesos donde la precipitación ocurre en estado sólido.

Generalmente el reforzante en compósitos in-situ de matriz metálica o intermetálica se encuentra en el intervalo de tamaños de 0.5-5 micrómetros y las fracciones en volumen en el rango de 0-0.50. Las ventajas potenciales de los compósitos in-situ comparados con los compósitos producidos por métodos ex-situ son:

- a) Menor tamaño de la partícula reforzante;
- b) Interfases partícula-matriz libres de oxidación;
- c) Partículas termodinámicamente estables;
- d) Mejor distribución del tamaño de las partículas.

La síntesis de los materiales compuestos in-situ se realiza típicamente mediante procesos de precipitación y la elección del reforzante está limitada a partículas termodinámicamente estables dentro de la matriz en particular. El tamaño y la forma de la partícula están controlados por los procesos de nucleación y crecimiento durante el proceso y la síntesis (6).

Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos son el resultado del comportamiento combinado de los siguientes componentes:

- 1) reforzante;
- 2) matriz;
- 3) interfase entre el reforzante y la matriz.

Una buena adhesión entre la matriz y el reforzante implica que se formen uniones atómicas o moleculares uniformes a lo largo de la interfase. La resistencia de la unión

puede variar desde los enlaces débiles tipo Van der Waals hasta los enlaces covalentes fuertes. El contacto íntimo a nivel atómico o molecular ayuda a la adhesión.

Es de gran importancia el poder controlar el grado de unión entre la matriz y el reforzante. Para esto, es necesario conocer los diferentes tipos de unión, que pueden actuar en cualquier instante.

#### Unión Mecánica.

El simple efecto de la adhesión mecánica entre dos superficies puede conducir a un grado considerable de unión, aunque en la mayoría de los casos la unión mecánica por si sola no es suficiente. La unión mecánica puede ser incrementada en presencia de la unión química.

#### Unión Química.

1.- Unión por disolución y humectabilidad. En este caso, la interacción entre los componentes se efectúa a escala electrónica. Debido a que este tipo de interacción es de rango corto es importante que los componentes se encuentren en contacto a escala atómica, lo que implica que las superficies deben estar apropiadamente preparadas para remover las impurezas. Cualquier tipo de contaminación de la superficie del reforzante impedirá el contacto íntimo entre los componentes.

2.-Unión por Reacción. En este caso, existe un transporte de átomos desde uno o ambos componentes en el sitio de la reacción, es decir la interfase. Este transporte atómico esta controlado por un proceso difusional. En los sistemas metálicos se encuentra comúnmente la formación de soluciones sólidas y compuestos intermetálicos (7).

#### **2.1.1 Procesado de Materiales Compuestos Base Aluminio.**

Algunos investigadores han revisado la síntesis de materiales compuestos de matriz metálica (8,9,10) y especialmente los materiales compuestos de matriz de aluminio (8,10-12). El proceso tradicional de metal fundido involucra una gran variedad de métodos, algunos de estos son: mezclado/vórtice, infiltración, y reocolada, algunas de estas rutas involucran un proceso secundario como la extrusión. Existen otros métodos de fabricación

o síntesis de materiales compuestos, dentro de los cuales podemos citar: metalurgia de polvos, atomización/codepositación y procesos in-situ.

#### Mezclado/Vórtice.

En el método de mezclado/vórtice el pretratamiento y la preparación de la fase de relleno que es introducida en forma continua en la matriz fundida durante su agitación y posteriormente colada. El uso de atmósfera inerte o vacío es esencial para evitar el atrapamiento de gases. El mezclado puede ser afectado ultrasónicamente o por la barra mezcladora, centrifugado o por procesos de gravedad-cero que utilizan ultra alto vacío y altas temperaturas durante tiempos prolongados. Se ha descubierto un método de inyección inercial para estos procesos (13). En este tipo de proceso las dificultades que se presentan son: segregación, aparición de una fase secundaria en la matriz, aglomeración de las partículas cerámicas, fractura de las partículas durante la agitación y reacciones interfaciales. Comercialmente el proceso DURAL incorpora mediante este método partículas de SiC y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el aluminio fundido(14).

#### Infiltración.

En la infiltración, el metal fundido penetra en una preforma o cama de partículas pretratadas mediante la aplicación de presión o sin ella. En este último caso el metal fundido se incorpora en el reforzante por filtración. Este método se lleva a cabo normalmente al aire, gas inerte o atmósfera evacuada. Mortensen et al.(15) han asociado esta técnica con desventajas tales como: reforzamiento, contacto del reforzante, distorsión estructural de la preforma, gran tamaño de grano y reacciones interfaciales indeseables. Estas desventajas culminan en heterogeneidad estructural.

La primera aplicación comercial fue la fabricación de pistones para diesel utilizando aleaciones de aluminio con fibras cortas de alúmina por Toyota Motor Corporation (9, 16,17). La aleación de aluminio fundido es vertida en una preforma de fibras cortas de alúmina, la cual se encuentra dentro de un molde pretratado y posteriormente se aplica presión para el llenado. Los pistones de material compuesto tienen mejores atributos que aquellos que no contiene el reforzante.

Reocolada.

La reocolada permite la introducción por agitación de partículas o fibras cortas pretratadas en la matriz fundida solidificante de alta viscosidad y suspensión dendrítica tixotrópica. De esta forma se atrapa mecánicamente el refuerzo cerámico y se evita cualquier tipo de segregación. Con la agitación continua se reduce la viscosidad de la masa, teniéndose una suspensión no dendrítica, de tal forma que se obtiene una interacción entre la matriz fundida y la fase de relleno, con lo cual se incrementa la adhesión y la humectación entre estas dos fases.

Una característica fundamental de esta técnica es que la aleación de la matriz se mantiene isotérmicamente dentro del rango de solidificación junto con el reforzante y es mecánicamente agitado. La agitación ayuda a romper la fase sólida en formas más pequeñas, evitándose la formación de aglomerados.

Metalurgia de polvos.

La metalurgia de polvos es utilizada tanto en la síntesis de materiales compuestos de matriz de aluminio como en materiales compuestos de matriz cerámica debido a los métodos de relativo bajo costo, como son: compactación simple, doble compactación y la deformación mecánica que sigue al prensado en caliente. También es posible utilizar métodos de alto costo como son: compactación isostática e hidrostática, compactación dinámica en caliente y compactación explosiva. La metalurgia de polvos involucra la mezcla de los polvos de la matriz y el reforzante discontinuo, la compactación a bajo condiciones ambientales o en caliente y la consolidación o sinterización. En esta técnica de estado sólido, durante la consolidación se alcanzan intervalos de temperatura de subfusión para obtener resultados óptimos. Dependiendo de la morfología del reforzante o de las propiedades deseadas se puede aplicar un procesado posterior mediante mecanismos de deformación mecánica.

Ejiofor et al. (18) en investigaciones recientes han obtenido materiales compuestos zircon/Al-Si, los cuales presentan alta resistencia al desgaste, utilizando la compactación en

frío de la mezcla de polvos elementales pretratados y el reforzante, seguido de las condiciones óptimas de consolidación.

#### Atomización/Codepositación.

La atomización/codepositación ha ganado reconocimiento en la síntesis de materiales compuestos de matriz metálica reforzado discontinuamente (19, 20-22). Este proceso involucra la incorporación de partículas finas de cerámico en el gas inerte utilizado para la atomización del metal fundido de la matriz, de tal forma que el metal de la matriz presenta ambas fases, líquido y sólido. El material de la matriz es finamente disperso en pequeñas gotas por la alta velocidad con la cual se inyecta el gas.

Las ventajas de este proceso radican en la posibilidad de sintetizar materiales con matriz de múltiples fases o reforzantes discontinuos en zonas específicas. Se evitan reacciones no deseadas debido a que el tiempo de contacto y la exposición térmica entre las partículas y las fases de la matriz parcialmente solidificada se reduce.

#### Producción in-situ.

La producción in-situ, es otra ruta mediante la cual un gran número de investigadores buscan realizar el reforzamiento de la matriz con partículas (8, 23-25). Muchos de estos investigadores han reportado uniformidad en la distribución de la fase reforzante. Además se pueden utilizar muchos procesos para producir el reforzante in-situ, incluyendo la formación de compuestos y su descomposición, reacciones redox, cambios de fase, nucleación y recristalización.

En esta ruta de producción, las partículas se obtienen en el solvente (el cual puede existir en cualquiera de los tres estados de la materia) debido a las reacciones químicas o de difusión que se llevan a cabo generalmente en condiciones isotérmicas.

### **2.1.2 Materiales de Refuerzo en Aleaciones Base Aluminio**

A continuación, se presenta una discusión sobre los resultados obtenidos durante el desarrollo experimental, así como la comparación de éstos con los reportados en la



literatura para los diferentes sistemas de aleaciones aluminio-silicio que se utilizan comúnmente para la fabricación de materiales compuestos.

#### Sistema Al-Si/SiC

Los materiales compuestos de matriz de aluminio reforzados con SiC presentan un potencial considerable en ingeniería de materiales. El SiC retiene a temperatura ambiente su ductilidad e incrementa su rigidez y resistencia a alta temperatura de las aleaciones Al-Si, así como también la provee de resistencia al desgaste a temperatura ambiente (26). En contraste con el carbón y la alúmina, el SiC mantiene buena estabilidad térmica y química durante la síntesis, bajo severas condiciones de servicio, y presenta buena resistencia mecánica (27). Sin embargo, el SiC es termodinámicamente inestable en la mayoría de las aleaciones fundidas de aluminio y puede reaccionar formando el carburo de aluminio.

Por otro lado, se conoce que la reproducibilidad de las propiedades en los materiales compuestos obtenidos por colada están determinadas por la distribución uniforme de la segunda fase en la matriz. Esta distribución es controlada inicialmente por la solidificación y puede ser modificada posteriormente durante un proceso secundario. De manera similar, la humectación del reforzante por el líquido metálico, tiene gran importancia; por lo que, se mejora esta condición mediante tratamientos superficiales de "adaptación": mecánicos, térmicos o fisicoquímicos.

En el caso del material compuesto Al-Si/SiC, se prepara la superficie del SiCp ultrasónicamente, con acetona, y después de un fuerte calentamiento se obtiene exitosamente la remoción de los gases adsorbidos en la superficie de las partículas. Por lo que, al incorporar el 15% en peso de SiCp a la aleación fundida de aluminio A356, adicionada con 3% en peso de magnesio, se obtiene un material compuesto colado el cual presenta un incremento en la resistencia a la tracción de 110 a 130 MPa y 2% de elongación (27).

En otro desarrollo, el material compuesto Duralcan® con 20% en volumen de SiCp en la matriz Al-7Si, presenta desgaste por la fractura de las partículas de silicio mientras que el SiC se mantiene intacto. A 200°C el desgaste esta controlado por la deformación de

la subsuperficie de la matriz junto con la fragmentación tanto del silicio como del SiC que se encuentran cerca de la superficie de rozamiento(28).

Ejiofor y Reddy han reportado recientemente mecanismos similares de desgaste (29), en estos materiales, en donde el desgaste específico se ha incrementado hasta aproximadamente  $140 \text{ m}^3/\text{m.N X}10^{-13}$ .

Ramani et al.(30), en cambio, han reportado la relación directa entre el aumento de la porosidad y el porcentaje en volumen de SiC adicionado.

#### Sistema Al-Si/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

La alúmina como reforzante en aleaciones fundidas de aluminio que no contengan magnesio es termodinámicamente estable. La humectación del material de refuerzo y unión alcanzada entre la matriz y el reforzante es el resultado de los cambios químicos en la superficie del reforzante. Una buena adhesión se ha logrado al calentar la alúmina a  $900^\circ\text{C}$  antes de ser introducida mecánicamente por agitación, al baño metálico de la aleación hipereutéctica Al-Si que se encuentra a  $780^\circ\text{C}$  (31). Mediante la colada en molde permanente a la temperatura óptima de  $700^\circ\text{C}$  las partículas de alúmina se distribuyen homogéneamente. La adición del 3% en peso de alúmina (con tamaño de partícula de 100 micrómetros aproximadamente) ha incrementado la dureza Brinnell desde 27 HBN hasta 37 HBN y la resistencia a la tracción desde 75 MPa hasta 93 MPa.

Estos resultados concuerdan con los presentados por Plate (32), quien reporta un incremento de la resistencia a la tracción del aluminio y una disminución de la resistencia a la tensión de la aleación Al-12Si adicionada con partículas de alúmina. La resistencia al desgaste del Al-16Si/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  es mayor que la del Al-11.8Si/  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la cual a su vez es mayor que la del Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  con 1-5% en peso de alúmina. Shrivaniath (33) ha reportado resultados similares en trabajos recientes con ligeras variaciones en las condiciones experimentales.

## Sistema Al-Si/grafito

El método más común para sintetizar materiales compuesto Al-Si/grafito, se basa en la dispersión del grafito en la matriz fundida mediante la generación del vórtice creado por la agitación (34-37). Es frecuente el uso de moldes permanentes y la colada centrífuga. La distribución de partículas de grafito en la matriz de aleación de Al-Si la provee de propiedades antifriccionantes, buenas propiedades de desgaste, altas características de amortiguamiento y buena maquinabilidad. La mayoría de los estudios relacionados con esta clase de material compuesto se han enfocado al estudio de su microestructura y de sus características tribológicas más que en sus propiedades mecánicas.

Las matrices que más se han estudiado son LM13 (Al-11.0Si-1.5Ni-1.0Cu-1.0Mg-0.8Fe-0.5Mn) y LM30 (Al-17.0Si-4.5Cu-0.5Mg-0.1Ni-0.3Fe-0.1Mn). La aleación LM13 es la aleación estándar utilizada para la fabricación de pistones, mientras que la aleación LM30 presenta un gran potencial para su uso como revestimiento de cilindros en máquinas de combustión en lugar del hierro colado, que es más pesado.

La mayor dificultad para la preparación de este material compuesto por colada se presenta debido a la falta de humectación del grafito por la aleación de aluminio fundida. El ángulo de contacto entre el grafito y el aluminio es aproximadamente de  $155^\circ$  y se reporta que este valor se mantiene entre la temperatura de fusión del aluminio y  $1080^\circ\text{C}$  (38), por lo que no hay humectación entre la matriz y el reforzante.

La síntesis de este tipo de material compuesto se ha logrado mediante el tratamiento superficial de las partículas de grafito (recubrimiento), las cuales se inyectan con gas en el vórtice de la aleación fundida de aluminio, o con la ayuda de agitación ultrasónica y la adición de elementos interfacialmente activos (39,40). Mediante estas técnicas se han obtenido buenos resultados, aunque están asociadas con elevados costos indirectos.

Por lo que, se ha logrado dispersar hasta 3% en peso de partículas de grafito con un porcentaje de recuperación del 98% en la aleación colada. Las pruebas mecánicas del material compuesto conteniendo el 3% en peso de partículas de grafito han mostrado que es adecuado para algunas aplicaciones tribológicas (36).

Otros investigadores (35) han preparado el material compuesto LM13 y LM30/grafito mediante el método del vórtice y colando la aleación en moldes permanentes.

Con la adición de magnesio a la aleación fundida se encuentra una adecuada dispersión del grafito (3% en peso). Posteriormente el material compuesto es tratado térmicamente (T6) antes de ser sometido a las pruebas de desgaste. Los materiales compuestos LM13 y LM30/grafito tratados térmicamente muestran los menores valores de desgaste en seco para todas las presiones utilizadas, los coeficientes de fricción presentan una reducción desde 0.125 hasta 0.059 (para LM13) y desde 0.172 hasta 0.071 (para LM30). Utilizando condiciones de lubricación parcial ambos materiales compuestos (con tratamiento térmico T6) presentaron un comportamiento superior.

