



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA-CENTRO CONJUNTO DE  
INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA SUSTENTABLE**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS CERMETS BASE  
MULLITA REFORZADOS CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA”**

## **TESIS**

Para obtener el Grado de:

**DOCTORA EN CIENCIA DE MATERIALES**

Presenta:

**M. en C. Mercedes Gabriela Téllez Arias**

COMITÉ DE TUTORES:

Dr. Oscar Fernando Olea Mejía

Dr. José G. Miranda Hernández

Dr. José Lemus Ruiz

Toluca de Lerdo, Estado de México.

Febrero 2019.

# ÍNDICE

Lista de símbolos .....	XIV
Resumen .....	XV
Abstract .....	XVII
Introducción.....	XIX
Justificación.....	XXIV
Hipótesis.....	XXV
Objetivo principal.....	XXVI
Objetivos particulares.....	XXVI
Capítulo 1. Generalidades .....	2
1.1. Materiales Cerámicos.....	2
1.1.1. Características Estructurales de los Cerámicos.....	4
1.1.2. Propiedades de los Cerámicos .....	6
1.1.3. Pruebas Mecánicas.....	7
1.1.3.1. Fragilidad y Ductilidad.....	8
1.1.3.2. Tenacidad a la Fractura .....	9
1.1.4. Aplicaciones de los Cerámicos .....	11
1.2. Materiales Compuestos.....	12
1.2.1. Clasificación de los Materiales Compuestos.....	14
1.2.2. Ventajas y Desventajas de los Materiales Compuestos.....	15
1.2.3. Aplicaciones de los Materiales Compuestos.....	17
1.3. Cermets.....	18
1.3.1. Mullita.....	19
1.3.2. Plata .....	21
1.3.3. Aplicaciones de las Nanopartículas de Plata .....	23
1.4. Procesamiento de los Cerámicos.....	25
1.4.1. Sinterización.....	25
1.4.2. Etapas de la Sinterización.....	26
1.4.3. Mecanismos de Sinterización.....	29
1.5. Propiedades Eléctricas.....	31
1.5.1. Propiedades Eléctricas de la Mullita.....	33
1.5.2. Modelo de Brick Layer.....	33

1.6. Corrosión .....	36
<b>1.6.1 Comportamiento Corrosivo Químico de la Mullita</b> .....	<b>40</b>
Capítulo 2. Desarrollo experimental .....	43
2.1. Procedimiento Experimental.....	43
2.1.1. Materiales de Inicio .....	44
2.2. Fabricación de Cermets .....	45
2.3. Caracterización Física .....	46
2.4. Caracterización Microestructural .....	47
2.5. Evaluación Mecánica.....	49
2.6. Propiedades Eléctricas.....	52
2.7. Corrosión .....	54
Capítulo 3. Análisis y discusión de resultados .....	57
3.1. Sinterización y Caracterización de los Cermets .....	57
3.2. Caracterización Física .....	59
3.3. Caracterización Microestructural .....	62
3.3.1. Microscopía Óptica.....	62
3.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido.....	66
3.3.3. Difracción de Rayos X.....	72
3.4. Propiedades mecánicas .....	74
3.5. Propiedades eléctricas .....	76
3.6. Corrosión .....	84
Capítulo 4. Conclusiones .....	98
Referencias .....	100
Anexos .....	110
Anexo 1. Técnica de extrapolación de Tafel .....	110
Anexo 2. Deducción de la ecuación de Tafel .....	111
Anexo3. Extrapolación de Tafel .....	112

## Índice de figuras

Figura 1.1 Medición de la resistencia: método por indentación.....	10
Figura 1.2 Comparación de fuerza específica y el módulo de alta resistencia en materiales compuestos y algunas aleaciones aeroespaciales .....	16
Figura 1.3 Eficiencia estructural relativa de materiales aeroespaciales .....	16
Figura 1.4 Cambios que ocurren durante la etapa inicial de sinterización. (a) partículas de partida, (b) reordenamiento, y (c) formación del cuello. (© ASM International).....	27
Figura 1.5 Cambios que ocurren durante la segunda etapa de sinterización. (a) crecimiento del cuello y contracción del volumen, (b) alargamiento de los límites del grano, y (c) crecimiento continuo del cuello y alargamiento del límite del grano, contracción del volumen y crecimiento del grano. (© ASM International).....	28
Figura 1.6 Cambios que ocurren durante la etapa final de sinterización. (a) Crecimiento de grano con fase discontinua de poro, (b) crecimiento de grano con reducción de porosidad, y (c) crecimiento de grano con eliminación de porosidad. (© ASM International) .....	29
Figura 1.7 Esquema de los tipos de microestructuras que resultan de la sinterización en fase líquida. (a) vidrio sinterizado, (b) estructura cristalino-líquido, (c) vidrio de frontera de grano, (d) vidrio en puntos triples, y (e) límite de grano cristalizado. (© ASM International).....	31
Figura 1.8 (a) Representación esquemática del modelo clásico de Brick Layer (BLM) y (b) el modelo paralelo sugerido para la cerámica mullita investigada.	34
Figura 1.9 Clasificación morfológica de los diferentes tipos de corrosión .....	37
Figura 2.1 Diagrama de flujo de la ruta experimental utilizada.....	43
Figura 2.2 a) Horno de resistencia eléctrica marca Naberthem y b) ciclo de calentamiento en el cual se realizó la sinterización .....	46

Figura 2.3 Microscopio Electrónico de Barrido Philips XL30 ESEM .....	48
Figura 2.4 Microscopio Confocal de Barrido Láser LMS .....	49
Figura. 2.5 Diagonales y marcas de indentación en el material utilizado para determinar la dureza.....	50
Figura 2.6 Huella de la Indentación Vickers [JIS R 1607:2010].....	51
Figura 2.7 Analizador de Impedancia Solartron SI1260 .....	53
Figura 2.8 Ciclo de calentamiento .....	54
Figura 2.9 Potenciostato Princeton Applied Research Versa Stat 4.....	54
Figura 3.1 Resultados de la porosidad en función de la concentración de Ag para los cermetes sinterizados a 1500°C y 1600°C .....	62
Figura 3.2 Microestructuras observadas por microscopía óptica de los cermetes con diferente contenido de Ag (0,1 y 3%) a las dos temperaturas de sinterizado (1500 y 1600°C).....	64
Figura 3.3 Microestructuras observadas por microscopía óptica de los cermetes con diferente contenido de Ag (5, 10, 20 y 30%) a las dos temperaturas de sinterizado (1500 y 1600°C) .....	65
Figura 3.4 Micrografías obtenidas por SEM de los cermetes Mullita-Ag a diferentes concentraciones y temperaturas: (a) 1500°C Mullita / 0% Ag, (b) 1500°C Mullita / 1% Ag, (c) 1500°C Mullita / 3% Ag, (d) 1600°C Mullita / 0%, (e) 1600°C Mullita / 1% Ag, (f) 1600°C Mullita / 3% Ag .....	67
Figura 3.5 Micrografías obtenidas por SEM de los cermetes Mullita-Ag a diferentes concentraciones y temperaturas: (a) 1500°C Mullita / 5 Ag%, (b) 1500°C Mullita / 10% Ag, (c) 1500°C Mullita / 20% Ag, (d) 1500°C Mullita / 30% Ag, (e) 1600°C Mullita / 5% Ag, (f) 1600°C Mullita / 10% Ag, (g) 1600°C Mullita / 20% Ag, (h) 1600°C Mullita / 30% Ag .....	68
Figura 3.6 Micrografía de SEM del cermet 1600°C Mullita / 30% Ag .....	69

Figura 3.7 Imágenes de Microscopía Confocal de Barrido Láser de los cermetes Mullita / Ag a diferentes concentraciones (0, 3, 10 y 30%) y temperaturas de sinterizado (1500 y 1600°C) .....	71
Figura 3.8 Patrón de Difracción de Rayos X de los cermetes Mullita – Ag .....	72
Figura 3.9 Patrón de Difracción de Rayos X de los cermetes Mullita – Ag .....	73
Figura 3.10 Diagrama de Nyquist para la muestra Mullita 1500°C.....	78
Figura 3.11 (a) Representación de un modelo clásico y (b) modelo en paralelo sugerido para cerámicas tipo mullita .....	79
Figura 3.12 Diagramas de Nyquist de los cermetes 1500 Mullita/Ag a diferentes concentraciones y 1500°C Mullita evaluados a 500°C .....	80
Figura 3.13 Diagrama Nyquist de los cermetes 1500°C Mullita, 1500°C Mullita / 1%Ag y 1600°C Mullita / 1%Ag para estudiar el efecto de las temperaturas de sinterización .....	81
Figura 3.14 Diagrama Nyquist comparativo para los cermetes 1600°C Mullita / 1%Ag y 1600°C Mullita / 20%Ag con respecto a 1600°C Mullita para estudiar el efecto de la concentración de Ag.....	82
Figura 3.15 Ajuste de los datos EIS con circuitos equivalentes para las muestras de a) 1500°C Mullita, b) 1500°C Mullita / 1% Ag y c) 1600°C Mullita / 1% Ag.....	83
Figura 3.16 Resultados del potencial de corrosión en función de la concentración de Ag para los cermetes sinterizados a 1500°C y 1600°C.....	86
Figura 3.17 Curvas de polarización de los cermetes 1500°C Mullita / Ag en una solución acuosa de NaCl al 0.9%.....	87
Figura 3.18 Curvas de polarización de los cermetes 1600°C Mullita / Ag en una solución acuosa de NaCl al 0.9%.....	88
Figura 3.19 Respuesta de impedancia electroquímica de los cermetes 1500°C Mullita/Ag en una solución de NaCl 0.9%. Diagramas de Nyquist .....	91

Figura 3.20 Respuesta de impedancia electroquímica de los cermets 1600°C Mullita/Ag en una solución de NaCl 0.9%. Diagramas de Nyquist .....	92
Figura 3.21 Respuesta de impedancia electroquímica de los cermets 1500°C Mullita/Ag en una solución de NaCl 0.9%. Diagramas de Bode módulo de impedancia y ángulo de fase .....	93
Figura 3.22 Respuesta de impedancia electroquímica de los cermets 1600°C Mullita/Ag en una solución de NaCl 0.9%. Diagramas de Bode módulo de impedancia y ángulo de fase .....	93
Figura 3.23. Circuitos eléctricos equivalentes conectados en serie y paralelo; a) circuito 1 para el sistema 1500°C y b) circuito 2 para el sistema 1600°C.....	94
Figura 3.24. Simulación de los datos EIS para el sistema 1600°C 3% Ag .....	96
Figura 3.25. Simulación de los datos EIS para el sistema 1600°C 20% Ag .....	96
Figura A.1. Extrapolación de Tafel .....	112

## Índice de tablas

Tabla 1.1 Propiedades y Aplicaciones de los Cerámicos .....	11
Tabla 1.2 Propiedades de la Mullita .....	20
Tabla 1.3 Propiedades Físicas y Químicas de la Plata .....	22
Tabla 1.4 Etapas de Sinterización .....	26
Tabla 1.5 Mecanismos de Sinterización .....	29
Tabla 2.1 Descripción y composición de la Mullita Koprino .....	40
Tabla 2.2 Especificaciones de la Plata Aldrich .....	44
Tabla 3.1 Caracterización geométrica promedio de las pastillas en verde .....	58
Tabla 3.2 Caracterización geométrica promedio de los cermets sinterizados .....	58
Tabla 3.3 Valores de densidad .....	60
Tabla 3.4 Composición de las fases presentes en el cermet 1600°C Mullita / 30% Ag .....	69
Tabla 3.5 Análisis EDS-SEM para todos los cermets Mullita / Ag sinterizados a 1500 y 1600 °C .....	70
Tabla 3.6 Valores de Dureza y Tenacidad a la Fractura para los cermets sinterizados .....	76
Tabla 3.7 Procesos conductivos asociados a valores de capacitancia .....	78
Tabla 3.8. Energías de activación calculadas para los diferentes procesos .....	84
Tabla 3.9 Potenciales de corrosión de las muestras sinterizadas a ambas temperaturas .....	85
Tabla 3.10 Parámetros de impedancia obtenidos mediante un ajuste de los datos experimentales (cermets 1500°C Mullita/Ag) con un circuito eléctrico equivalente .....	95
Tabla 3.11 Parámetros de impedancia obtenidos mediante un ajuste de los datos experimentales (cermets 1600°C Mullita/Ag) con un circuito eléctrico equivalente .....	95

## Lista de símbolos

Símbolo	Nomenclatura
$\rho_{Teo}$	Densidad Teórica
$\rho_m$	Densidad del metal
$\rho_c$	Densidad del cerámico
$f_m$	Fracción del metal
$f_c$	Fracción del cerámico
$\rho$	Densidad
$A$	Peso en seco
$B$	Peso suspendido
$\rho_o$	Densidad del líquido auxiliar (agua destilada)
$\rho_L$	Densidad del aire (0.0012 g/cm <sup>3</sup> )
HV	Dureza
$P_H$	Carga aplicada en Kgf
$d$	La medida promedio de la diagonal $d_1$ y $d_2$ en mm $d = \frac{d_1+d_2}{2}$
$K_c$	Tenacidad a la fractura
$E$	Módulo elástico en GPa
HV	Dureza en GPa
$P_{FT}$	Carga de indentación en Kgf
$c$	Longitud de la grieta en m
$E$	Módulo de Young en GPa
$\rho$	Densidad en Kg/m <sup>3</sup>
$\rho_{relativa}$	Densidad relativa
$\rho_{medida}$	Densidad medida
$\rho_{teórica}$	Densidad teórica
$\rho_{plata}$ y $\rho_{mullita}$	Son las densidades de plata y mullita (g/cm <sup>3</sup> )
$X_{plata}$ y $X_{mullita}$	Son los respectivos porcentajes en peso
$k$	Constante de Boltzmann
$E_a$	Energía de activación asociada a los mecanismos de transporte eléctrico
$E$	Potencial eléctrico en volts
$I$	Corriente eléctrica en amperes
$R$	Resistencia eléctrica en Ohms
$Z$	impedancia del circuito, en unidades de ohm

## Resumen

En este trabajo se establece la metodología de fabricación de materiales compuestos cermets base mullita ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) reforzados con nanopartículas metálicas de Ag a partir de polvo de mullita comercial 98% de pureza y plata comercial. En el sistema Mullita-Ag de estudio se prepararon compuestos de composición química en peso de: mullita / 1% Ag, mullita / 3% Ag, mullita / 5% Ag, mullita / 10% Ag, mullita / 20% Ag y mullita / 30% Ag, las dos fases son integradas en un proceso de mezcla por molienda de alta energía en seco en un molino tipo planetario por 2 horas a 200 rpm, los polvos recuperados son conformados en muestras cilíndricas de 20 mm de diámetro y 3 mm de espesor mediante la aplicación de una carga uniaxial en frío de 200 MPa y posterior pirolisis a 1500°C y 1600°C por una hora en un horno de resistencia eléctrica en atmósfera controlada de gas nitrógeno. Se determinó la densidad experimental volumétrica de los cermets, así como del cerámico puro como referencia de comparación, se encontró que la densidad experimental aumenta conforme se incrementa el contenido de nanopartículas de plata, por consiguiente, el porcentaje de porosidad presenta una disminución con respecto al aumento de temperatura y de plata en el sistema.