#### Sistema Al-Si/ZrSiO<sub>4</sub>

La reducción del zircón (ZrSiO<sub>4</sub>) a zirconio metálico es un proceso costoso y de gran requerimiento de energía. El zircón es un mineral abundante en la corteza terrestre y es utilizado con mayor frecuencia como arena de moldeo, es sabido que posee un elevado módulo de elasticidad, alta dureza y una excelente estabilidad térmica. Debido a estas características se ha estudiado como material de refuerzo en compuestos de matriz de aluminio, para la fabricación de partes donde existe contacto y están en movimiento relativo.

En el desarrollo de este tipo de material compuesto se ha encontrado que como el zirconio tiene un peso relativamente mayor que otras partículas cerámicas, no requiere de la formación del vórtice en la aleación de aluminio fundida para su incorporación. La síntesis de este material compuesto se ha logrado teniendo la aleación Al-11.8Si-3Mg supercalentada e introduciendo simultáneamente las partículas de zirconio precalentadas junto con la inyección de N<sub>2</sub>, para desgasificar, y colando a presión este material utilizando un crisol de salida inferior (41).

#### 2.1.3 Desgaste en Materiales Compuestos Base Aluminio

Las aleaciones de aluminio son deseables en aquellas aplicaciones donde se requiere ligereza en peso, como en pistones, múltiples de escape, cabezal del monobloque, tambor de freno, etc., en la industria automotriz, pero no son muy utilizadas debido a su pobre resistencia al desgaste, ya que esta propiedad es proporcional a la dureza y a la

cantidad de carburos, nitruros, boruros, siliciuros y otros compuestos duros dispersos en la matriz. Sin embargo, es muy difícil formar tales precipitados en las aleaciones base aluminio. No obstante, es posible fabricar compuestos con aleaciones de aluminio, a las cuales se les pueden agregar partículas duras como óxido de aluminio, carburo de silicio, nitruros de boro, etc., con el propósito de reunir los requerimientos necesarios para que tengan un mejor comportamiento ante la fricción y el desgaste.

Los compuestos de matriz metálica conteniendo una alta fracción en volumen de partículas reforzantes, son frecuentemente los materiales seleccionados para aplicaciones en las que se requiere alta resistencia al desgaste; ya que son las partículas de segunda fase que le dan al compuesto de matriz metálica su resistencia superior.

Los compuestos de matriz metálica con reforzantes discontinuos, en forma de fibras, whiskers, plaquetas o partículas, muestran aplicaciones ingenieriles potenciales, debido a su bajo costo y a los métodos de procesamiento, ya que se utilizan para su producción técnicas metalúrgicas convencionales, tales como: colada, metalurgia de polvos, extrusión y formado en caliente (42).

Se han realizado estudios de resistencia al desgaste de materiales compuestos en los cuales han encontrado que compuestos que contienen cantidades mayores a 10% en peso de partículas, muestran excelente resistencia al desgaste en comparación a las aleaciones base, además de encontrar que los compuestos con alúmina tienen una mejor resistencia que los compuestos que contienen carburo de silicio (43).

Wilson y Ball (44) quienes estudiaron el desgaste de materiales compuestos Al-6061/20%SiC y de la aleación Al-6061, encontraron que siempre el compuesto sufría menor desgaste que la aleación base. En la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica, un punto importante a considerar es el tamaño de las partículas que se utilizan como material de refuerzo, pues tienen un papel predominante en las pruebas de desgaste. Por ejemplo, compuestos de aluminio conteniendo partículas grandes de alúmina, de 142 micrómetros, mostraron una pérdida de peso menor al de compuestos conteniendo partículas de alúmina más pequeñas, de 16 micrómetros. En todos los casos reportados, el desgaste de los materiales compuestos fue menor al de sus aleaciones.

## **2.2 Metalurgia de Polvos**

La metalurgia de polvos se ha convertido en una industria que se desarrolla ampliamente en los diferentes campos de la metalurgia, debido a un intenso y sistemático estudio de sus características y posibilidades. Esto llevó a la metalurgia de polvos en su tiempo a ser considerada como: “la nueva dimensión en tecnología de materiales” (45).

La metalurgia de polvos abarca las etapas comprendidas desde la obtención de polvos metálicos hasta las piezas acabadas; es decir: producción de polvos metálicos, mezclado, aglomeración o compactación, sinterización y acabados.

Los polvos metálicos son aleaciones o metales puros finamente divididos en partículas, que son producidos por diferentes métodos, cada uno con sus propias características. Los métodos empleados para la producción de polvos pueden ser divididos en las siguientes categorías:

- a) Métodos mecánicos. El principio básico de estos métodos es suministrar energía por medios mecánicos para lograr la separación del metal en partículas (atomización).
- b) Métodos fisicoquímicos. Son procesos que de una u otra manera involucra cambios fisicoquímicos, reacciones, descomposiciones, etc., para la producción de polvos (electrólisis, pirólisis, condensación).

Cada uno de los métodos de producción de polvos tiene características tales como economía, limpieza, flexibilidad, propiedades fisicoquímicas, etc., que lo hacen el adecuado para diferentes propósitos.

El objetivo de la pulvimetalurgia es la obtención de componentes metálicos a partir de polvos del metal. Por consiguiente es natural que las características de dichos polvos determinen las propiedades finales del componente y repercutan en las etapas de compactación y sinterización. Las principales características son:

- a) Características del material: estructura, densidad teórica, punto de fusión, plasticidad, elasticidad y pureza.
- b) Características debidas al proceso de fabricación: densidad (porosidad), tamaño de partícula, forma, área superficial, microestructura, reactividad, tipo y cantidad de defectos de red y cantidad de superficie oxidada.
- c) Características del polvo obtenido: tamaño medio de partícula, distribución de tamaños, forma promedio de partícula, distribución de las formas, superficie específica, densidad aparente, densidad semicompactada, fluidez y compresibilidad.

Una operación común, anterior a la compactación, es el mezclado. Mediante esta operación se preparan los polvos para una compactación óptima. Las condiciones de mezclado deben ser tales que permitan la obtención de las características deseadas sin detrimento de otras. Así pues el propósito del mezclado es:

- a) Obtener una distribución uniforme del tamaño y forma de las partículas.
- b) Controlar propiedades como la densidad aparente, la fluidez, etc.
- c) Incorporar lubricantes al polvo.
- d) Mezclar polvos de materiales diferentes.

En la compactación, las condiciones de fricción juegan un papel muy importante en la compresibilidad de los polvos, el desgaste de la herramienta y la eficiencia del prensado; por lo tanto se desea una lubricación adecuada con la finalidad de incrementar la fluidez del sistema para obtener una densidad más homogénea del compactado. La lubricación se puede realizar de dos maneras: lubricación del molde y adición de lubricantes al polvo.

La compactación es la etapa de la metalurgia de polvos que tiene por objetivo, dar forma y consistencia a la masa de polvo para su manipulación desde su expulsión de la matriz hasta el paso por el horno de sinterización (46). La importancia de la compactación radica en que se forman áreas de contacto entre las partículas de polvo, estos puntos son el

producto de etapas sucesivas durante la aplicación de la presión, los cuales pueden surgir ya sea por difusión, entrelazamiento de partículas o adhesión.

Durante la compactación se distinguen tres fases:

- a) Llenado. La cavidad de la matriz que es el negativo de la pieza acabada, se llena de polvo previamente mezclado.
- b) Compresión. Al polvo confinado en la matriz se le aplica presión mediante prensas mecánicas o hidráulicas.
- c) La fase de expulsión. Se realiza aplicando presión con el punzón inferior o por desplazamiento de la matriz.

El sinterizado (47) es un proceso que reduce el área superficial de las partículas de polvo. En este caso la fuerza motriz es el exceso de la energía libre en la superficie de los polvos. El sinterizado ocurre cuando los polvos compactados en frío son calentados a una temperatura cercana a su punto de fusión, las partículas se “suedan” unas contra otras y la densidad del compacto cambia con respecto al tiempo.

En la sinterización se distinguen tres etapas:

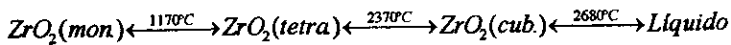
- 1) El primer fenómeno observado en la evolución de un compacto que se está sinterizando es el crecimiento de los puentes de enlace. Las áreas de contacto de las partículas de polvo aumentan ya que se “suedan íntimamente”. Las dimensiones del compacto varían ligeramente porque los centros de las partículas se aproximan, y la resistencia aumenta.
- 2) En la etapa de densificación y crecimiento de grano, las partículas independientes empiezan a perder su identidad aumentando la densidad y los cambios dimensionales de la pieza.
- 3) En la etapa final aparecen poros aislados debido a la coalescencia de las partículas. Los poros se redondean y desaparecen los más pequeños, en tanto que los mayores crecen. Los cambios dimensionales y de densidad apenas son perceptibles.



Aunque una de las principales ventajas económicas de la metalurgia de polvos es la producción de piezas con tolerancias aceptables después de la sinterización, las necesidades actuales requieren muchas veces que las piezas producidas sean sometidas a tratamientos posteriores.

### 2.3 El Óxido de Zirconio ( $ZrO_2$ ).

El  $ZrO_2$  muestra tres estructuras cristalinas bien definidas: monoclinica, tetragonal y cúbica. La estructura monoclinica es estable desde temperatura ambiente hasta  $1170^\circ C$  aproximadamente. La estructura tetragonal se estabiliza entre  $1170$  y  $2370^\circ C$ . A temperaturas mayores y hasta su punto de fusión ( $2680^\circ C$ ) la fase estable es cúbica.



La transformación de  $ZrO_2(mon.) \longleftrightarrow ZrO_2(tetra.)$  tiene gran importancia debido a que está asociada con un gran cambio volumétrico (3-5%), lo que provoca que un cerámico a base de  $ZrO_2$  se agriete al ocurrir esta transformación. Sin embargo, la expansión volumétrica de la transformación puede utilizarse en forma ventajosa para aumentar la dureza y resistencia de algunos cerámicos, de tal forma que estos pueden substituir a ciertos aceros en herramientas de corte.

En 1975 Garvie et al (48) establecieron el potencial del  $ZrO_2$  para aumentar la resistencia mecánica y la dureza de cerámicos que contienen este óxido, utilizando la transformación de fase monoclinica-tetragonal.

El primer requerimiento para la fabricación de un cerámico de alta calidad utilizando la metalurgia de polvos es la disponibilidad de buenos polvos. Dichos polvos no solo deben tener la pureza requerida para el proceso, sino también poseer características tales como: alta densidad de empaquetamiento y un buen poder de sinterización. Dos de los procesos más utilizados hoy día para obtener polvos cerámicos activos son la molienda

intensiva y el método sol-gel. En cerámica el término “polvos activos” se refiere a polvos que tengan un gran poder de sinterización, es decir, una buena respuesta a los efectos de la temperatura.

Los métodos sol-gel usando alcóxidos han sido ampliamente utilizados para producir polvos activos de  $ZrO_2$  (49-55); sin embargo, el precio de los alcóxidos es elevado; por lo cual, es preferible trabajar con sales que contengan al ión que forme el óxido de interés. Uno de los trabajos que destaca en este campo, es el desarrollado en el Instituto Fraunhofer für Silicatforschung (Würzburg, Alemania), en donde se prepararon polvos de  $ZrO_2$  esféricos, mediante la precipitación del hidróxido de zirconio con la técnica sol-gel (56).

Para obtener polvos ultrafinos de  $ZrO_2$  de alta pureza con buenas propiedades de sinterización y partículas uniformes de tamaños menores de un micrómetro, las técnicas químicas son las más adecuadas.

### **III. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

El desarrollo experimental se dividió en cuatro etapas:

**Etapas I. Obtención de la matriz de aluminio.**

Esta etapa tiene como fin el obtener una matriz de aluminio con el porcentaje apropiado de porosidad interconectada.

**Etapas II. Proceso sol-gel del óxido de zirconio.**

En esta etapa se prepara el sol y posteriormente el gel de zirconio, el cual debe tener el tamaño de partícula adecuado para poder infiltrarse en la matriz porosa de aluminio.

**Etapas III. Incorporación del gel de zirconio en la matriz de aluminio.**

Esta etapa tiene como objetivo el incorporar el gel de zirconio en la matriz de aluminio, utilizando como vía los poros interconectados, por los cuales se hace pasar el gel de zirconio.

**Etapas IV. Caracterización del material compuesto aluminio-óxido de zirconio.**

Esta etapa final tiene como objetivo caracterizar el material compuesto obtenido en términos de resistencia a la penetración, resistencia a la flexión, resistencia a la compresión y resistencia al desgaste.

#### **3.1 Etapas I. Obtención de la Matriz de Aluminio.**

El primer paso en esta etapa fue la caracterización del polvo de aluminio evaluando su forma, tamaño, densidad real, densidad aparente y velocidad de flujo o derrame. En segundo término, se establecieron las condiciones de compactación de los polvos, de tal forma que se obtengan las relaciones de carga contra densidad en verde o porcentaje de porosidad total, y carga contra porosidad interconectada de la pieza compactada; de tal forma que, conociendo la influencia de la carga sobre la porosidad interconectada se pueda

establecer la carga de trabajo para la fabricación de las probetas. Finalmente, se establecen las condiciones óptimas de sinterización de las piezas compactadas.

Para el trabajo de esta etapa se decidió, a partir de pruebas realizadas previamente, utilizar polvo de aluminio con una clasificación granulométrica que varía entre las malla Tyler -80 y +100, es decir, con tamaños en el intervalo de 150 a 180 micrómetros.

### **3.1.1 Determinación de la Forma del Polvo Metálico.**

La forma indica la geometría de la partícula. Dicha geometría depende del método empleado para obtener el polvo. La forma puede determinarse directamente por observación microscópica óptica o por microscopía electrónica de barrido (SEM). Dado que la forma de las partículas incide en las características secundarias del polvo (velocidad de derrame, compresibilidad, etc.), entonces su conocimiento cualitativo es importante desde el punto de vista práctico.

Para determinar la forma de las partículas se toma una pequeña cantidad de polvo y bajo observación en el microscopio estereográfico se compara con la carta estándar que muestra las diferentes formas de los polvos (apéndice I).

La técnica experimental detallada para la determinación de la forma de la partícula se describe en el apéndice I.1.

### **3.1.2 Determinación de la Densidad Real del Polvo Metálico.**

La densidad real de un polvo metálico se determina basándose en el principio de desplazamiento, esto es, a partir del volumen que ocupa una masa conocida de un sólido de forma irregular. La importancia de la densidad real radica en la determinación del porcentaje de porosidad total en las muestras compactadas, así como, en el cálculo de la cantidad de polvo metálico que se debe utilizar en la elaboración de las piezas para obtener la curva de compresibilidad.

En este caso, la determinación de la densidad real, se realizó colocando una pequeña cantidad de polvo de aluminio en un matraz aforado, el cual posteriormente es llenado con agua destilada y mediante las determinaciones de los pesos se calcula el valor de la densidad del polvo metálico.

La técnica experimental para determinar la densidad real, así como los cálculos se describen en el apéndice I.2.

### **3.1.3 Determinación de la Densidad Aparente de Polvos Metálicos.**

La densidad aparente se define como la relación entre el peso en gramos y el volumen en centímetros cúbicos de una masa pulverizada, bajo las condiciones de llenado libre, es decir, no se debe aplicar ningún tipo de compactación sobre los polvos. La determinación de la densidad aparente depende de la forma y tamaño de las partículas, así como la porosidad propia de las partículas del polvo. La importancia de la densidad aparente reside en el hecho de que las matrices normalmente se llenan con un volumen fijo de polvo, por lo que la densidad indica la profundidad con la cual deben diseñarse.