Los cermets se caracterizaron por difracción de Rayos X para comprobar la presencia de los compuestos mullita y plata, por medio de esta técnica se comprueba que la mullita no es pura ya que aparece cuarzo. La plata aparece en  $2\theta = 44$  como pico principal y se evidencia que no hay transformación de fase de la mullita. Se realizó un análisis por Microscopia Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido para observar las características microestructurales de los cermets fabricados, se observaron cambios en el tamaño de grano, los cuales pueden relacionarse con los cambios de densidad y porosidad, estos cambios son más evidentes en los cermets tratados a 1600°C, en las imágenes de SEM se identifican dos fases presentes en las muestras de altas concentraciones (20 y 30% Ag) las cuales pueden ser atribuidas a mullita homogenizada y/o cuarzo o mullita que no se homogenizó, esta segunda fase emigra a los límites de grano de la mullita homogeneizada, la plata no se aprecia debido a que se encuentra muy bien

integrada y sigue manteniendo su estado nanométrico; mientras que por microscopía confocal fluorescente se pudo observar la dispersión de la plata en la matriz mullita.

Se determinó la tenacidad a la fractura por la técnica de indentación Vickers con apoyo de la norma JIS-R-1607 y se encontró que el efecto que tiene la incorporación de las nanopartículas de Ag en la Mullita es aumentar el valor de la tenacidad a la fractura, es decir el metal se comporta como inhibidor del agrietamiento en los cermets. Las propiedades eléctricas de los cermets Mullite / Ag se analizaron en un rango de temperatura entre 400°C y 700°C y un rango de frecuencia de 0.01Hz - 10MHz para evaluar los diferentes fenómenos asociados a la conducción eléctrica. En muestras con 1% de contenido de Ag, la conductividad eléctrica aumenta y demuestra una energía de activación relativamente baja para el grano y los fenómenos de borde de grano. Los portadores de carga asociados al mecanismo de conducción están relacionados con los electrones. Por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), se evaluó el comportamiento electroquímico de la interacción interfacial electrodo-electrolito en función del tiempo, los potenciales de corrosión van en un rango de -701.62 a -771.95 mV. Con esta técnica se monitoriza la susceptibilidad a la oxidación.

## Abstract

In this work was established the methodology to manufacture mullite-Ag cermets with several compositions: mullite / 1% Ag, mullite / 3%Ag, mullite / 5% Ag, mullite / 10%Ag, mullite / 20%Ag, mullite / 30%Ag the which consists of the integration of mullite and silver powder in a high-energy dry milling process using a planetary mill for 2 hours at 200 rpm, the recovered powders are shaped into cylindrical samples of 20 mm diameter and 3 mm thickness by applying a cold uniaxial load of 200 MPa and subsequent pyrolysis at 1500°C and 1600°C for one hour in an electric resistance furnace in a nitrogen gas controlled atmosphere. It was found that the density increases as the content of silver nanoparticles increases in the matrix mullite, therefore, the porosity decreases with increasing the silver content and temperature of sintering.

The cermets were characterized by X-ray, by means of this technique it is verified that the mullite is not pure since it appears quartz and no phase transformation of the mullite was register by effect of temperature of sintering. An analysis by Optical Microscopy and Scanning Electron Microscopy was realize, changes in the grain size were observed, which can be related to the changes of density and porosity, these changes are more evident in the cermets sintered at 1600°C. In the SEM images two phases are presents at high concentrations (20 and 30% Ag), the first can be attributed to homogenized mullite and the second to quartz or mullite that is not homogenized, the second phase migrates to the grain boundaries of homogenized mullite, silver is not appreciated because it is very well integrated and still maintains its nanometric size, but with fluorescent confocal microscopy the dispersion of the silver in the mullite matrix could be observed.

The fracture tenacity was determined by the Vickers indentation, the effect of the incorporation of the Ag nanoparticles in the Mullite is to increase the value of the tenacity to the fracture behaves as an inhibitor of cracking in cermets. The electrical properties of the Mullite / Ag cermets were analyzed in a temperature range between 400°C and 700°C and a frequency range of 0.01Hz - 10MHz, in the mullite with 1%

As the electrical conductivity increases and demonstrates a relatively low activation energy for grain and grain edge phenomena, the charge carriers associated with the driving mechanism are related to electrons. By means of the electrochemical impedance spectroscopy (EIS), the electrochemical behavior of the electrode-electrolyte interfacial interaction was evaluated as a function of time, the corrosion potentials range from -701.62 to -771.95 mV, with this technique the susceptibility to oxidation is monitored.

## Introducción

Es difícil visualizar el tremendo papel que juegan los cerámicos en nuestra vida cotidiana, vienen en formas casi infinitas y se comportan de manera igualmente diversa, casi todo lo que hacemos nos pone en contacto con ellos. De hecho, los cerámicos son nuestros compañeros constantes, afectan nuestra vida diaria de maneras que rayan en la magia. A partir de esta definición, el término cerámico abarca mucho terreno: desde cerámica, azulejos y vidrio que tienen nombres extraños como nitruro de silicio, óxido de aluminio y cordierita; incluso las piedras preciosas sintéticas como el rubí, el zafiro y la zirconia cúbica son cerámicos [Richerson, 2012].

Aunque las cerámicas tradicionales (base arcilla) se han utilizado durante siglos, siguen siendo una parte vital de nuestras vidas, incluso las cerámicas avanzadas se han integrado en nuestra vida cotidiana en un increíble número de formas ocultas, su asombrosa variedad de propiedades y diversos usos nos ha llevado a muchas de las tecnologías y productos notables que definen la civilización moderna, los cerámicos son importantes componentes de los piezoeléctricos, equipos de fluorescencia y electroluminiscencia. Los cerámicos también contribuye a mejorar la calidad de nuestra vida a través de los productos de belleza, desempeñan un papel fundamental en la electrónica, las comunicaciones, el transporte, la fabricación, la generación de energía, el control de la contaminación, la medicina, la defensa e incluso la exploración espacial, han llenado nuestro pasado y enriquecen nuestro presente [Richerson, 2012].

Se puede definir a la cerámica como el arte y la ciencia de hacer y usar artículos sólidos decorativos que tienen como componente esencial a las arcillas, y están compuestos en gran parte de materiales inorgánicos no metálicos. Esta definición incluye a materiales como la porcelana, refractarios, productos estructurales de arcilla, abrasivos, esmaltes de porcelana, cementos y vidrio, pero también materiales magnéticos no metálicos, ferroeléctricos, monocristales, cerámicas de

vidrio y una variedad de otros productos que no existían hasta hace unos años [Kingery et al., 1976].

De la necesidad de obtener materiales con una combinación de propiedades que difícilmente se encuentren en los cerámicos, plásticos o metales, surge la creación de los materiales compuestos. Por ejemplo, en la industria del transporte son necesarios materiales ligeros, rígidos, resistentes al impacto y que resistan bien la corrosión y el desgaste, propiedades que rara vez se dan juntas; por lo que debe “diseñarse” un material según la aplicación para la cual se necesitan. A pesar de haberse obtenido materiales con unas propiedades excepcionales, utilizar estos materiales en aplicaciones prácticas no siempre es factible dado que se trata, en general, de materiales caros y de difícil fabricación [Stupenengo, 2011].