La determinación de la densidad aparente se realiza haciendo pasar el polvo metálico a través de un embudo cuyo diámetro de salida se encuentra establecido en la norma correspondiente, el polvo cae en un contenedor de volumen conocido y posteriormente se pesa la cantidad de polvo que ocupó el contenedor.

La técnica experimental para el desarrollo de esta prueba se basa en la norma ASTM B 212, la cual se describe en el apéndice I.3.

### **3.1.4 Determinación de la Velocidad de Derrame de Polvos Metálicos.**

Se define la velocidad de derrame a partir del tiempo necesario para que pase una cantidad fija de polvo a través de un orificio de dimensiones normalizadas. La velocidad de derrame depende de la forma, del tamaño y de la distribución de las partículas de polvo. El interés práctico de esta característica reside en que proporciona una orientación acerca del tiempo de llenado de los moldes.

La determinación de la velocidad de derrame se realiza haciendo pasar una masa conocida de polvo metálico a través de un embudo cuyo diámetro de salida se encuentra estandarizado, midiéndose el tiempo que tarda en pasar todo el polvo al contenedor.

La técnica experimental para el desarrollo de esta prueba se basa en la norma ASTM B 213, la cual se describe en el apéndice I.4.

### **3.1.5 Determinación de la Curva de Compresibilidad del Polvo Metálico.**

Este método se utiliza para determinar la compactabilidad o compresibilidad de polvos metálicos mediante la generación de la gráfica densidad en verde contra carga aplicada. En esta prueba el polvo está sujeto a una compactación uniaxial en una matriz estandarizada de sección rectangular.

La determinación de la curva de compresibilidad se realiza mediante la compactación de una masa establecida de polvo de aluminio bajo diferentes cargas. Posteriormente se miden las dimensiones de la pieza resultante de la compactación y se determina el valor de su densidad en verde, generando de esta forma la curva antes mencionada.

El desarrollo de esta prueba se basa en la norma ASTM B 331, la cual se describe en el apéndice I.5.

### **3.1.6 Determinación de la Porosidad Interconectada y Densidad de Polvo Metálico Compactado.**

Este método cubre la determinación de la porosidad interconectada y la densidad de piezas de polvo metálico compactado, basándose en la medición de los pesos de la muestra seca y de la muestra impregnada en aceite.

La determinación de la porosidad interconectada se realiza utilizando una muestra de polvo metálico compactado de dimensiones estandarizadas, la cual se pesa en seco y posteriormente se introduce en aceite caliente durante el tiempo establecido en la norma. Posteriormente la muestra se enfría introduciéndola en aceite a temperatura ambiente. Una vez fría, la muestra se pesa suspendida en el aire y sumergida en agua. Con los datos obtenidos se calcula el porcentaje de porosidad interconectada.

El desarrollo de esta prueba se basa en la norma ASTM B 328, la cual se describe en el apéndice I.6.

### **3.1.7 Determinación de la Resistencia en Verde de Polvos Metálicos Compactados.**

Este método se utiliza para determinar la resistencia en verde de probetas de polvo metálico compactadas y no sinterizadas. El término resistencia en verde define la carga (calculada a partir de la fórmula de flexión) requerida para fracturar una probeta.

La determinación de la resistencia en verde se realiza colocando una pieza de polvo metálico compactado de dimensiones estandarizadas sobre dos soportes, que se encuentran colocados en los extremos de la cara inferior de la pieza. Sobre la cara superior y al centro de la pieza se aplica la carga de prueba la cual se incrementa uniformemente hasta alcanzar su ruptura.

El desarrollo de esta prueba se basa en la norma ASTM B 312, la cual se describe en el apéndice I.7.

### **3.1.8 Determinación de la Temperatura y Tiempo de Sinterización de Las Probetas Compactadas de Polvo Metálico.**

La masa de polvo metálico que se ha compactado resulta poco resistente debido a la débil unión entre partículas. Para remediarlo se recurre a la sinterización, que consiste en calentar la masa de polvo a temperatura inferior a su punto de fusión durante un tiempo suficiente para que las partículas se unan y el componente resultante, muchas veces poroso, adquiera una buena resistencia mecánica.

Primeramente la temperatura de sinterización se fija en 600°C, ésto debido a anteriores evidencias experimentales (57). Para determinar el tiempo de sinterización se utilizaron piezas rectangulares con las dimensiones requeridas por la prueba de resistencia en verde. Estas piezas se introducen en un horno de tubo y se dejan por tiempos determinados a la temperatura establecida. La sinterización se realizó en dos atmósferas diferentes: aire y argón. Posteriormente las piezas se sometieron a la prueba de resistencia a la flexión (siguiendo la misma metodología utilizada para determinar la resistencia en verde).

### **3.1.9 Obtención de la Matriz Porosa de Aluminio.**

Una vez realizada la caracterización de las propiedades del polvo de aluminio y la determinación de los parámetros operativos para obtener una pieza de aluminio con la porosidad interconectada que se desea para el trabajo experimental, se procede a fabricar las piezas porosas (matriz) las cuales presentan la forma de un paralelepípedo cuyas dimensiones son: ancho 12.7 mm (0.500 in), longitud 31.75 mm (1.250 in) y espesor 6.35 mm (0.250 in).

La sinterización de las piezas se realiza después de haber incorporado el hidróxido de zirconio, esto con la finalidad de realizar al mismo tiempo la transformación a óxido de zirconio y la sinterización de la matriz de aluminio.

## **3.2 Etapa II. Proceso Sol-Gel del Óxido de Zirconio.**

Esta etapa tiene como finalidad obtener partículas finas de hidróxido de zirconio suspendidas en un medio acuoso. La obtención se realiza mediante el proceso denominado sol-gel partiendo del carbonato básico de zirconio. En primer lugar, se establecen las reacciones químicas que se realizan durante el proceso sol-gel y se determina el porcentaje de humedad presente en el carbonato básico. En segundo lugar, se realiza la obtención del sol de oxiclورو de zirconio mediante la adición de ácido clorhídrico al carbonato básico. Por último, se obtiene y caracteriza el gel de hidróxido de zirconio el cual representa el compuesto que será incorporado a la matriz porosa de aluminio.

### **3.2.1 Determinación del Porcentaje de Humedad en el Carbonato Básico de Zirconio.**

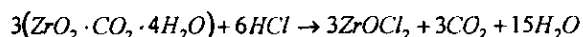
Es necesario conocer el porcentaje de humedad contenido en el carbonato básico de zirconio para establecer las cantidades estequiométricas que se deben utilizar en la reacción química para la formación del oxiclورو de zirconio.



Para la determinación del porcentaje de humedad primeramente es necesario tener un crisol a peso constante. Posteriormente se pesan 5 gramos de carbonato básico y se colocan en el crisol. Ambos son introducidos en una estufa para calentarlos a 45°C durante períodos de 2 horas, transcurrido el tiempo se pesa el crisol y se determina el cambio de peso, la operación se debe repetir hasta que la variación del peso del carbonato básico no sea mayor de 5 miligramos. Con los pesos inicial y final se determina el porcentaje de humedad contenido en el carbonato básico de zirconio.

### **3.2.2 Obtención del Sol de Oxiclورو de Zirconio.**

Conociendo el porcentaje de humedad que contiene el carbonato básico de zirconio se establece la relación estequiométrica para el ácido clorhídrico que se debe adicionar al carbonato siguiendo la reacción química que se presenta a continuación:



En base a esta reacción se determina que la cantidad de ácido clorhídrico concentrado que se necesita adicionar es de 9 mililitros, los cuales se agregan gota a gota a un vaso de precipitados, el cual contiene 20 gramos de carbonato básico de zirconio y se encuentra bajo agitación moderada, utilizando para esto un agitador magnético. Al completarse la reacción el producto obtenido debe ser una solución incolora y translúcida, con un pH ácido (pH=1).

### **3.2.3 Obtención del Gel de Hidróxido de Zirconio.**

La obtención del gel de hidróxido de zirconio es la parte de este trabajo que requiere de mayor cuidado ya que, dependiendo del tamaño de las partículas que se formen durante la precipitación del hidróxido de zirconio, se establece la factibilidad para que pueda incorporarse en la matriz porosa de aluminio que se utiliza como matriz del material compuesto que se desea obtener.

Para formar el gel deseado se adiciona hidróxido de amonio a la solución de oxiclورو de zirconio obtenida previamente. Se realizaron tres pruebas de adición de

hidróxido de amonio, siendo la concentración de éste 100%, 50% y 20% en volumen. La adición se efectúa gota a gota, de tal forma que el efecto de la agitación que se aplica al sistema sea capaz de dispersar el gel formado. La reacción química que se efectúa durante la formación del gel de hidróxido de zirconio se presenta a continuación.



Para determinar la cantidad máxima de hidróxido de amonio que se debe agregar al sistema, se parte de la inmersión de piezas porosas de aluminio a la solución que contiene el gel formado con diferentes cantidades de solución de hidróxido de amonio. Los niveles adicionados de hidróxido de amonio son 50, 52, 54, 56, 58 y 60 mililitros; las piezas son sumergidas por un lapso de 2 minutos y posteriormente se introducen a la estufa a 45°C durante 4 horas. Las piezas secas se observan en el microscopio estereoscópico y dependiendo del grado de incorporación del gel formado en la matriz porosa de aluminio que presenta cada una de las piezas, se establece la cantidad de hidróxido de amonio que deberá ser adicionada finalmente al sistema de trabajo. Cuando se presentan aglomerados en la superficie de la muestra indicará que la cantidad de hidróxido de amonio adicionado provoca la formación de gel cuyo tamaño no permite su infiltración.

### **3.2.4 Caracterización del Hidróxido de Zirconio.**

La caracterización del hidróxido de zirconio obtenido se puede realizar mediante la aplicación de varias técnicas dentro de las cuales se encuentran: análisis térmico diferencial (DTA), análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos-X y microscopía óptica.

Para la caracterización del hidróxido de zirconio formado mediante el proceso sol-gel, se debe realizar la gelación completa de la solución de oxiclورو de zirconio que se tiene. El producto de la gelación es secado en una estufa a 45°C durante 4 horas. Este producto se presenta como un precipitado fino de color blanco.

Del precipitado obtenido se tomó una pequeña cantidad, aproximadamente 5 gramos, y se realizaron tanto el Análisis Térmico Diferencial como el Análisis Termogravimétrico. Estas determinaciones se realizaron en la Unidad de Servicios de

Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química, UNAM. De estos análisis se obtuvieron termogramas en los cuales se puede establecer, mediante cambios en las pendientes de calentamiento y de cambios en el peso, las transformaciones que se presentan en el sistema bajo estudio cuando se somete a un calentamiento hasta 700°C en una atmósfera de nitrógeno y con una rapidez de calentamiento de 10°C por minuto. La temperatura máxima durante los análisis térmicos se define en base a que la sinterización de las piezas de aluminio se realizó a 600°C. para asegurar la transformación del hidróxido de zirconio a su óxido el cual es el material que se busca como refuerzo de la matriz.

Otra técnica utilizada para la caracterización del hidróxido de zirconio obtenido fue la difracción de rayos-X, realizada en el Instituto de Investigación de Materiales de la UNAM. En los difractogramas que se obtuvieron se puede observar la presencia de los compuestos existentes en el precipitado sometido a estudio.

El tamaño de las partículas formadas, tanto en cada cantidad adicionada de hidróxido de amonio, como una vez realizada la gelación total de la solución de oxiclورو de zirconio se determinó mediante microscopía óptica.

### **3.3 Etapa III. Incorporación del Gel de Zirconio en la Matriz de Aluminio.**

Esta es la etapa crítica del trabajo, debido a que, dependiendo de la incorporación que se logre de hidróxido de zirconio en la matriz porosa de aluminio, se verán afectadas las propiedades finales del material compuesto obtenido.

#### **3.3.1 Incorporación Mediante Inmersión.**

Una vez establecidas tanto la concentración como el volumen que se debe adicionar de hidróxido de amonio a la solución de oxiclورو de zirconio, se procedió a incorporar el gel de hidróxido de zirconio en la matriz porosa de aluminio, para lo cual se estableció el siguiente método experimental:

Primero se pesan las piezas en seco, posteriormente se introducen en la solución que contiene el gel y permanecen sumergidas en ésta por un lapso de dos minutos, tiempo suficiente para desplazar el aire contenido en la muestra, posteriormente se sacan y se pesan. Una vez que el exceso de solución ha sido eliminado, las piezas se introducen en la estufa a 45°C y permanecen ahí por un período de 2 horas. Concluido el tiempo de secado se pesan de nuevo y se establece su incremento en peso.

Este procedimiento se repite en varias ocasiones para la misma pieza, teniéndose al final piezas con 1, 2, 3,...,n, inmersiones, con lo cual se pretende establecer el grado máximo de incorporación que se puede lograr al realizar inmersiones sucesivas de las piezas en la solución que contiene el gel de zirconio.

### **3.3.2 Incorporación Mediante Impregnación al Vacío.**

Para lograrlo se diseñó un dispositivo en el cual la pieza es colocada y aislada por sus cuatro cantos y sólo las superficies superior e inferior quedan descubiertas. La solución se deposita en la parte superior de la pieza y se hace pasar el gel a través de la muestra aplicando vacío por la parte inferior.

## **3.4 Etapa IV. Caracterización del Material Compuesto Al-ZrO<sub>2</sub>.**

La caracterización del material compuesto obtenido se realizó mediante pruebas mecánicas. Las propiedades mecánicas evaluadas fueron: la resistencia a la penetración, la resistencia a la flexión, la resistencia a la compresión y la resistencia al desgaste. Aunado a estas pruebas se realizó la caracterización por microscopía óptica, microscopía electrónica y difracción de rayos-X.

### **3.4.1 Determinación de la Dureza del Material Compuesto Al-ZrO<sub>2</sub>.**

La determinación de la resistencia a la penetración involucra la medición de la dureza rockwell HRL, en la cual se utiliza un penetrador esférico de ¼ de pulgada de

diámetro y una carga de 60 kg, siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM E-18.

Se coloca la muestra en el yunque plano y se aplica la precarga de 10 kg, posteriormente se acciona el durómetro y se aplica la carga total, leyéndose en el indicador digital del equipo el valor de la dureza del material.

### **3.4.2 Determinación de la Resistencia a la Flexión del Material Compuesto Al-ZrO<sub>2</sub>.**

La determinación de esta prueba mecánica se realiza de acuerdo al procedimiento mostrado en la primera etapa de este trabajo, en donde se determinó la resistencia en verde de polvos metálicos.

### **3.4.3 Determinación de la Resistencia a la Compresión del Material Compuesto Al-ZrO<sub>2</sub>.**

La resistencia a la compresión se determinó en muestras de base cuadrada y cuya relación de altura - base es por lo menos de 2:1 con respecto a un lado de la base. La prueba se realizó en el Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM. Esta prueba se realizó a una velocidad de desplazamiento de 0.5 mm por minuto.

Para la realización de la prueba se aplica la carga sobre la base cuadrada hasta la ruptura de la muestra y posteriormente se calcula la resistencia al punto de ruptura en MPa.

### **3.4.4 Determinación de la Resistencia al Desgaste del Material Compuesto Al-ZrO<sub>2</sub>.**

La resistencia al desgaste, se evalúa con la finalidad de establecer la velocidad con que el material compuesto fabricado pierde peso con respecto al tiempo, cuando es sometido a la acción de rozamiento estando en contacto con una superficie de acero que se encuentra en movimiento.

La determinación de la resistencia al desgaste se realizó colocando una muestra de base cuadrada, de 12 mm por lado y 6 mm de espesor. La muestra es colocada en un

dispositivo fabricado expresamente para dicha prueba, en donde el área mayor se pone en contacto con la superficie longitudinal de un rodillo de acero 4140 templado y revenido con una dureza de 52 HRC. El rodillo gira sobre su eje longitudinal y la muestra se coloca en contacto con el rodillo, la velocidad del rodillo fue de aproximadamente 350 r.p.m. y el peso que se aplica a la muestra fue de 9.81 N (1 kgf). Para establecer la velocidad de desgaste la muestra se pesa al inicio de la prueba y posteriormente se pesa de nuevo una vez transcurrido el tiempo establecido de prueba para la misma. Los intervalos de tiempo utilizados durante la prueba son: los primeros 10 minutos se pesa la muestra cada 2 minutos, los siguientes intervalos son cada 5 minutos (5 veces), después cada 10 minutos (5 veces) y por último 20 minutos, dando un total de 16 mediciones y un tiempo total de prueba de 105 minutos.

Esta prueba se realizó para cada uno de los materiales compuestos fabricados, de tal forma que se obtienen curvas de pérdida de peso contra tiempo de la prueba.

### **3.4.5. Observación Metalográfica del Material Compuesto Al-ZrO<sub>2</sub>.**

Para la observación metalográfica se realiza la preparación convencional de las muestras, es decir, montaje de la sección correspondiente al corte transversal de las muestras, desbaste con lijas desde grado 240 hasta grado 600, pulido con alúmina de 1 micrómetro en paño de pelo sintético y corto.

La observación se realiza mediante microscopía óptica para establecer la distribución y el tamaño de los poros en la matriz de aluminio, y para observar el llenado del reforzante en los poros de la matriz.

La observación por microscopía electrónica de barrido se realiza principalmente para observar el reforzante depositado en los poros de la matriz; utilizando el análisis puntual mediante espectrometría de energía dispersiva (EDS, por su definición en inglés) se establece la presencia del óxido de zirconio en la pieza de aluminio porosa mediante mapeo.

## IV. RESULTADOS

### 4.1 ETAPA I.

Los resultados obtenidos durante la caracterización del polvo metálico que se utilizó para la fabricación de la matriz porosa de aluminio se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Caracterización del Polvo de Aluminio.

Tamaño Del Polvo (Malla Tyler)	Tamaño Del Polvo ( $\mu\text{m}$ )	Forma del Polvo	Densidad Real ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Densidad Aparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Velocidad de Derrame ( $\text{g}/\text{s}$ )
-80 +100	150 - 180	Irregular	2.692	1.081	95.46

Como se puede observar en la tabla 1, la forma del polvo de aluminio es irregular y su contorno esta redondeado (Figura 1). Por otra parte, la densidad real presenta un valor muy cercano a la densidad teórica del aluminio ( $2.699 \text{ g}/\text{cm}^3$ ).



Figura 1. Forma de las partículas del polvo de aluminio.

La curva de compresibilidad del polvo de aluminio utilizado se realizó aplicando diferentes cargas, desde 5 kN hasta 50 kN, como se muestra en la tabla 2. En esta tabla también se presentan los resultados obtenidos de la medición de la porosidad total y la

porosidad interconectada asociada a cada carga de prueba, así como de la resistencia en verde del espécimen compactado.

Tabla 2. Compresibilidad del Polvo de Aluminio.

Carga Aplicada (kN)	Densidad en Verde (g/cm <sup>3</sup> )	Porcentaje de Porosidad Total	Porcentaje de Porosidad Interconectada	Resistencia en Verde (MPa)
5	1.582	41.40	38.53	0
15	1.761	34.77	28.62	1.028
25	2.066	23.45	20.93	2.975
35	2.215	17.94	16.10	5.090
45	2.326	13.80	12.76	7.123
50	2.366	12.36	11.45	9.520

Nota: La porosidad total se calcula con relación a la densidad teórica del aluminio puro (2.699 g/cm<sup>3</sup>).

En base a los resultados anteriores, se establecen las condiciones para obtener la porosidad interconectada que se desea durante la fabricación de las probetas que servirán como matriz en la síntesis de los compósitos Al-ZrO<sub>2</sub>. La porosidad interconectada deberá ser de 20 % aproximadamente, tomando como criterio para esta selección que la cantidad máxima que se podría obtener de reforzante es del 20 % en volumen, en el caso de que todos los poros pudieran ser llenados con el óxido de zirconio, que es el material reforzante que se desea utilizar.

En base a los resultados de la curva de compresibilidad (Figura 2) se observa que para lograr el porcentaje de porosidad interconectada deseado, se debe aplicar una carga de 25 kN durante la compactación de los polvos.

La sinterización de las probetas fabricadas, con el grado de porosidad interconectada deseado, se realizó en dos atmósferas diferentes: aire y argón, ambas a una temperatura de 600°C, utilizando los tiempos indicados en la tabla 3. Además en esta tabla se presentan los resultados de la resistencia a la flexión para cada uno de los tiempos de sinterización utilizados.



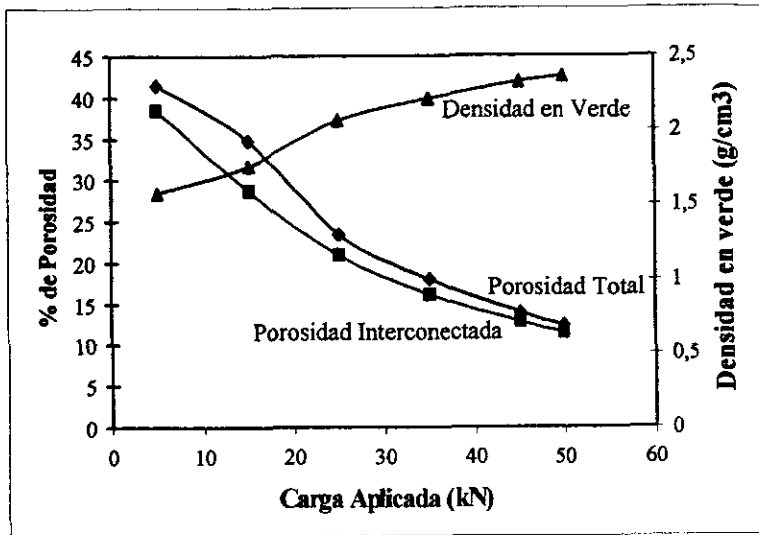


Figura 2. Comportamiento del polvo de aluminio al ser sometido a diferentes cargas de compactación.

La prueba de resistencia a la flexión se utilizó para establecer el tiempo que se deben mantener las piezas en el horno para alcanzar su grado óptimo de sinterización. En la tabla 3 se presenta el valor de la resistencia en verde, la cual corresponde al primer dato reportado (tiempo = 0 minutos), para establecer el incremento de la resistencia conforme transcurre el tiempo de sinterización.

El tiempo de sinterización resultante fue de 60 minutos, ya que el incremento de resistencia a la flexión con respecto a la muestra en verde (sin sinterizar) corresponde a un 300%, estando las muestras sometidas durante este proceso a una atmósfera de argón.

**Tabla 3. Tiempo de Sinterización de la Matriz Compactada.**

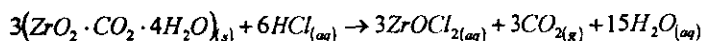
<b>Tiempo de Sinterización (minutos)</b>	<b>Resistencia a la Flexión MPa(AIRE)</b>	<b>Resistencia a la Flexión MPa (ARGON)</b>
0	2.975	2.975
30	7.649	9.345
60	7.699	12.111
120	9.110	9.6075
180	11.623	11.4735
240	10.880	11.3015

Nota: En la tabla se indica el valor de resistencia en verde para fines de comparación.

## 4.2 ETAPA II.

Partiendo del carbonato básico de zirconio, cuya fórmula química es  $ZrO_2 \cdot CO_2 \cdot xH_2O$ , se determinó experimentalmente el porcentaje de humedad contenido en la sal que se utiliza. La determinación se efectuó gravimétricamente, obteniéndose un resultado de 40.68 % de humedad.

Determinado el porcentaje de humedad que contiene la sal, se puede calcular la cantidad estequiométrica de ácido clorhídrico que se requiere para que se lleve a cabo la reacción mediante la cual se obtiene el oxiclورو de zirconio. El cálculo estequiométrico de la cantidad de ácido clorhídrico requerido se realiza a partir de la siguiente reacción química.

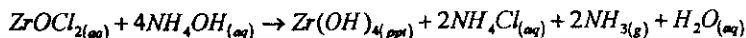


El resultado obtenido indica que se deben agregar 8.04 ml de ácido clorhídrico (de concentración 38.5%).

Se agregó un pequeño exceso para que la reacción se llevara en su totalidad y que el carbonato básico de zirconio fuera el reactivo limitante de la reacción. Este pequeño exceso sirve para que la reacción se lleve a cabo más rápidamente, esto debido a las observaciones previamente realizadas durante la disolución de carbonato básico. En total se agregaron 9 ml de ácido clorhídrico al 38.5%.

También se realizaron pruebas para la disolución a dos temperaturas diferentes, la primera a 25°C y la segunda a 60°C. De estas pruebas se encontró que para la segunda temperatura el tiempo que tarda en disolverse totalmente el carbonato es menor, aproximadamente una quinta parte del tiempo que tarda en disolverse cuando se utiliza la primera temperatura.

La obtención del gel de zirconio se realizó a partir de la solución de oxiclورو de zirconio, agregando hidróxido de amonio para formar el gel de acuerdo a la siguiente reacción química:



El hidróxido de amonio se utiliza en diferentes concentraciones: 20%, 50% y 100% en volumen.

Los resultados encontrados a partir de estas concentraciones muestran que cuando se utiliza el hidróxido de amonio al 100%, se forma un gran precipitado de hidróxido de zirconio, el cual no se dispersa en la solución y por lo tanto su tamaño no es apropiado para poder ser infiltrado en la matriz porosa de aluminio. Para el caso de la concentración del 50%, también se presenta el precipitado de hidróxido de zirconio y aunque su tamaño es menor que el obtenido en el caso anterior, la agitación que se utiliza no es suficiente para poder separar el aglomerado de partículas que forman el precipitado. La concentración de 20% resultó ser la más adecuada, ya que en este caso no se forma el precipitado, sino que el hidróxido de zirconio se presenta en forma de gel, el cual se dispersa adecuadamente con la agitación que se aplica durante todo el proceso. En la figura 3, se observan los precipitados formados con las concentraciones de hidróxido de amonio de 100% y 50% en volumen.

Para el último caso, es decir la concentración de 20% en volumen de hidróxido de amonio, se realizó una prueba a 60°C y se observó que el tiempo que se requiere para una dispersión total del gel es aproximadamente una décima parte del tiempo utilizado en la dispersión a 25°C.



Figura 3. Gel formado con diferentes concentraciones de hidróxido de amonio. a) 50%, b) 100% en volumen.

Para la caracterización del gel de hidróxido de zirconio se realizó la gelación total de la solución; esto requirió de 110 ml de hidróxido de amonio al 20% en volumen. El gel obtenido fue secado a 45°C durante 24 horas. Una vez seco, se tomó una muestra la cual fue sometida a análisis térmico, en sus modalidades de análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA), así como difracción de rayos-X.

En el termograma (Figura 4) correspondiente al análisis termogravimétrico (TGA), se observa que la gráfica de peso (%) contra temperatura (°C) presenta una curva de pérdida de peso, la cual se incrementa conforme aumenta la temperatura, alcanzando una pérdida total de 43.5%. Esta curva se divide básicamente en cuatro secciones. La primera, ocupa el intervalo de temperatura ambiente hasta 153°C en donde la pérdida de peso (15.7%). La segunda sección se establece desde 153°C hasta 275°C, en la cual la pérdida de peso (15.3%). La tercera sección desde 275°C hasta 500°C, en donde la pérdida de peso es de 11%. La cuarta y última sección que está comprendida entre 500°C y 700°C, en donde la pérdida de peso sólo es de 1.5%.

En la figura 4 se puede observar la curva correspondiente a la derivada del peso (%/min.) con respecto al tiempo, en donde se aprecian dos cambios importantes: el primero en 77.40°C y el segundo en 232.21°C; cada uno de estos picos se encuentra localizado dentro del intervalo de las dos primeras secciones de la curva de pérdida de peso, indicando de esta manera que existió una evolución rápida en la pérdida de peso tanto para la humedad de la muestra como para la descomposición de los cloruros.

Sample: ZR 45 TG  
Size: 6.7840 mg  
Method: ZR  
Comment: ATM.- NITROBENO H= 10°C/MIN

TGA

File: C:ZR45TG  
Operator: SP  
Run Date: 5-Jul-88 08:27

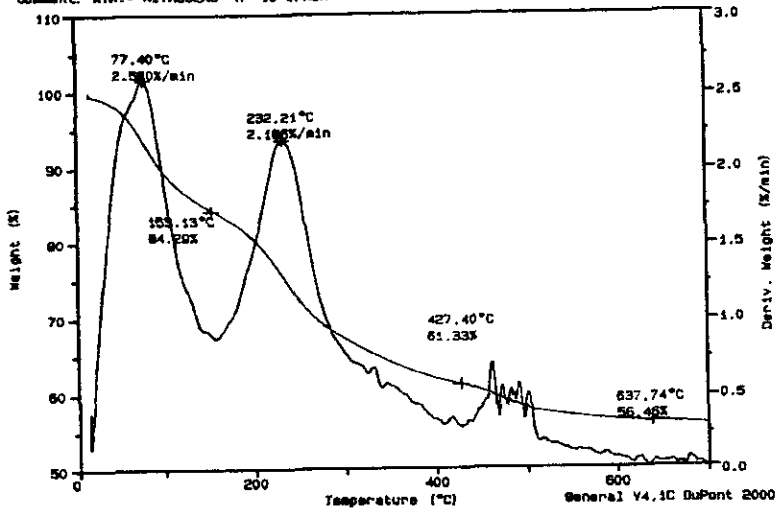


Figura 4. Termograma del gel de zirconio, obtenido por análisis termogravimétrico.

En el termograma (Figura 5) del análisis térmico diferencial (DTA) se presentan tres puntos importantes: 139.06°C, 268.75°C y 400.00°C. El primero de ellos al final de una meseta que comienza aproximadamente en 75°C y donde el cambio de la diferencia de la temperatura no es mayor de 0.15 °C/mg. El segundo punto corresponde a otra meseta que se presenta entre 210°C y 268°C, en este caso la diferencia de temperatura es prácticamente nula. Para el tercer punto del termograma (400°C) se observa que existe un pequeño pico, el cual corresponde a una transformación de tipo endotérmica, además de una pequeña meseta comprendida entre 425°C y 480°C.