Los materiales compuestos son combinaciones macroscópicas de dos o más materiales diferentes que poseen una interfase discreta y reconocible que los separa. Debido a ello, son heterogéneos (sus propiedades no son las mismas en todo su volumen), si bien algunos materiales compuestos son naturales (como la madera o el hueso), la gran mayoría de los materiales compuestos utilizados en la actualidad son diseñados y “fabricados” por el hombre. Una característica que deben tener todos los materiales compuestos que se diseñen o fabriquen es que, sus componentes: matriz y refuerzo deben estar bien diferenciados.

La matriz es la fase continua en la que el refuerzo queda “embebido”, tanto los materiales metálicos, cerámicos o resinas orgánicas pueden cumplir con este papel. A excepción de los cerámicos, el material que se elige como matriz no es, en general, tan rígido ni tan resistente como el material de refuerzo. Las funciones principales de la matriz son: definir las propiedades físicas y químicas; transmitir las cargas al refuerzo, protegerlo y brindarle cohesión; así como también permitirá determinar algunas características del material compuesto como la conformabilidad y el acabado superficial, es decir, de las propiedades de la matriz dependerá la capacidad que posea el material compuesto para ser conformado con geometrías

complejas en procesos que generalmente no involucrarán posteriores etapas de acabado. En los materiales compuestos las matrices cerámicas frágiles son consideradas, pero tienen buenas propiedades a temperaturas elevadas y son más livianas que una matriz metálica a misma temperatura [Franco Stupenengo, 2011].

El material de refuerzo es la fase discontinua (o dispersa) que se agrega a la matriz para conferir al compuesto alguna propiedad que la matriz no posee. En general, el refuerzo se utiliza para incrementar la resistencia y rigidez mecánicas, pero también, se emplean refuerzos para mejorar el comportamiento a altas temperaturas o la resistencia a la abrasión, el refuerzo puede ser en forma de partículas o de fibras. Como regla general, es más efectivo cuanto menor tamaño tienen las partículas y más homogéneamente estén distribuidas en la matriz o cuando se incrementa la relación longitud/diámetro de la fibra [Stupenengo, 2011].

Existe una clasificación de materiales compuestos en función de la naturaleza de la matriz:

- Compuestos de matriz polimérica: son los más comunes, también se los conoce como polímeros (o plásticos) reforzados con fibras. La matriz es un polímero y con una variedad de fibras, por ejemplo, vidrio, carbono o las aramídicas.
- Compuestos de matriz metálica: se utilizan cada vez más en la industria automotriz, estos materiales están formados por metales “livianos” como el aluminio usando fibras de carburo de silicio como refuerzo.
- Compuestos de matriz cerámica: se utilizan en aplicaciones de alta temperatura. Estos materiales están formados por una matriz cerámica y un refuerzo de fibras cortas, o whiskers de carburo de silicio o nitruro de boro.

De acuerdo a la forma que posea el refuerzo, es posible clasificar a los materiales compuestos como [Stupenengo, 2011]:

- Materiales compuestos reforzados con partículas o
- Materiales compuestos reforzados con fibras.

Los materiales compuestos formados por una matriz cerámica y un refuerzo metálico se denominan “Cermets”, generalmente la matriz es ligera, fuerte y frágil mientras que el refuerzo tenaz y dúctil [Askeland, 1998; Bedolla y Lemus, 2013]. En este estudio, el cermet está formado por una fase matriz de Mullita ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) y nanopartículas de plata como refuerzo, la mullita se usa en la fabricación de productos como porcelanas, refractarios de alto contenido en alúmina y aislante térmicos entre otras aplicaciones [Kiehl, 1962; Gessell 1963].

Los minerales arcillosos del grupo silimanita se utilizaron en la primera era de la cerámica, pero es la mullita  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  el único compuesto cristalizado estable en el diagrama de fase binaria del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ . Sin embargo, la mullita es muy rara en estado mineral natural, excepto en algunos lugares como la isla escocesa de Mull, de ahí su nombre. La mullita cristaliza en el sistema ortorrómbico, su estructura compleja acomoda variaciones estequiométricas de  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  a  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , gracias a la presencia de vacantes de oxígeno [Epicier, 1991], es ligera ( $\rho \approx 3,2 \text{ g cm}^{-3}$ ) y tiene valores de dureza bajos ( $H_v \approx 14 \text{ GPa}$ ), un módulo de Young  $E \approx 250 \text{ GPa}$ , con una resistencia mecánica a la flexión  $\sigma_F \approx 250 \text{ MPa}$  y su dureza es  $K_C \approx 2.5 \text{ MPa m}^{1/2}$ ; sin embargo, su expansión térmica también es menor ( $\alpha_{20-1000} \text{ }^\circ\text{C} \approx 6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), lo que mejora la resistencia a los choques térmicos. Su resistencia mecánica disminuye menos rápidamente cuando la temperatura aumenta comparada con la alúmina a  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Estas características hacen de la mullita un material de excelentes características para aplicaciones refractarias, particularmente cuando es necesario considerar ataques por sílice o silicatos,

porque entonces un refractario de alúmina reaccionaría para formar mullita [Philippe et al 2007].

La sinterización de mullita no es fácil, por un lado, los polvos de mullita no están fácilmente disponibles, y por otro, los fenómenos de difusión son lentos en este compuesto, una característica que explica las buenas propiedades mecánicas en caliente (ya que una menor difusión significa menos fluencia) pero también una sinterización más difícil [Boch P., et al 1987., Boch P., et al 1990., Giry J.P., 1987, Rodrigo P. et al 1985]. La mullita con altos rendimientos mecánicos apenas han progresado en los últimos diez años, los esfuerzos que su desarrollo requeriría quizás hayan sido sobrepasados por las dominaciones de la alúmina [Boch Philippe et al 2007].

En el caso de partículas metálicas de refuerzo de tamaño nanométrico en diferentes sistemas se tienen reportadas nuevas propiedades con aplicaciones en diversas áreas tecnológicas. Sus primeros usos pueden citarse el caso de la cultura egipcia, que empleaba nanopartículas de oro como coloides medicinales para conservar la juventud y mantener buena salud (actualmente se siguen utilizando para tratamientos de artritis); en la civilización china, también se utilizarla con fines curativos, así como en colorantes inorgánicos en porcelanas [Juan Morales Güeto, 2005]. En este sentido, y con respecto al uso de nanopartículas en diferentes sistemas se tienen avances que han resaltado su importancia en su aplicación y por tanto se han desarrollado diversos métodos de síntesis químicos y físicos con la finalidad de poder diseñar sus dimensiones, composición, y modificadores de superficie, y con esto controlar su comportamiento frente a diversos estímulos como: radiación electromagnética o reactividad química, entre otros por ejemplo, algunas propiedades termodinámicas, como la capacidad calorífica [Schneider et al, 2008].