Sample: HIDROXIDO DE ZIRCON  
Size: 2.0000 mg  
Method: HIDROXIDO DE ZIRCON  
Comment: H=10°C/MIN ATM.-NITROGENO

DTA

File: C:\MZM\DTA  
Operator: MP

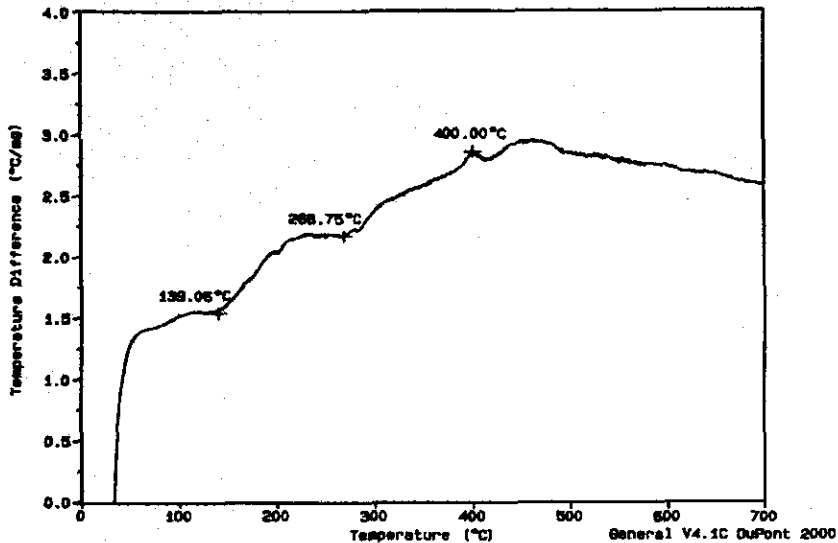


Figura 5. Termograma del gel de zirconio, obtenido por análisis térmico diferencial.

Tomando como base los resultados de los termogramas (TGA y DTA) se realizaron análisis por difracción de rayos-X a la muestra de gel de zirconio, el cual fue calentado a diferentes temperaturas.

La primera temperatura utilizada fue de 45°C, es decir teniendo exclusivamente el gel seco, la segunda fue a 400°C en donde la evaporación de la humedad y la descomposición de los cloruros residuales ya se hubiera presentado, además de que en esta temperatura se presenta la transformación del hidróxido a óxido de zirconio. Por último, se calentó el gel de zirconio a 600°C ya que en esta temperatura se realiza la sinterización de la matriz porosa de aluminio.

En las siguientes figuras se presentan los difractogramas correspondientes a cada una de las temperaturas indicadas anteriormente. Para el caso del gel calentado a 45°C

(Figura 6), se observan los picos o señales características del cloruro de amonio y una zona en la base del difractograma que indica la presencia de un compuesto amorfo. En la muestra tratada a 400°C (Figura 7) se observa la presencia de la señal del óxido de zirconio. Y por último, en el difractograma de la muestra de 600°C (Figura 8) se observa que coexisten el óxido de zirconio y la badaleyita, que representa otra forma de cristalización del óxido de zirconio.

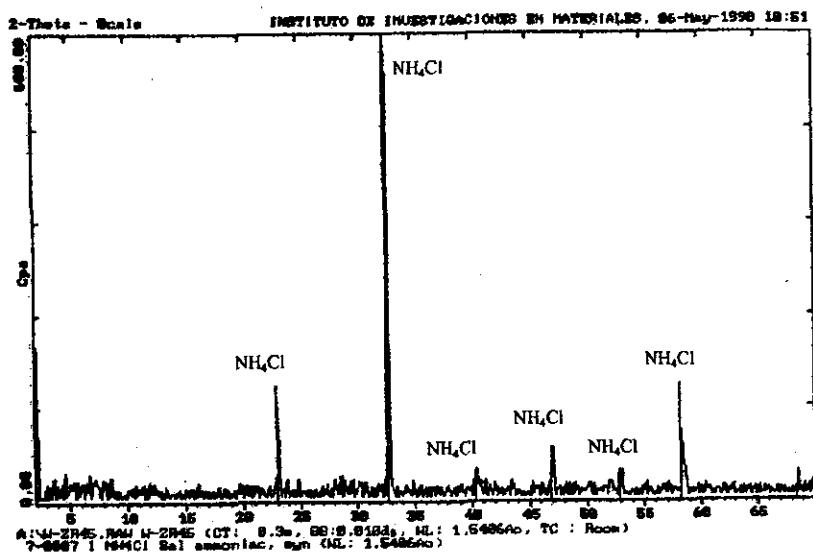


Figura 6. Difractograma del gel de zirconio calentado a 45°C.



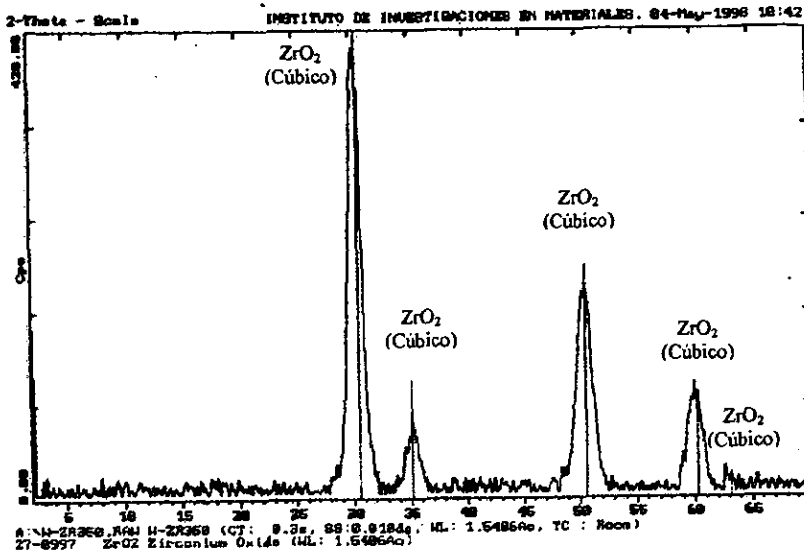


Figura 7. Difractograma del gel de zirconio calentado a 400°C.

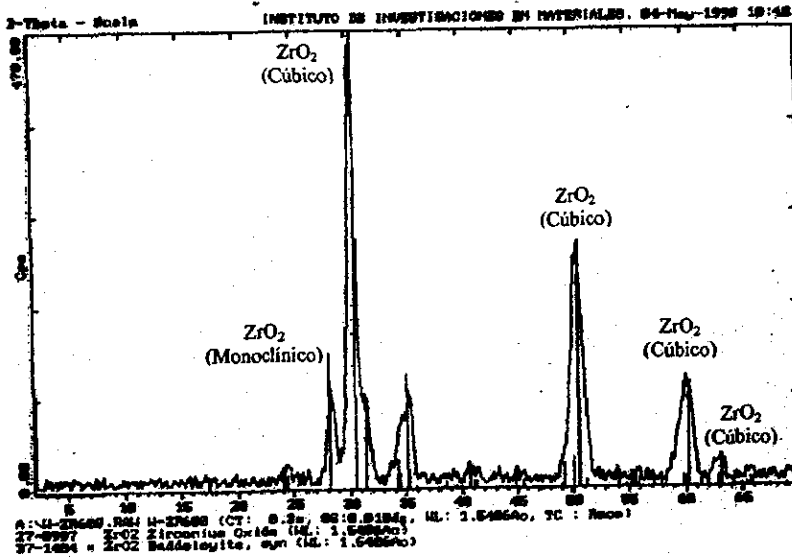


Figura 8. Difractograma del gel de zirconio calentado a 600°C.

### 4.3 ETAPA III.

El gel de hidróxido de zirconio se produjo adicionando diferentes cantidades de hidróxido de amonio (20% en volumen) a la solución de oxiclورو de zirconio. Los volúmenes utilizados fueron: 52, 54, 56, 58 y 60 ml.

En cada una de las soluciones, con diferente cantidad de gel formado, se introdujeron piezas porosas de polvo de aluminio durante dos minutos aproximadamente, que es el tiempo medido para la evolución del aire contenido en la pieza fabricada. Al término de este tiempo las muestras se secaron por espacio de 60 minutos a 45°C y se determinó el incremento en peso correspondiente a cada muestra. Los incrementos se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Incrementos de peso en función del volumen hidróxido de amonio adicionado.

Volumen adicionado de NH <sub>4</sub> OH (ml)	Incremento en peso (g)
52	0.127
54	0.143
56	0.142
58	0.164
60	0.100

Como se puede observar en la tabla 4, el incremento de peso de cada muestra está relacionado con la cantidad de hidróxido de amonio adicionado a la solución, para el caso de 54 y 56 ml la diferencia en el incremento de peso fue prácticamente nulo, teniéndose como excepción el último caso (60 ml), en donde el incremento de peso fue el menor.

Las piezas de aluminio impregnadas fueron observadas al microscopio estereoscópico en donde se determinó que para el caso de los tres primeros niveles de hidróxido de amonio adicionado, el hidróxido de zirconio se presenta como una sal blanca que está llenando las cavidades presentes en la pieza, mientras que para el caso de las últimas dos se presentan pequeñas aglomeraciones en la superficie de la pieza, figuras 9e y 9f.

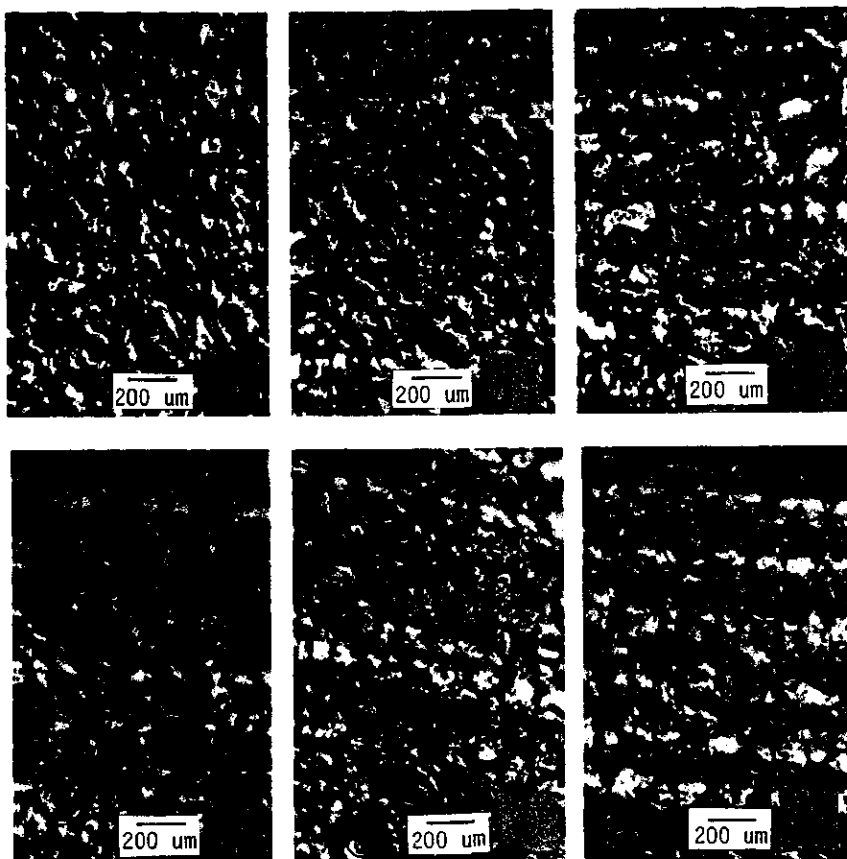


Figura 9. Forma de la impregnación lograda en cada nivel de hidróxido de amonio adicionado en la superficie de las muestras.

a) Al solo, b) 52 ml, c) 54 ml, d) 56 ml, e) 58 ml y f) 60 ml.

De los resultados mostrados en la tabla 4 y la figura 9, se decidió trabajar con 56 ml de hidróxido de amonio al 20% en volumen, ya que presentó el mayor incremento de peso y no se aglomeró el gel en la superficie de la muestra. Además, en la figura 9 se observa que el depósito del hidróxido de zirconio en la superficie es el más homogéneo.

Tomando como referencia este volumen de hidróxido de amonio adicionado, se realizaron pruebas de inmersión consecutivas de la probeta obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 5.

En la figura 10, se puede observar que el cambio de peso expresado en porcentaje presenta una tendencia creciente hasta prácticamente la séptima inmersión; después de ésta, el incremento en porcentaje no presenta gran cambio.

Por otro lado, los resultados obtenidos de la prueba de impregnación utilizando el sistema de vacío no fueron adecuados, ya que los niveles retenidos de hidróxido de zirconio fueron prácticamente nulos.

Tabla 5. Incremento de peso en función del número de inmersiones aplicadas a cada pieza.

Inmersión	Incremento De peso (g)	Incremento de peso (%)	Diferencia de Incremento
0	0.000	0.000	
1	0.142	2.65	2.65
2	0.242	4.51	1.86
3	0.295	5.50	0.99
4	0.330	6.15	0.65
5	0.353	6.56	0.41
6	0.387	7.21	0.65
7	0.411	7.66	0.45
8	0.420	7.83	0.17
9	0.427	7.96	0.13
10	0.434	8.09	0.13

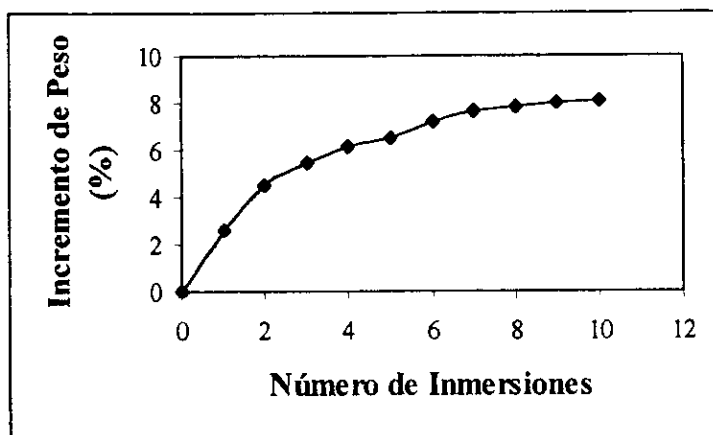


Figura 10. Retención del hidróxido de zirconio en función del número de inmersiones.

#### 4.4 ETAPA IV.

Para realizar la caracterización del compuesto se utilizaron cuatro niveles diferentes de óxido de zirconio infiltrados en la matriz porosa de aluminio. Para esto se tomó como base la curva presentada en la figura 10, en donde se observa que después de la séptima inmersión el incremento de peso en por ciento no sufre un cambio considerable.

Los niveles utilizados en la elaboración de los materiales compuestos para su caracterización se presentan en la tabla 6.

La determinación del porcentaje de  $ZrO_2$  se realizó mediante el cálculo estequiométrico de la siguiente reacción química, y además por medición directa del cambio de peso al calentar a  $600^\circ C$  el  $Zr(OH)_4$  para transformarlo a  $ZrO_2$ .

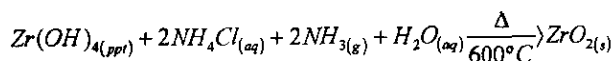


Tabla 6. Niveles de  $ZrO_2$  utilizados como reforzante para la fabricación del material compuesto.

Incremento de Peso $Zr(OH)_4$ (g)	Incremento de Peso $Zr(OH)_4$ (%)	Nivel de Reforzante $ZrO_2$ (% en peso)
0.295	5.50	3.36
0.330	6.15	3.75
0.353	6.56	4.00
0.387	7.21	4.40

Para evaluar el material compuesto obtenido primero se realizó la sinterización de las piezas a  $600^\circ C$  durante un tiempo de 60 min. en una atmósfera de argón.

Los resultados de la evaluación del material compuesto obtenido se presentan en esta sección. Las principales propiedades evaluadas fueron: resistencia a la penetración (dureza), resistencia a la flexión, resistencia a la compresión y resistencia al desgaste.

#### 4.4.1 RESISTENCIA A LA PENETRACIÓN (DUREZA) DEL MATERIAL COMPUESTO Al-ZrO<sub>2</sub>.

Se realizaron mediciones de dureza Rockwell en la escala "L", cuyas condiciones operativas son: penetrador de bola de acero de ¼ de pulgada de diámetro, precarga de 10 kgf y carga total de 60 kgf.