## Justificación

Dentro de la investigación, innovación y desarrollo de nuevos materiales, una de las principales líneas de interés ha sido el estudio de los materiales cerámicos, donde se ha encontrado y comprobado que este tipo de materiales al ser reforzados con partículas de orden nanométrico ha dado inicio a una generación de nuevos materiales compuestos considerados como materiales nanoestructurados. La importancia de los cerámicos radica en que la incorporación de partículas de cierta composición química mejora sus propiedades físicas, mecánicas y químicas, algunos ejemplos es la adición de micropartículas de carburo de silicio (SiC), óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ), carburos de titanio (TiC), nanopartículas de titanio (Ti) y óxido de titanio ( $TiO_2$ ), dando resultados favorables en la mejora de la tenacidad a la fractura. Por sus condiciones estructurales de estabilidad térmica y físico-química los sistemas cerámico-metal (CERMETs), tienen una amplia utilización en la industria aeronáutica, aeroespacial, del transporte, eléctrica, electrónica y médica; sin embargo, no se han encontrado estudios sobre el reforzamiento del cerámico mullita ( $Al_2SiO_5$ ) con nanopartículas de plata (Ag), motivo por el cual surge el interés de investigar el efecto que tendrán en estas en las propiedades físicas, mecánicas, eléctricas y electroquímicas en la mullita.

Por lo anterior, es de vital importancia establecer una ruta de procesamiento sencilla de los CERMETs mullita/Ag utilizando la técnica de molienda mecánica de alta energía para que su proceso de manufactura sea de costo, así mismo se busca que en estos nuevos materiales haya mejora de las propiedades mecánicas de dureza y tenacidad a la fractura, además de tener un material estable químicamente, es decir que presente resistencia a la corrosión y hasta con propiedades eléctricas diferentes al incorporar un material conductor (Ag) en una matriz aislante (mullita) .

## **Hipótesis**

La incorporación de nanopartículas de plata en una matriz de Mullita puede dar origen a la formación de nuevos materiales avanzados (CERMETS) con diferentes características microestructurales y nuevas propiedades mecánicas, físicas, eléctricas y electroquímicas respecto al cerámico sin refuerzo.

## **Objetivo principal**

- Sintetizar nuevos materiales compósitos Cermets base Mullita ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) reforzados con nanopartículas de Ag para la mejora de sus propiedades mecánicas, fisicoquímicas, eléctricas y electroquímicas.

## **Objetivos particulares**

- Establecer el proceso de manufactura en la fabricación de Cermets base Mullita reforzada con nanopartículas de Ag por la técnica de molienda mecánica de alta velocidad.
- Determinar el efecto de la adición de las nanopartículas de Ag en las características físicas de densidad y porosidad de los Cermets Mullita/Ag.
- Analizar la microestructura de los Cermets Mullita/Ag por Microscopía Óptica (OM), Electrónica de Barrido (SEM) y Confocal Fluorescente de Barrido Láser (MCF).
- Determinar el efecto de la adición de las nanopartículas de Ag en las propiedades mecánicas de dureza y tenacidad a la fractura de los Cermets Mullita / Ag.
- Determinar el efecto de la adición de las nanopartículas de Ag en las propiedades eléctricas de los Cermets Mullita/Ag.
- Determinar el efecto de la adición de las nanopartículas de Ag en las propiedades electroquímicas de resistencia a la corrosión de los Cermets Mullita / Ag.

# GENERALIDADES

# Capítulo 1

---

## Generalidades

### 1.1. Materiales Cerámicos

Los materiales cerámicos son compuestos químicos o soluciones complejas, que contienen elementos metálicos y no metálicos, por ejemplo, la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es un cerámico que tiene átomos metálicos y no metálicos. Los materiales cerámicos tienen una amplia gama de propiedades mecánicas y físicas, las aplicaciones varían desde los productos de alfarería, fabricación de ladrillos y azulejos, utensilios de cocina, tubos de albañal, hasta vidrio, materiales refractarios, imanes, dispositivos eléctricos, fibras y abrasivos, las losetas que protegen a un transbordador espacial están hechas de sílice, un material cerámico. En la mayoría de las aplicaciones el producto tiene una propiedad esencial o una combinación particular de propiedades que no puede ser obtenida con ningún otro material, siendo esto la base de su elección [Askeland, 1998].

La palabra cerámica se deriva del griego *Keramos*, que significa "alfarero de arcilla", su origen es un término sánscrito que significa "quemar", los griegos utilizan "keramos" al describir los productos obtenidos calentando los materiales que contienen arcilla; el término incluye todos los productos hechos de barro cocido, por ejemplo, ladrillos, refractarios de arcilla, sanitarios y vajillas. El campo de la cerámica puede ser definido como el arte y la ciencia de la fabricación y el uso de artículos sólidos que contienen como su componente esencial un cerámico. Esta definición incluye la purificación de materias primas, el estudio y la producción de los compuestos químicos necesarios para la formación de sus componentes y el estudio de su estructura, composición y propiedades [Rahaman, 2003].

La cerámica ha sido dividida en dos partes: la cerámica tradicional y la cerámica avanzada. La cerámica tradicional lleva una estrecha relación con los materiales

que se han desarrollado desde las primeras civilizaciones, es cerámica ornamental, estructural y materiales refractarios base de arcilla, en este grupo también podemos incluir a los cementos, hormigones y vidrios. Mientras que la cerámica tradicional todavía representa una parte importante de la industria, el interés en los últimos años se ha centrado en la cerámica avanzada, cerámica que con excepciones de menor importancia se han desarrollado dentro de los últimos 50 años o menos. La cerámica avanzada incluye cerámica para eléctricos, aplicaciones magnéticas, electrónicas y ópticas (a veces referidas como cerámica funcional), cerámica para aplicaciones estructurales en ambiente como elevada temperatura (cerámica estructural) [Rahaman, 2003]. Químicamente hablando, los cerámicos son compuestos de metales o metaloides y no metales, son compuestos inorgánicos; en el caso del carbono si este no proviene de algún organismo vivo es considerado carbono inorgánico, también clasificamos al diamante y al grafito como cerámicos. Como ejemplos de cerámicos podemos citar a los silicatos como la kaolinita  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$  y Mullita ( $Al_6Si_2O_{13}$ ), óxidos simples como la Alúmina ( $Al_2O_3$ ) y zirconia ( $ZrO_2$ ), óxidos complejos distintos de los silicatos como el titanato de bario ( $BaTiO_3$ ), y el material superconductor  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 1$ ). Además, hay no-óxidos que incluyen carburos tales como el carburo de silicio (SiC) y carburo de boro ( $B_4C$ ), nitruros como el nitruro de silicio ( $Si_3N_4$ ) y nitruro de boro (BN), boruros como el diboruro de titanio ( $TiB_2$ ), sílices como el disilicio de molibdeno ( $MoSi_2$ ) y haluros el fluoruro de litio (LiF) [Rahaman, 2003].

Los cerámicos son considerados materiales de ingeniería y se dividen en tres categorías fundamentales:

- **Cerámicos cristalinos:** incluye a los silicatos tradicionales y muchos óxidos y no-óxidos.
- **Vidrios:** sólidos no cristalinos con composiciones comparables a las de los cerámicos cristalinos.

- **Vidrios cerámicos:** otro tipo de materiales cristalinos que se conforman inicialmente como vidrios y posteriormente se cristalizan de una manera cuidadosamente controlada.

Los cerámicos y los vidrios son algunos de los materiales de ingeniería más antiguos y resistentes a las condiciones ambientales, pero también son algunos de los materiales más avanzados que se están desarrollando hoy en día. Como en caso de los metales, el procesado de los cerámicos y vidrios puede afectar significativamente sus características estructurales y por consiguiente sus propiedades. Los métodos convencionales para síntesis de los cerámicos son la colada de barbotina, el sinterizado y el prensado en caliente [Shackelford 2007].

### 1.1.1. Características Estructurales de los Cerámicos

Los cerámicos están formados por uniones mixtas o una combinación de enlaces covalentes, iónicos y a veces metálicos. Debido a sus enlaces iónicos-covalentes, los materiales cerámicos por lo general son duros, frágiles, con un alto punto de fusión, tienen baja conductividad térmica y eléctrica, buena estabilidad química y térmica, elevada resistencia a la compresión. Sin embargo, a veces constituyen un enigma, algunos compuestos con matriz cerámica tienen valores de tenacidad a la fractura superiores a los de algunos metales e incluso algunos superplásticos. Aunque la mayoría de los cerámicos son buenos aislantes eléctricos y térmicos, el SiC y el AlN tienen conductividades térmicas parecidas a las de los metales [Askeland, 1998].

Los materiales cerámicos, tanto cristalinos como no cristalinos, son muy frágiles, particularmente a temperaturas bajas. El problema con la fractura frágil de los materiales cerámicos se intensifica por la presencia de imperfecciones como pequeñas grietas, porosidad, inclusiones extrañas, fases cristalinas o un tamaño grande de grano, que típicamente se introducen en el proceso de manufactura. Los defectos varían en tamaño, forma y orientación, tanto dentro de un solo componente, como de un componente a otro [Askeland, 1998].

Estructuralmente hablando, los materiales son cristalinos o amorfos (también llamados vidrios), el costo de los materiales involucra la dificultad de crecer cristales sencillos, los cerámicos cristalinos son realmente policristalinos, conformados por un gran número de pequeños cristales o granos, separados uno del otro por límites de grano. En la cerámica, así como en los metales, la estructura puede verse a dos niveles, de los que dependen profundamente sus propiedades [Rahaman, 2003]:

1. **El primer nivel de estructura** es a escala atómica (estructura atómica): arreglo a largo alcance de los átomos para tener una estructura en el cristal (material cristalino) o arreglo a corto alcance o falta de éste para tener una estructura amorfa (vidrio).
2. **El segundo nivel de estructura** es a mayor escala (micrométrica) y se denomina microestructura, se refiere a la naturaleza, cantidad y distribución de los elementos estructurales a escala atómica: fases en el material (por ejemplo, cristales, vidrio y porosidad).

Es útil distinguir entre las propiedades intrínsecas de un material (nivel 1) y las propiedades que dependen de la microestructura (nivel 2).

1. **Propiedades intrínsecas.** Están determinadas por la estructura a escala atómica y son propiedades que no son susceptibles a cambios significativos por la modificación de la microestructura, propiedades como el punto de fusión, módulo elástico, coeficiente de expansión térmica, y si el material es frágil, magnético, ferroeléctrico o semiconductor.
2. **Propiedades microestructurales.** En contraste, muchas de las propiedades críticas para las aplicaciones de ingeniería de materiales dependen fuertemente de la microestructura (por ejemplo, resistencia mecánica, constante dieléctrica y conductividad eléctrica) [Rahaman, 2003].

Intrínsecamente hablando, la cerámica generalmente tiene puntos de fusión altos y por lo tanto generalmente se describe como refractarios, también son duros, frágiles y al ser químicamente inertes son usados en vajilla de cerámica y vidrio, en el vidrio, ladrillos y mortero de nuestras casas. En las industrias químicas y metalúrgicas cuando se utiliza a altas temperaturas se intenta seriamente que se mantengan químicamente inertes. El comportamiento eléctrico, magnético, y dieléctrico cubre una amplia gama, por ejemplo, en el caso del comportamiento eléctrico de los aisladores para conductores [Barry Carter, 2007].

### 1.1.2. Propiedades de los Cerámicos

Los cerámicos tienen propiedades específicas asociadas con ellos, y definen a este tipo de material [Barry Carter 2007]:

**Fragilidad:** La razón por la que la mayoría de las cerámicas es frágil es porque contienen un enlace mixto iónico-covalente. A altas temperaturas (por encima de la temperatura de transición del vidrio) ya no se comporta de una manera frágil, se comporta como un líquido viscoso. Así que lo que podemos decir es que los cerámicos son frágiles a temperatura ambiente pero no necesariamente a temperaturas elevadas.

**Pobre conducción térmica y eléctrica:** Los electrones de valencia se unen y no están libres como en los metales. En los metales los electrones libres, son los que determinan sus conductividades eléctricas y térmicas: el diamante, que es clasificado como una cerámico, tiene la mayor conductividad térmica de cualquier material conocido. Los cerámicos también puede tener alta conductividad eléctrica: (1) el  $\text{ReO}_3$ , tiene una conductividad eléctrica en temperatura ambiente similar a la del Cu, y (2) el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  presenta cero resistencias debajo de 92 K, estos son dos ejemplos que contradicen el convencionalismo cuando se trata de cerámicos.

**Resistencia a la compresión:** Los cerámicos son más resistentes a la compresión que en la tensión, mientras que los metales tienen resistencias comparables a las

fuerzas de tracción y compresión, esta diferencia es importante cuando utilizamos componentes de cerámica para aplicaciones de carga, pero es necesario considerar las distribuciones de tensión en los cerámicos para garantizar la resistencia a la compresión. Los cerámicos generalmente tienen baja dureza, aunque combinándolos en compuestos pueden mejorar dramáticamente esta propiedad.

***Falta de sensibilidad química.*** Una gran cantidad de cerámicas son estables en entornos químicos y térmicos, el Vidrio Pyrex se utiliza ampliamente en laboratorios de química porque es resistente a muchos productos químicos corrosivos, son estables a altas temperaturas y es resistente al choque térmico debido su bajo coeficiente de expansión térmica ( $33 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ), también es ampliamente utilizado en los utensilios para hornear.

### 1.1.3. Pruebas Mecánicas

Las peculiaridades del comportamiento mecánico de los cerámicos no pasaron desapercibidas, por los fabricantes de sílex o, por los fabricantes de cuchillos en obsidiana, un vidrio natural que se encuentra en las laderas volcánicas. Estos artesanos primarios sabían que sí, por un lado, los materiales con los que trabajaban eran frágiles, resultaban, por otro lado, herramientas eficientes y duraderas: los bordes de los cuchillos de obsidiana compiten con los mejores bordes de acero actuales [Shackelford 2007].

Sin embargo, la mecánica de los materiales frágiles sigue siendo una ciencia joven y viva. Incluso ahora, la fabricación y diseño de piezas de cerámica para uso mecánico, están sujetas a tolerancias dimensionales similares a las utilizadas para el acero o de geometría compleja, dando lugar a problemas difíciles que dificultan el desarrollo a gran escala de estos materiales, a pesar de sus propiedades intrínsecas extraordinarias [Shackelford 2007].

*Dureza y Fragilidad* son dos características fundamentales pero suficientes para describir una cerámico, contribuyen a su originalidad y su especificidad, pero

también son la causa raíz de todas sus deficiencias. Los cerámicos son duros ( $HV > 1000$  Vickers), y por lo tanto es muy difícil y costoso fabricarlos, y su baja tenacidad ( $K_{Ic} < 10 \text{ MPam}^{0.5}$ ) significa que deben manipularse con delicadeza. En los 80's, con ambiciosos programas como la ceramización de motores y la sustitución de aleaciones metálicas en la aeronáutica motivaron el surgimiento de proyectos a más largo plazo para el desarrollo de materiales polifásicos complejos [Shackelford 2007]. Recientemente, se han desarrollado cerámicas más duras y/o más dúctiles a temperaturas razonables (es decir, compatibles con herramientas industriales de deformación plástica), la capacidad de superplasticidad incluso ha sido demostrada por materiales densos que tienen una microestructura de grano fino. Además, los procesos actuales proporcionan materiales con una microestructura homogénea, controlada y por lo tanto reproducible (módulo de Weibull  $> 30$ ) [Bradt et al 1992, Chermant, 1989, Kingery et al 1976, Schneider et al 1991].