Los resultados obtenidos en la medición de dureza HRL presentaron una diversidad de valores dentro de una misma muestra, por lo que debido a la gran incertidumbre en la medición experimental no pueden ser considerados para su análisis, esta diversidad de valores se presentan debido a que la matriz es de aluminio y éste tiene una gran ductilidad lo que provoca que el tiempo de aplicación de la carga (30 segundos para materiales suaves) no sea suficiente para que la medición sea precisa. Para solucionar este inconveniente se realizó un cambio en el tipo de dureza que se mide al material fabricado, siendo este nuevo tipo de dureza el cálculo de la resistencia a la penetración que presenta el material, tomando como referencia la fórmula mediante la cual se calcula la dureza Brinnell, teniendo en consideración los cambios realizados tanto en la carga como en el diámetro del indentador.

$$HB = \frac{L}{\left(\pi \frac{D}{2}\right) \left(D - \sqrt{D^2 - d^2}\right)}$$

donde:  $L$  = carga de prueba, 60 kgf.

$D$  = diámetro de la bola del indentador, 6.35 mm.

$d$  = diámetro de la impresión, mm

Los resultados obtenidos en la prueba de resistencia a la penetración bajo las condiciones antes indicadas se presentan en la tabla 7.

Los resultados presentados en la tabla 7 muestran que existe un pequeño aumento en la resistencia a la penetración (dureza), conforme se incrementa el contenido de reforzante incorporado

Tabla 7. Resistencia a la penetración del material compuesto Al-ZrO<sub>2</sub>.

Nivel de Reforzante (%w)	Resistencia a la Penetración (kg/mm <sup>2</sup> )	Incremento de Resistencia (%)
0.00	8.64	0.00
3.36	8.75	1.27
3.75	8.87	2.66
4.00	9.40	8.80
4.40	9.11	5.44

Nota: El incremento de la resistencia a la penetración se calcula tomando como base el valor de la resistencia a la penetración de la muestra que no tiene óxido de zirconio como material de refuerzo.  
El valor de resistencia a la penetración equivale a la dureza Brinnell (HB).

#### 4.4.2 RESISTENCIA A LA FLEXIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO Al-ZrO<sub>2</sub>.

La resistencia a la flexión tanto del aluminio como del material compuesto obtenido se evaluaron siguiendo la metodología descrita en el apéndice I (norma ASTM B 312). Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 8.

De los resultados mostrados en la tabla 8 se puede observar que el incremento en la resistencia a la flexión tiene una relación directa con la cantidad de óxido de zirconio retenido, notándose que este incremento varía entre 40 y 60%. También se puede observar que cuando el incremento de peso en porcentaje es de 4.40% la resistencia a la flexión presenta una ligera disminución, aproximadamente de 3 puntos porcentuales.

Tabla 8. Resistencia a la flexión del material compuesto Al-ZrO<sub>2</sub>.

Nivel de Reforzante (%w)	Resistencia a la Flexión (kN)	Resistencia a la Flexión (MPa)	Incremento de Resistencia (%)
0.00	0.17	12.111	0.00
3.36	0.24	17.355	43.30
3.75	0.25	17.946	48.18
4.00	0.27	19.578	61.66
4.40	0.27	19.192	58.47

Nota: El incremento de la resistencia a la flexión se calcula tomando como base el valor de la resistencia a la flexión de la muestra que no tiene óxido de zirconio como material de refuerzo.



#### 4.4.3 RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO Al-ZrO<sub>2</sub>.

La resistencia a la compresión del material compuesto se evaluó utilizando probetas de base cuadrada, en las cuales la relación altura-base que se utilizó es de 2:1 y la velocidad de avance en la prueba fue de 0.5 mm/min.

Como se puede observar en los resultados presentados en la tabla 9, el incremento de la resistencia a la compresión para el material compuesto obtenido está por encima del 100%, aunque para la muestra correspondiente al último caso presenta un decremento con respecto a las muestras anteriores.

Tabla 9. Resistencia máxima a la compresión del material compuesto Al-ZrO<sub>2</sub>.

Nivel de Reforzante (%w)	Resistencia a la Compresión (MPa)	Incremento de Resistencia (%)
0.00	26.09	0.00
3.36	59.15	126.72
3.75	63.27	142.51
4.00	63.96	145.15
4.40	54.64	109.43

Nota: El incremento de la resistencia a la compresión se calcula tomando como base el valor de la resistencia a la compresión de la muestra que no tiene óxido de zirconio como material de refuerzo.

#### 4.4.4 RESISTENCIA AL DESGASTE DEL MATERIAL COMPUESTO Al-ZrO<sub>2</sub>.

La resistencia al desgaste tanto del aluminio como del material compuesto obtenido se evaluaron siguiendo la metodología descrita en el apéndice I (norma ASTM B 312). Los resultados obtenidos para la evaluación de la pérdida de peso con respecto al tiempo de la prueba se presentan en la figura 11.

Como se puede observar en la figura 11, la resistencia al desgaste de las muestras presenta un comportamiento lineal, siguiendo el patrón mostrado por la muestra que no tiene óxido de zirconio.

La resistencia al desgaste se evalúa como la relación que existe entre la pérdida de peso con respecto al tiempo de la prueba, es decir corresponde a la pendiente calculada para cada muestra sometida a la prueba, tabla 10

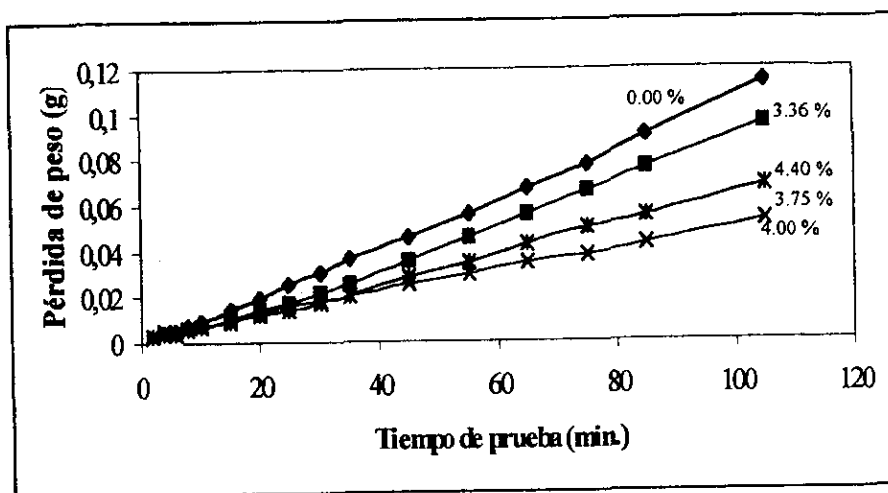


Figura 11. Pérdida de peso en función del tiempo de la prueba para cada nivel de reforzante.

Tabla 10. Resistencia al desgaste del material compuesto Al-ZrO<sub>2</sub>.

Nivel de Reforzante (%w)	Resistencia al Desgaste (g/min.)
0.00	0.0011
3.36	0.0009
3.75	0.0006
4.00	0.0005
4.40	0.0006

#### 4.4.5 OBSERVACIÓN METALOGRAFICA DEL MATERIAL COMPUESTO Al-ZrO<sub>2</sub>.

La observación metalográfica se realizó en un corte transversal de las muestras. La muestra correspondiente a la matriz de aluminio presenta porosidad uniformemente distribuida. Donde el tamaño de los poros se presentó básicamente en dos intervalos; el primero con diámetros promedio de 17 micrómetros y el segundo con diámetros promedio de 44 micrómetros. En las muestras que contienen el reforzante (óxido de zirconio) se observó que éste se encuentra llenando principalmente los poros de menor diámetro y en los canales que quedan debido a las uniones de las partículas del polvo de aluminio (Figura 12).

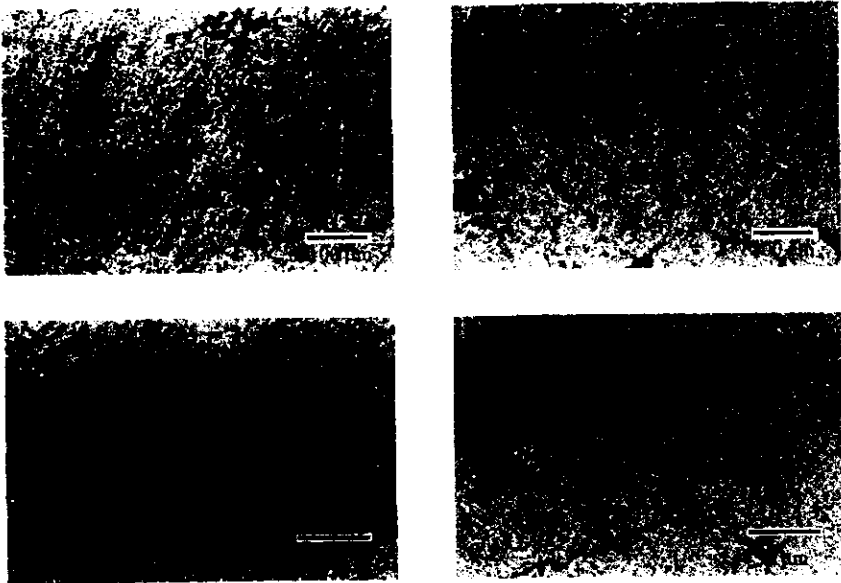


Figura 12. Fotografía de microscopio óptico: a) Matriz porosa de aluminio, b) Material compuesto Al-ZrO<sub>2</sub> (4.00 %/w).

Para el caso de los poros de mayor diámetro el reforzante sólo estaba depositado en la superficie de las partículas del polvo de aluminio que forman el poro, figura 13.

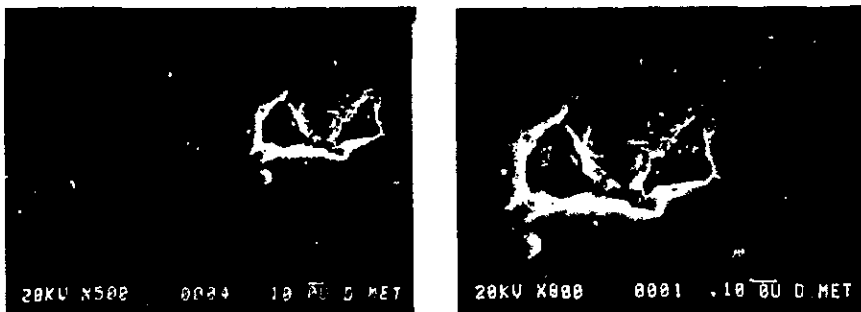


Figura 13. Fotografía de microscopio electrónico de barrido del material compuesto Al-ZrO<sub>2</sub> (4.00%/w).

La observación metalográfica realizada en el microscopio electrónico de barrido, mostró que el óxido de zirconio está presente en los poros de la matriz y en los canales que deja la unión entre partículas de polvo de aluminio. Lo anterior se corroboró utilizando el análisis mediante la técnica de EDS, mostrándose en los mapeos correspondientes la presencia del óxido de zirconio en los compósitos sintetizados mediante esta técnica, figuras 14 y 15.

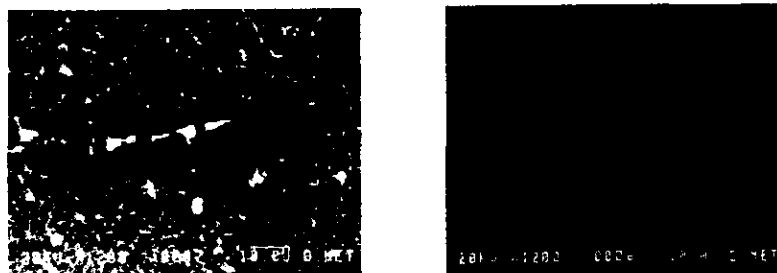


Figura 14. Fotografía de microscopio electrónico de barrido y análisis puntual (mapeo) del material compuesto Al-ZrO<sub>2</sub> (4.40% en peso), 1200X.

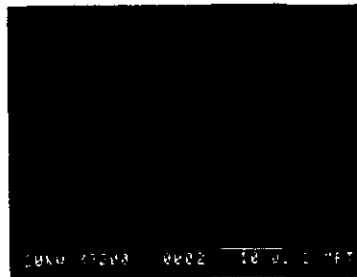
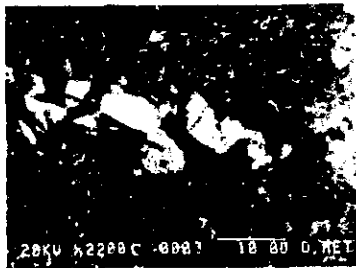


Figura 15. Fotografía de microscopio electrónico de barrido y análisis puntual (mapeo) del material compuesto Al-ZrO<sub>2</sub> (4.40% en peso), 2200X.

## V. ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 5.1 Obtención de la Matriz de Aluminio.

La forma que presentó el polvo de aluminio (irregular y de contorno redondeado) permite que al momento de realizar su compactación la mayoría de los poros que resultan se presenten como porosidad interconectada y no aislada, lo que presentaría un inconveniente para lograr la impregnación del material de refuerzo que se desea incorporar.

La densidad real del polvo de aluminio ( $2.692 \text{ g/cm}^3$ ) que se evaluó, durante la fase experimental, permite establecer que la porosidad en cada partícula de polvo de aluminio es prácticamente nula.

Con la finalidad de establecer un criterio para determinar el tiempo de consolidación de las piezas compactadas de aluminio se utilizó la prueba de resistencia a la flexión.

Considerando los resultados de la tabla 3 se observa que, para el caso de la sinterización en aire la máxima resistencia a la flexión (11.623 MPa) se presentó al tiempo de 180 minutos, mientras que para el caso de la sinterización en argón el valor máximo (12.111 MPa) se presentó en 60 minutos. Esta disminución que se presentó con respecto al máximo valor registrado no debe considerarse realmente significativa, cuando se comparan estos resultados. Sin embargo, se puede observar que, la resistencia a la flexión se incrementa más rápidamente cuando se utiliza argón durante el proceso de sinterización. Este comportamiento se debe principalmente a la reducción del deterioro que por oxidación sufren las muestras cuando se utiliza aire, lo cual provoca que se incremente el tiempo requerido para lograr la consolidación de las muestras.

### 5.2 Proceso Sol-Gel del Óxido de Zirconio.

De los resultados obtenidos mediante el análisis termogravimétrico se observaron cuatro etapas básicamente. La primera, en donde la pérdida de peso fue de 15.7%, debiéndose principalmente a la eliminación de la humedad residual en la muestra. La segunda etapa, con una pérdida de peso de 15.3%, donde se presentó la descomposición de los cloruros residuales contenidos en la muestra. La tercera etapa, en donde la pérdida de peso fue de 11%, corresponde a la transformación del hidróxido a óxido de zirconio. La

cuarta y última etapa, en donde la pérdida de peso sólo fue 1.5%, y corresponde a la evolución del agua molecular “remanente” en la muestra.

De la información obtenida en los termogramas (TGA y DTA) se observó que básicamente ocurren tres fenómenos. El primero, se presentó en el intervalo comprendido entre 75°C y hasta 140°C, en donde la humedad contenida en la muestra fue evaporada. El segundo fenómeno se presentó desde 210°C y hasta 268°C, en donde los cloruros residuales en la muestra se descomponen y se evaporan. Por último, entre 400°C y 480°C se presentó la transformación del hidróxido de zirconio en óxido de zirconio, siendo este último el compuesto que se desea como material reforzante en la matriz de aluminio.

Los resultados de los análisis por difracción de rayos-X de la muestra calentadas a 400 y 600°C confirmaron la descomposición y evaporación de los cloruros residuales así como la transformación del hidróxido de zirconio a óxido de zirconio.