### *1.1.3.1. Fragilidad y Ductilidad*

La fragilidad y la ductilidad no son propiedades intrínsecas de los materiales, la evaluación del grado de fragilidad o ductilidad de un material se asocia a la relación existente entre la velocidad característica de los procesos (cinética) y la duración de la observación y depende de la temperatura [Shackelford 2007].

Para los materiales cerámicos, el término "fragilidad" tiene dos significados: ausencia de plasticidad y poca resistencia al impacto, se produce una fractura frágil sin deformación plástica previa durante la carga elástica, tan pronto como la tensión alcanza localmente el umbral crítico de la coherencia interatómica. La fractura ocurre por escisión a lo largo de planos cristalográficos definidos para materiales cristalinos (la mayoría del tiempo a lo largo de planos compactos con índices débiles) y a lo largo de un patrón de fractura concoidal para vidrios (patrón concoidal parecido a un caparazón, típico en pedernal). Para un aglomerado, la fractura es generalmente transgranular o intergranular en materiales de grano fino (tamaño de grano  $< 1\mu\text{m}$ ). Al descuidar los efectos cinéticos, la energía suministrada a una estructura durante el proceso de destrucción corresponde a la energía para la

creación de las superficies de ruptura, es decir,  $2\gamma S$ , donde  $S$  es el área de uno de los bordes de la superficie de fractura y  $\gamma$  es la energía de la superficie ( $\text{Jm}^{-2}$ ), por lo tanto, la fractura frágil implica dos etapas: producción de una grieta (o de un defecto: porosidad, inclusión, etc.) y propagación de esa grieta (que emana de la falla más grave existente) [Shackelford 2007].

La medición del esfuerzo de rotura y la deformación del material cerámico es particularmente delicada, para tomar esta medida en tensión, deberíamos tener una máquina de prueba rígida capaz de proporcionar una excelente alineación de la muestra de prueba en el eje de la carga, equipada con un medidor de desplazamiento capaz de leer los desplazamientos micrónicos [Shackelford 2007], el resultado depende en gran medida de la precisión de la alineación y la condición de la superficie de las muestras de prueba, por lo general es necesario llevar a cabo más de diez mediciones. Podemos acercarnos al valor de tracción mediante pruebas de 3 o 4 puntos, la tensión de ruptura  $\sigma_r$  y la correspondiente deformación  $\varepsilon_r$  se derivan fácilmente de la carga de fractura  $P_r$ , grosor  $W$  y ancho  $B$  de la muestra de ensayo, y distancias entre soportes  $S_1$  inferior y superior  $S_2$  ( $S_2 = 0$  para curvatura de 3 puntos) [Shackelford 2007].

$$\sigma_r = 3P_r (S_1 - S_2) / (2BW^2) \quad (1.1)$$

$$\varepsilon_r = \sigma_r / E \quad (1.2)$$

### 1.1.3.2. Tenacidad a la Fractura

Para determinar la tenacidad a la fractura la superficie de una muestra de prueba se pule para obtener un acabado espejo y luego se indenta, generalmente con una sonda Vickers; conociendo el módulo de Young  $E$  (Pa) y la carga en la sonda  $P$  (N), las medidas de dureza  $H$  (en Pa) y la longitud de las grietas  $2c$  (m), que irradian desde los bordes de la indentación, podemos calcular  $K_{Ic}$  ( $\text{Pa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ ), hay muchos trabajos con diversas aproximaciones pero las siguientes ecuaciones son las más utilizadas [Shackelford 2007]:

$$K_{Ic} = 0.0824 P c^{-3/2} \quad \text{si } c/a > 2.5 \quad (1.3) \text{ [Evans 1976]}$$

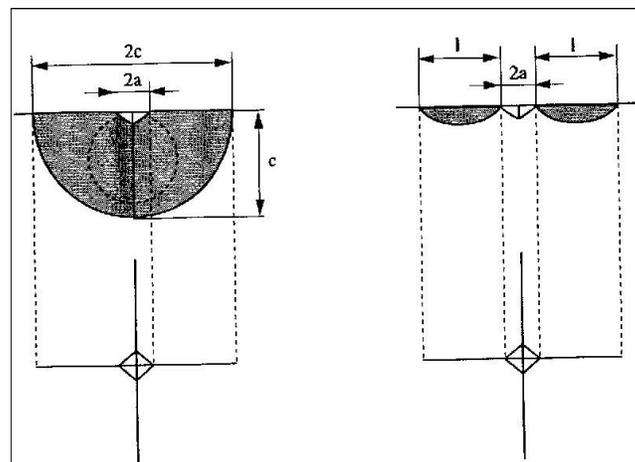
$$K_{Ic} = 0.01 (E/H)^{2/3} P c^{-3/2} \quad \text{si } c/a > 2.5 \quad (1.4) \text{ [Laugier 1985]}$$

$$K_{Ic} = 0.016 (E/H)^{1/2} P c^{-3/2} \quad \text{si } c/a > 2.5 \quad (1.5) \text{ [Anstis et al 1981]}$$

$$K_{Ic} = 0.018 H^{0.6} E^{0.4} a l^{-1/2} \quad \text{si } c/a < 2.5 \text{ ( } l = c - a \text{ )} \quad (1.6) \text{ [Niihara et al 1982]}$$

Este método no es auto consistente y el prefactor en el RHS es el resultado de una calibración experimental en probetas con valores de dureza conocidos.

La relación propuesta por Niihara se adapta a mediciones obtenidas con cargas relativamente pequeñas (típicamente  $P < 5\text{N}$ ), lo que lleva a un sistema de grietas puramente lateral, conocido como grietas Palmqvist (ver Figura 1.1) [Shackelford 2007].



Sistema de grietas semicirculares radial-medianas Vickers

Sistema de crack de Palmqvist

**Figura 1.1.** Medición de la resistencia: método por indentación [Shackelford 2007].

1.1.4. Aplicaciones de los Cerámicos

Las aplicaciones de los materiales cerámicos son diversas, desde ladrillos y tejas hasta componentes electrónicos y magnéticos. El funcionamiento de los productos cerámicos depende de su composición química y microestructura, que determina sus propiedades, las cuales pueden ser muy diversas, algunos ejemplos de cerámicas específicas y sus aplicaciones se presentan en la Tabla 1.1.

**TABLA 1.1 Propiedades y Aplicaciones de los Cerámicos** [Carter, et al., 2007].

Propiedad	Ejemplo	Aplicación
Eléctrica	$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	Componente conductivo en resistores thick-film
	ZrO <sub>2</sub> dopado	Electrolito en pilas de combustible de óxido sólido
	Indium tin oxide (ITO)	Electrodo transparente
	SiC	Elementos de resistencia para la calefacción del horno
	YBaCuO <sub>7</sub>	Dispositivos de interferencia de superconductividad quantum (SQUIDS)
	SnO <sub>2</sub>	Electrodos para hornos de cristal eléctrico
Dieléctrica	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Aislante de bujía
	$\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ (PZT)	Microbombas
	SiO <sub>2</sub>	Ladrillos de horno
	(Ba,Sr)TiO <sub>3</sub>	Memorias dinámicas de acceso aleatorio (DRAM)
	Niobato de plomo magnesio (PMN)	Condensadores de chip
Magnética	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Cintas de grabación
	$\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Corazones del transformador en los teléfonos de tono de toque
	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	Imanes permanentes en altavoces
	$\text{Y}_{2.66}\text{Gd}_{0.34}\text{Fe}_{4.22}\text{Al}_{0.68}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_{12}$	Desfasadores de radar
Óptica	SiO <sub>2</sub> dopado	Fibras ópticas
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Sobres transparentes en farolas
	ZrSiO <sub>4</sub> dopado	Colores cerámicos
	(Zn,Cd)S dopado	Pantallas fluorescentes para microscopios
	$\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_z\text{Ti}_{1-z})_{1-x/4}\text{O}_3$ (PLZT)	Interruptores ópticos de película delgada
	Nd dopado Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Láseres de estado sólido
Mecánica	TiN	Recubrimientos resistentes al desgaste
	SiC	Abrasivos para el pulido
	Diamante	Herramientas de corte
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Componentes del motor
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Implantes de cadera
Térmica	SiO <sub>2</sub>	Azulejos de aislamiento para el espacio
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y AlN	Paquetes de circuitos integrados
	Vidrio cerámico Litio - aluminosilicato	Soportes para espejos de telescopio
	Vidrio Pyrex	Utensilios y cristalería de laboratorio