Con estos resultados se tiene la seguridad de que al someter al material compuesto a su proceso de sinterización a 600°C se obtendrán simultáneamente la descomposición de los cloruros residuales y la formación del óxido de zirconio.

Aunado a estos resultados se observó que el óxido de zirconio obtenido a 400°C presentó una estructura cristalina cúbica y el obtenido a 600°C presentó dos formas cristalográficas, siendo la primera cúbica y la segunda monoclinica.

Estos resultados comprueban la factibilidad de lograr las transformaciones del óxido de zirconio muy por debajo de sus temperaturas “normales de transformación” al utilizar polvos ultrafinos obtenidos mediante el proceso sol-gel.

### **5.3 Incorporación del Gel de Zirconio a la Matriz de Aluminio.**

Cuando se utilizó el sistema de vacío para incorporar el hidróxido de zirconio a la matriz porosa, se observó que el incremento de peso de la matriz de aluminio prácticamente no cambió, ya que el gel de hidróxido de zirconio no se retuvo en el interior de la matriz debido al movimiento violento de la solución provocado por la de la diferencia de presión. Esto es, la suspensión pasa libremente por los poros de la matriz sin permitir que el gel de hidróxido de zirconio quede retenido en esta última.

Por lo que, la técnica apropiada para incorporar el hidróxido de zirconio a la matriz de aluminio fue la inmersión de la matriz en la solución del gel de zirconio. Además la

cantidad de gel que se logró incorporar esta en relación con el número de inmersiones a que se somete la matriz.

#### **5.4 Caracterización del Material Compuesto Al-ZrO<sub>2</sub>.**

Las propiedades mecánicas que se evaluaron durante el desarrollo del presente trabajo están enfocadas en mostrar el efecto que tiene el óxido de zirconio, al ser infiltrado mediante el proceso de sol-gel, sobre la matriz porosa de aluminio.

##### **5.4.1 Resistencia a la Penetración.**

El efecto del reforzante incorporado en la matriz porosa es ligeramente apreciable, ya que los cambios obtenidos presentan una diferencia máxima de 0.76 kg/mm<sup>2</sup>, entre la matriz obtenida (sinterizada) y el material compuesto sintetizado.

La principal razón por la que el material compuesto sintetizado, por la vía propuesta en este trabajo, presenta menores valores que el aluminio (obtenido por la metalurgia de polvos convencional o por colada) se debe al alto nivel de porosidad que implica la técnica utilizada para lograr la incorporación del reforzante.

##### **5.4.2 Resistencia a la Flexión.**

En general los valores de resistencia a la flexión presentaron incremento con respecto al nivel incorporado de reforzante.

El valor correspondiente a la muestra que presentó 4.40% de reforzante (19.192 MPa) difiere tan solo en 0.386 MPa con respecto a la muestra que tiene 4.00% que es la que presentó mayor resistencia a la flexión. Considerando que, esta diferencia en la resistencia a la flexión no implica realmente una disminución real de la propiedad evaluada. Aunque se puede explicar en función de la cantidad de óxido de zirconio incorporado, definiendo que este nivel de óxido de zirconio impide la adecuada sinterización de la matriz de aluminio.

##### **5.4.3 Resistencia a la Compresión.**

Los resultados mostraron que el valor máximo (63.96 MPa) se obtiene cuando se incorpora 4.00% de óxido de zirconio y se presenta una disminución de 9.32 MPa cuando el nivel de reforzante es de 4.40%. Esta disminución se puede deber a que la cantidad de



óxido de zirconio es tal que se encuentra recubriendo casi en su totalidad a las partículas del polvo de aluminio y no permite su adecuada sinterización.

#### **5.4.4 Resistencia al Desgaste.**

Como se puede observar en la figura 11, el efecto del reforzante en la matriz se hace presente al disminuir la pérdida de peso de las muestras conforme se incrementa el porcentaje del reforzante retenido en cada muestra, alcanzándose el mejor valor cuando se incorporó el 4.00% (0.0005 g/min.). Para la última muestra (4.40%) se presentó un aumento en la velocidad de pérdida de peso (0.0006 g/min.). Este comportamiento puede deberse a una posible falta de adherencia entre el reforzante y la matriz; propiciando que el óxido de zirconio actúe como abrasivo en lugar de coadyuvar a la matriz para que no se desgaste.

La resistencia al desgaste se evalúa como la relación que existe entre la pérdida de peso con respecto al tiempo de la prueba, es decir corresponde a la pendiente calculada para cada muestra sometida a la prueba. En la tabla 10 se puede observar que la velocidad de desgaste se reduce al incrementar el nivel del reforzante; por lo tanto, se establece el aumento de su resistencia.

#### **5.4.5 Observación Metalográfica.**

La observación metalográfica mostró evidencia de la presencia del óxido de zirconio el cual se encontraba recubriendo las partículas de aluminio, dando como resultado la presencia del reforzante en forma continua.

Para el caso de la muestra con 4.40% de reforzante, se observó que no existía “continuidad” del óxido de zirconio (ver figura 15).

## VI. CONCLUSIONES

Es factible realizar la síntesis y fabricación del material compuesto Al-ZrO<sub>2</sub> por la vía propuesta, que involucra la fabricación de la matriz de aluminio con porosidad interconectada y controlada por metalurgia de polvos y la obtención del óxido de zirconio utilizando el proceso sol-gel.

La metodología seguida presenta flexibilidad en el control de los parámetros involucrados durante la síntesis del material compuesto, esto es, elección de la porosidad interconectada, control sobre la formación del hidróxido de zirconio y el grado de incorporación del reforzante en la matriz.

La incorporación del reforzante se logra mediante la técnica de inmersión de la matriz en la solución que contiene el hidróxido de zirconio.

La técnica de impregnación al vacío no resultó ser la adecuada para las condiciones de porosidad interconectada que se establecieron para este trabajo.

De manera general se puede establecer que las propiedades mecánicas se incrementan debido a la incorporación del material de refuerzo en la matriz con respecto al material base. Esto es, la resistencia a la flexión se incrementa aproximadamente 60%, la resistencia a la compresión se incrementa 145%, la resistencia al desgaste se mejora en un 50% y la resistencia a la penetración presentó un ligero incremento (del 8%).

Las mejores propiedades mecánicas se obtienen cuando el material de refuerzo infiltrado constituye el 4.00% en peso del total.

## VII. BIBLIOGRAFÍA

1. D. Huda, M.A. El Baradie y M.S.J. Hashimi, Proc. of International Conference on Advanced Composite Materials (ICAMCM): Manufacture and characterization of aluminium matrix composite using powder metallurgy route, (Wollongong Australia: TMS, 1993), pp. 1029-1035.
2. Arámburo P.G., García G.S. y Castañeda H.C., Obtención y Caracterización del Compósito Al-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> por Metalurgia de Polvos, III Congreso Nacional en Ciencia de Materiales, Cancún México, 1993, pp. M-12.
3. C. Castañeda. Obtención y Caracterización de un Compósito Al-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> por Metalurgia de Polvos, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 1994.
4. Engineered Materials Handbook. Volume 1: Composites. ASM International, 1993.
5. S.J. Harris, Cast Metal Matrix Composites, Mat. Sci. and Tech., 4 (1988), p. 231.
6. Jr.R.M. Aikin, The mechanical Properties of In-Situ Composites, JOM, 49 (8) (1998), pp. 35-39.
7. K.K. Chawla, Composite Materials Science and Engineering, Springer-Verlag, New York U.S.A, 1987, pp. 81-84.
8. K.K. Chawla, P.K. Liaw y S.G. Fishman, JOM, 48 (2) (1996), pp. 43-44.
9. R. Kreibar, T. Morel y M. Toaz, SAE paper 910632 (Detroit, MI: SAE, 1991).
10. K.G. Satyanarayana, R.M. Pillai y B.C. Pai, Handbook of Ceramics and Composites, ed. N.P. Cheremisinoff (new York: Marcel Dekker, 1990).

11. P.K. Rohatgi, R. Asthana y S. Das, *Intl. Met. Rev.*, 30 (1986), p. 115.
12. B.C. Pai et al., *J. Mater. Sci.*, 30 (1995), pp. 1903-1911.
13. I.V. Gaurin, *The Course of Lectures: Cast Metal-Matrix Composites*, (Vladimir: Vladimir Polytechnic Institute, 1992).
14. B.M. Cox et al., in Ref. 15, pp. 88-89.
15. A. Mortensen, J.A. Cornie y M.J.C. Flemings, *Metall. Trans.*, 19<sup>a</sup> (1988), p. 709.
16. T. Donomoto et al., SAE technical paper no. 83052 (Detroit, MI: SAE, 1983).
17. D.J. Loyd, *Intl. Mater. Rev.*, 39 (1) (1994), pp. 1-23.
18. J.U. Ejiofor, B.A. Okorie y R.G. Reddy, *J. Mater. Eng. And Perf.*, 6 (36) (1997), pp. 1-10
19. I.A. Ibrahim, F.A. Mohammed y E.J. Lavernia, *J. Mater. Sci.*, 26 (1991), pp. 1137-1155.
20. Y. Wu. y E.J. Lavernia, *JOM*, 43 (9) (1991), p. 6.
21. L. Leatham, *Adv. Mater. & Processes*, 150 (2) (1996), pp. 31-34.
22. C.L. Buhmaster, D.E. Clark y H.O. Smart, *J. Met.*, 40 (1988), p. 44.
23. S. Sen, D.M. Stefanescu y B.K. Dhindaw, in Ref. 12, pp. 180-183.
24. Martin-Marietta Corp. U.S. patent 4,710,348 (1987).

25. D.M. Kocherginsky y R.G. Reddy, Proc. In Situ Reactions for Synthesis of Composites, Ceramics, and Intermetallics (Warrendale, PA: TMS, 1995), pp. 159-167.
26. D.L. Eric, Prog. Powd. Met., 42 (1986), pp. 45-65.
27. p.S. Robi et al., Mater. Charact., 27 (1991), pp. 11-18.
28. M.A. Martinez, A. Martin y J. Lorca, Scripta Metallurgica et Materialia, 28 (1993), pp. 207-212.
29. J.U. Ejiolor y R.G. Reddy, (paper presented at the 1997 TMS Meeting, Orlando, FL 9-14 February 1997).
30. G. Ramani et al., Scripta Metallurgica et Materialia, 73 (1993), pp. 405-410.
31. M.K. Surappa y P.K. Rohatgi, J. Mater. Sci., 16 (1981), pp. 983-993.
32. H. Plate, Ph.D. thesis, Technische Hochschule, Aachen, 1971.
33. R. Shrivnath, P.K. Sungupta y T.S Eyre, British Foundryman, 70 (1977), p. 349.
34. y. Chen y D.D.L. Chung, J. Mater. Sci., 20 (1985), pp. 143-147.
35. S. Das y s.V. Prasad, Wear, 133 (1989), pp. 173-187.
36. B.P. Krishnan, M.K. Surappa y P.K. Rohatgi, J. Mater. Sci., 16 (1981), pp. 1209-1216.
37. S. Das et al., Mater. Trans., JIM, 32 (2) (1991), pp. 189-194.
- 38 A.A. Baker, Mater Sci. Eng., 17 (1975), p. 177.

39. F.A. Badia et al., AFS Trans., 79 (1971), p. 265.
40. V.G. Gorbunov et al., Russ. Cast Prod., 8 (1974), p. 348.
41. A. Banerji, M.K. Surappa y P.K. Rohatgi, Metall. Trans., 14B (1983), pp. 273-283.
42. A. Mosqueda, Efecto del Contenido de Mg y Si Sobre la Microestructura y Propiedades de Compuestos Al-Mg-Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Obtenidos por el Método del Vórtice, Tesis de Maestría, Esc. Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, IPN, 1998.
43. R. Mehrabian y K.J. Bhansali, Abrasive Wear of Aluminium Matrix Composite, Journal of Metals, September (1982), pp. 30-34.
44. S. Wilson y A. Ball, Wear Resistance of on Aluminium Matrix Composite, Wear, 129 (1988), pp. 103-112.
45. P. Molera, Introducción a la Pulvimetalurgia, Ediciones Bellaterra S. A., Barcelona España, 1977.
46. Metals Handbook. Volume 7: Powder Metallurgy. ASM, 9<sup>th</sup> Edition, USA 1984.
47. F.V. Lenel, Powder Metallurgy: Principles and Aplications, Metal Powder Industries Federation (MPIF), Princeton, New Jersey, 1980.
48. R.H. Garvie, Hannink y R.T. Pascoe, Ceramic Steel, Nature (London), 258 (1975), pp. 703-704.
49. R. Stevens, An Introduction to Zircon. Magnesium Elektron LTD., Publication No. 113, Second Edition, New Jersey U.S.A.

50. M.A. Van de Graaf y C.G. Burggraaf, Wet Chemical Preparation of Zirconia Powders. The Microstructure and Behavior, Science and Technology of Zirconia II, The Am. Ceram. Soc., (1983), p. 774.
51. S. K. Ellis y E. P. McNamara, Powder Synthesis Research, Ceramic Bulletin, 68 (5) (1989), pp. 988-994.
52. L. Montanaro y B. Guilhot. Preparation of Microspheres from an Alumina-Zirconia Sol, Ceramic Bulletin, 68 (5) (1989), pp. 1017-1020.
53. A. Kato, Recent Production Methods of Ultrafine Ceramic Powders, Ind Ceram., 7 (2) (1987), pp. 105-108.
54. J.L. Woodhead, Gel Processing, J. Phys. Sci. Ceram., 7 (C1) (1986), pp. 3-12.
55. J.M. Fletcher y C.J. Hardy, Application of Sol-Gel to Industrial Oxides, Chem Ind., (1986), pp. 48-51.
56. L.M. Sheppard, International Trends in Powder Technology, Ceram. Bulletin, 68 (5) (1989), pp. 979-985.
57. A. Cervantes, Caracterización de Propiedades Físicas, Mecánicas y Tribológicas de Compósitos de Matriz Metálica Obtenidos por Pulvimetalurgia, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 1994.

# **APÉNDICE**

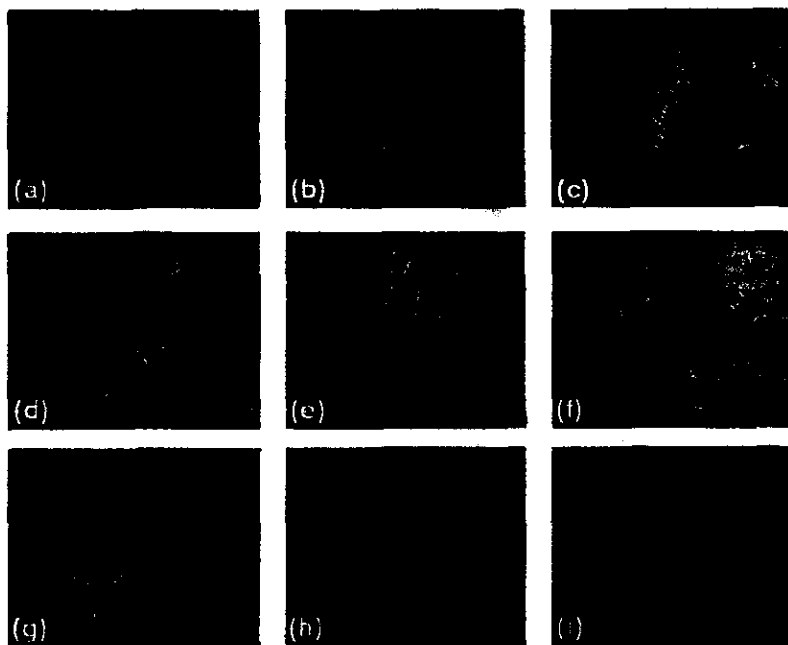
## **METODOLOGÍAS APLICADAS**



## 1.- DETERMINACIÓN DE LA FORMA DEL POLVO METÁLICO

Metodología:

1. Tomar una pequeña cantidad de polvo metálico con la punta de la espátula y colocarla en la platina del microscopio estereoscópico.
2. Observar la morfología de las partículas y compararlas con la figura siguiente.
3. Reportar la morfología de acuerdo a la figura (ISO 3252).



- a) Acicular, b) Angular, c) Dendrítica, d) Fibrosa,  
e) Hojuela, f) Granular, g) Irregular,  
h) Nodular, i) Esferoidal.

## 2.- DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD REAL DEL POLVO METÁLICO

Metodología:

1. Lavar el matraz aforado de 10 ml y enjuagarlo con agua destilada, posteriormente colocarlo en una estufa a 80°C durante 50 minutos; una vez seco el matraz tener cuidado de no manipularlo sin guantes.
2. Comprobar la capacidad del matraz (volumen total del matraz), para ello se procede de la siguiente manera: a) Se pesa el matraz vacío ( $W_{pv}$ ); b) Se llena el matraz hasta el aforo con agua destilada y se pesa ( $W_{pq}$ ).
3. Calcular el volumen real del matraz utilizando la siguiente fórmula:

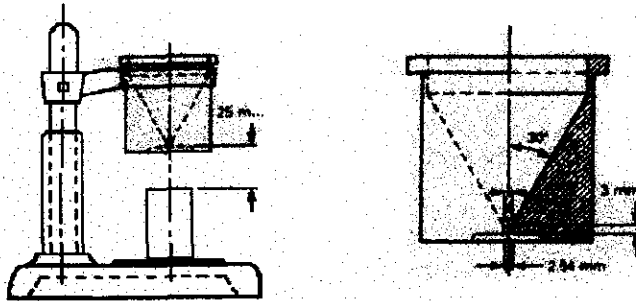
$$\text{Volumen real} = \frac{W_{pq} - W_{pv}}{\rho_{\text{agua}}}$$

4. Conociendo el volumen real del matraz, se procede a pesar aproximadamente 5 gramos del polvo metálico.
5. Se agrega agua al matraz, aproximadamente 1/3 parte de su volumen, posteriormente se adiciona el polvo que se pesó y se humecta bien; teniendo esto se procede a llenar en su totalidad el volumen del matraz con agua destilada, teniendo cuidado de no exceder el aforo, y por último se pesa el matraz con su contenido ( $W_x$ ).
6. Calcular la densidad real del polvo metálico y reportarla en  $\text{g/cm}^3$ .

### 3.- DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD APARENTE DE POLVOS METÁLICOS (ASTM B 212)

Metodología:

1. Colocar en un embudo suficiente polvo para poder exceder el volumen del recipiente inferior.
2. Colocar el polvo en el medidor de flujo y permitir la descarga por el orificio hacia el recipiente de volumen conocido.
3. Cuando halla terminado de salir todo el polvo se quita el excedente (rasándolo). Se debe tener cuidado de NO VIBRAR el recipiente.
4. Transferir el polvo del recipiente rasado a la balanza y pesarlo.
5. Calcular la densidad del polvo en estas condiciones (densidad aparente). Reportar la densidad en  $\text{g/cm}^3$ .
6. La determinación se debe realizar por quintuplicado.



Dispositivo utilizado para la determinación de la densidad aparente.

#### 4.- DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE DERRAME DE POLVOS METÁLICOS (ASTM B-213)

Metodología:

1. Pesar 50 g (+/- 0.1) de polvo metálico.
2. Colocar el polvo en el medidor de flujo manteniendo cerrado el orificio de descarga.
3. Accionar el cronómetro simultáneamente con la apertura del orificio de descarga y pararlo en el momento en que el último polvo deje el embudo, anotar el tiempo transcurrido en segundos.
4. Calcular la rapidez de flujo utilizando la fórmula:

$$R_d = \frac{Fc}{0.933} * t_d$$

$$Fc = 31.466$$

donde:  $R_d$  = Velocidad de flujo en segundos.,  $Fc$  = Factor de corrección.,  $t_d$  = tiempo de descarga en segundos.

5. La rapidez de flujo se reporta en segundos.
6. Realizar la prueba por quintuplicado.

El factor de corrección ( $Fc$ ) se calcula tomando en cuenta el ángulo formado por las paredes del embudo y su diámetro de salida.

El dispositivo utilizado para la determinación de la velocidad de derrame es el mismo que se utiliza para la determinación de la densidad aparente.

## 5.- DETERMINACIÓN DE LA COMPRESIBILIDAD DEL POLVO METÁLICO (ASTM B 331)

Metodología:

1. Pesar 6.0 gramos de polvo de aluminio.
2. Insertar el punzón inferior en la matriz, colocar separadores entre la base de la matriz y la base de la máquina de compresión.
3. Colocar la muestra en el interior de la matriz, teniendo cuidado de que el polvo se encuentre uniformemente distribuido.
4. Insertar el punzón superior y aplicar una carga preliminar de 35 MPa; remover los separadores del dado y aplicar la carga final. La velocidad de compactación no debe exceder de 415 MPa/min.
5. Expulsar la muestra compactada, pesarla con una precisión de 0.01 g y medir todas sus dimensiones con una precisión de 0.01 mm.
6. Calcular la densidad en verde, utilizando la siguiente expresión:

$$\rho_v = \text{Densidad en Verde, g/cm}^3 = 1000 (M/L * W * t)$$

donde:  $M$  = Masa del compacto, g

$L$  = Longitud del compacto, mm

$W$  = Ancho del compacto, mm

$t$  = Espesor del compacto, mm

## **6.- DETERMINACIÓN DE LA POROSIDAD INTERCONECTADA Y DENSIDAD DE POLVO METÁLICO COMPACTADO (ASTM B 328)**

### **Metodología:**

1. Utilizando una balanza analítica obtener el peso seco y el impregnado de las muestras suspendidas en el aire. Estos pesos y los subsecuentes deben tener una precisión de 0.001g. Impregnación de la muestra: Sumergir la muestra por lo menos cuatro horas en aceite (con viscosidad aproximada de 43 cSt a 38°C), a una temperatura de  $82 \pm 5^\circ\text{C}$ , posteriormente enfriar a temperatura ambiente por inmersión en aceite a temperatura ambiente.
2. Seleccionar un alambre que tenga un diámetro menor a 0.25 mm para soportar las muestras en un recipiente con agua destilada mientras son suspendidas del gancho de la balanza.
3. Utilizar un agente humectante (en cantidades de 0.1 a 0.2 %) para reducir los efectos de la tensión superficial.
4. Anudar la muestra con el alambre, suspenderla del gancho de la balanza e introducirla completamente en el agua. El agua debe cubrir la muestra por lo menos 6.4 mm así como el nudo del alambre. Tener cuidado de que no existan burbujas de aire adheridas en la muestra y/o en el nudo.
5. Pesar la muestra y al alambre en el agua.
6. Remover la muestra y pesar el alambre en el agua, sumergido hasta el mismo punto de antes.
7. Para determinar la porosidad interconectada, medir la temperatura durante la prueba para determinar la gravedad específica del impregnante.
8. Calcular la densidad utilizando la siguiente expresión:

$$D = \frac{A}{B - C + E} = \frac{A}{B - (C + E)}$$

9. Calcular la porosidad interconectada o el contenido de aceite por volumen utilizando:

$$P = \frac{B - A}{(B - C + E) * S} * 100 = \frac{B - A}{[B - (C - E)] * S} * 100$$

donde:  $D$  = Densidad,  $\text{g/cm}^3$

$P$  = Porosidad interconectada, %

$A$  = Peso de la muestra en aire libre de aceite, g

$B$  = Peso de la muestra impregnada de aceite, g

$C$  = Peso de la muestra impregnada en aceite y del alambre en agua, g

$E$  = Peso del alambre en agua, g

$S$  = Gravedad específica del impregnante a la temperatura de prueba.

## **7.- DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA EN VERDE DE POLVOS METÁLICOS COMPACTADOS (ASTM B 312)**

### **Metodología:**

1. Determinar la cantidad de polvo necesario para obtener una probeta cuyas dimensiones sean: ancho 12.7 mm (0.500 in), longitud 31.75 mm (1.250 in) y espesor 6.35 mm (0.250 in), utilizando la densidad en verde calculada para cada carga del punto anterior (compresibilidad del polvo).

2. Fabricar la probeta para el ensayo de resistencia en verde siguiendo el procedimiento que se describe:

- Lubricar tanto las paredes de la matriz así como los dos punzones que se utilizan.
- Colocar el punzón base (corto) en una de los extremos de la matriz.
- Colocar la cantidad determinada del polvo metálico en el interior de la matriz
- Asegurarse de que la distribución del polvo metálico sea uniforme a lo largo de la cavidad de la matriz.
- Colocar el punzón de carga (largo) tapando el polvo metálico.
- Colocar el dispositivo (matriz y punzones) en la máquina de compresión, incluyendo un par de separadores entre la base de la matriz y el soporte de la máquina de compresión.
- Aplicar una presión inicial de 34 MPa y retirar los separadores de la base de la matriz (sin retirar la carga inicial).
- Continuar aplicando la presión hasta alcanzar la presión seleccionada a una velocidad de 414 MPa/min.
- Una vez alcanzada la presión requerida, retirar la carga.
- Expulsar la pieza de la matriz teniendo cuidado de identificar la parte superior de la probeta.



- Medir las dimensiones de la probeta, las cuales no deben de variar más allá de  $\pm 0.13\text{mm}$  ( $\pm 0.005\text{in}$ ).
3. Cuantificar la porosidad de las probetas fabricadas utilizando el microscopio estereográfico y el equipo de análisis de imágenes.
  4. Cuantificar la distribución de los tamaños de los poros.
  5. Realizar la prueba de resistencia en verde siguiendo el procedimiento que se describe:
    - Colocar la superficie marcada hacia arriba en la máquina de ruptura.
    - Aplicar una fuerza uniforme a una velocidad de 89 N/min. hasta que ocurra la ruptura.
  6. Calcular la resistencia de las probetas utilizando de siguiente fórmula:

$$S = \frac{(3 * P * L)}{(2 * t^2 * w)}$$

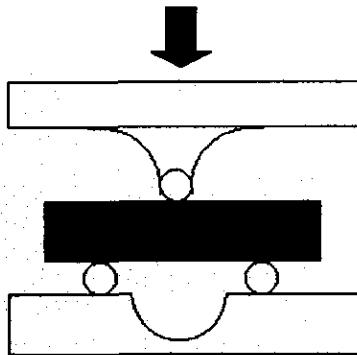
donde:  $S$  = Resistencia en verde (MPa)

$P$  = Fuerza requerida para romper la probeta (N)

$L$  = Longitud de prueba del dispositivo (mm)

$w$  = Ancho de la probeta (mm)

$t$  = Espesor de la probeta (mm)



## **8.- DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA Y TIEMPO DE SINTERIZACIÓN DE LAS PROBETAS COMPACTADAS DE POLVO METÁLICO**

### **Metodología:**

1. La temperatura de sinterización se estableció a 600°C (973 K), basándose en experiencias experimentales anteriores.
2. Se fabrican probetas con la carga seleccionada para obtener la porosidad interconectada ya establecida, bajo las condiciones utilizadas para la prueba de resistencia en verde.
3. Introducir las muestras en un horno tubular.
4. Cerrar los extremos del horno y desplazar el oxígeno presente utilizando argón como medio inerte de sinterización.
5. Calentar hasta la temperatura seleccionada de sinterización durante el tiempo establecido.
6. Repetir los pasos anteriores (3 a 5) para los diferentes tiempos a utilizar, para este caso los tiempos son de 30, 60, 120, 180 y 240 minutos.
7. Una vez obtenidas todas las muestras de sinterización realizar la prueba de resistencia a la flexión de acuerdo a la metodología descrita anteriormente (resistencia en verde).
8. Medir la dureza de cada una de las muestras utilizando las escalas de dureza Superficial Rockwell "X" y "Y", siguiendo la metodología descrita en la norma ASTM B 347-85.

## 9.- DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE HUMEDAD EN EL CARBONATO BÁSICO DE ZIRCONIO

Metodología:

1. Pesar el crisol.
2. Introducir en la mufla a 800°C durante 2 horas.
3. Volver a pesar el crisol.
4. Si la variación de peso es mayor a 0.005 gramos repetir los pasos 1 a 3.
5. Si la variación es menor (peso constante del crisol), se pesan 5.000 gramos de carbonato básico de zirconio.
6. Repetir los pasos 1 a 3 hasta que la variación de peso sea menor a 0.005 gramos.
7. Calcular el porcentaje de agua contenido en el carbonato básico de zirconio de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\% \text{ de Agua} = \frac{W_m - W_{ms}}{W_m}$$

Donde:  $W_m$  = Peso de la muestra inicial

$W_{ms}$  = Peso de la muestra seca (peso constante).

## **10.- OBTENCIÓN DEL SOL DE OXICLORURO DE ZIRCONIO**

Metodología:

1. Colocar 20 gramos de carbonato básico de zirconio en un vaso de precipitado.
2. Agregar agua destilada (aproximadamente 9 ml).
3. Colocar el vaso en una placa de agitación magnética, regulando la agitación de tal forma que sea moderada.
4. Agregar gota a gota el ácido clorhídrico hasta alcanzar la disolución total del carbonato básico de zirconio.
5. La solución obtenida debe presentarse en forma incolora y traslúcida.

## 11.- OBTENCIÓN DEL GEL DE HIDRÓXIDO DE ZIRCONIO

Metodología:

1. Continuar con la agitación utilizada para obtener el sol.
2. Adicionar al sol obtenido el hidróxido de amonio gota a gota.
3. Observar la formación del gel y determinar la habilidad del gel para dispersarse en la solución (debido a la agitación).
4. Repetir los paso 1 a 3 para diferentes concentraciones de hidróxido de amonio.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

## **12.- INCORPORACIÓN MEDIANTE INMERSIÓN**

### **Metodología:**

1. Pesar las muestras en seco.
2. Introducir las muestras en la solución que contiene el gel de zirconio.
3. Retirar la muestra de la solución, una vez que la aparición de burbujas haya terminado (aproximadamente 2 minutos).
4. Eliminar el exceso de solución con ayuda de una espátula.
5. Pesar la muestra después de la inmersión.
6. Secar la muestra en la estufa a 45°C durante una hora.
7. Pesar la muestra seca.
8. Calcular el incremento de peso de la muestra con respecto al aluminio solo.
9. Para las siguientes inmersiones se repiten los pasos 1 a 8.

### **13.- INCORPORACIÓN MEDIANTE IMPREGNACIÓN AL VACIO**

Metodología:

1. Pesar las muestras en seco.
2. Colocar la muestra en el dispositivo fabricado para introducir el gel de zirconio en las muestra.
3. Aplicar el vacío a la muestra.
4. Colocar la solución de que contiene el gel de zirconio en la parte expuesta de la pieza.
5. Cuando la solución comienza a salir por el extremo contrario al de la aplicación, suspender el vacío.
6. Retirar la muestra del dispositivo.
7. Eliminar el exceso de solución con ayuda de una espátula.
8. Pesar la muestra después de la inmersión.
9. Secar la muestra en la estufa a 45°C durante una hora.
10. Pesar la muestra seca.
11. Calcular el incremento de peso de la muestra con respecto al aluminio solo.