### 1.2. Materiales Compuestos

Se entiende por material compuesto (MC) aquel formado por dos o más tipos de materiales, de tal manera que las propiedades del material final sean superiores a la de los componentes por separado [Miravete, et al., 2002]. Hay que hacer algunas consideraciones para ajustar el término *material compuesto*:

- En primer lugar, el material compuesto debe ser expresamente fabricado por la mano del hombre, de este modo queda fuera de nuestra definición una larga lista de materiales compuestos naturales, tales como los que componen nuestros huesos, las masas arbóreas, etc.
- En segundo lugar, los materiales compuestos no deben tener continuidad fenomenológica, de modo que los materiales cerámicos, por ejemplo, a pesar de estar compuestos por varios componentes cristalinos o amorfos, no son considerados materiales compuestos ya que estos son continuos fenomenológicamente hablando.
- Finalmente, el hormigón armado, a pesar de estar construido expresamente por el hombre y tener discontinuidad fenomenológica, no se considera tampoco objeto de nuestro estudio, porque este sistema es un material clásico en la Ingeniería Civil [Miravete et al., 2002].

Los materiales compuestos se desarrollan en paralelo con las matrices. Por lo tanto, los primeros materiales compuestos eran fibras de vidrio combinadas con matrices fenólicas y poliésteres para aplicaciones eléctricas, embarcaciones y placa ondulada. En lo que se refiere a materiales y procesos, han aparecido nuevas tecnologías que han llenado el espacio entre las aplicaciones tradicionales y la aeronáutica, de gran difusión hoy en día. En este sentido hay que citar las fibras de carbono de bajo costo, lo que ha motivado que su consumo se haya extendido a todos los sectores industriales, la aparición de nuevos procesos como es el RTM, cuya aplicación está completamente generalizada en los sectores aeronáuticos y no

aeronáuticos, la disponibilidad comercial de materiales híbridos, la introducción de materiales preimpregnados de bajo costo y la aparición de procedimientos de curado alternativos a la autoclave [Miravete et al., 2002].

Los materiales compuestos son una combinación de materiales individuales pertenecientes a los metales, cerámicos y polímeros. Quizá el mejor ejemplo lo constituya el plástico reforzado con fibra de vidrio, este material compuesto, formado por una serie de fibras de vidrio embebidas en una matriz polimérica, es bastante común, es un material compuesto característico y bastante bueno que reúne lo mejor de sus componentes dando lugar a un producto superior a cualquiera de dichos componentes por separado [Campbell, 2010].

Pertenecen a la categoría de materiales compuestos los materiales mezcla, cuando sus constituyentes conservan su identidad química, pero pertenecen a este grupo, los materiales polifásicos, como las aleaciones metálicas, en las que mediante tratamiento térmico cambia la composición de las fases presentes. En 1962 comienza la producción de fibras de carbono de alta resistencia, y se establece la teoría del laminado, es el comienzo de lo que se define como materiales compuestos avanzados, o materiales estructurales reforzados por fibras continuas de altas características que ofrecen propiedades mecánicas comparables o superiores a las aleaciones metálicas. Los materiales compuestos pueden ser fuertemente anisótropo (las propiedades cambian con la dirección de ensayo), esto permitirá un diseño del material adaptado a la geometría y requisito mecánico previsto para la aplicación estructural. Su desarrollo creció con rapidez durante las dos décadas siguientes, y en los años 90 se empezaron a usar en aplicaciones tan exigentes como la estructura externa de un avión de combate, el mástil de un velero de competición o los tendones de suspensión de un puente.

### 1.2.1. Clasificación de los Materiales Compuestos

El material compuesto (MC) está formado por una fase discontinua, también llamada refuerzo, ya que de ella dependen principalmente las propiedades mecánicas, y por una fase continua o matriz, responsable de la resistencia térmica y ambiental del material, que engloba al refuerzo y hace del material una estructura monolítica [Shackelford, 2007]. La forma del refuerzo permite una primera clasificación:

- Materiales compuestos granulares
- Materiales compuestos de fibra corta
- Materiales compuestos de fibra larga o continua.

La matriz puede ser polimérica, cerámica o metálica; cada uno de estos grupos se subdivide a su vez con materiales específicos, como matriz orgánica de epoxy o de poliéster, o matriz metálica de aluminio o de titanio. La elección del tipo de matriz está condicionada fundamentalmente por la temperatura de servicio [Shackelford, 2007]:

- Compuestos de Matriz Polimérica (PMC) hasta 200° C.
- Compuestos de Matrices Metálicas (MMC) hasta casi la temperatura de fusión de la aleación correspondiente.
- Compuestos de Matriz Cerámica (CMC), vítreas o policristalinas, para temperaturas extremas.

Los Compuestos de matriz Polimérica (PMC) son los mejor caracterizados y los de mayor utilización industrial. Desde 1980, aviones civiles y militares incorporan progresivamente estos materiales en su estructura externa, hasta un 40% del peso total. Se requiere todavía mejorar su “tolerancia al daño” o capacidad de la

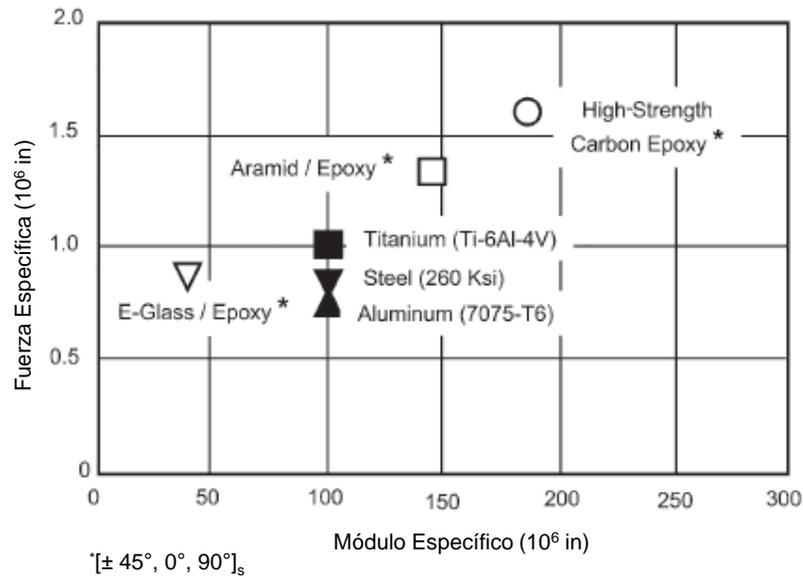
estructura para soportar los accidentes usuales de servicio (corrosión, impactos, etc.) sin una degradación significativa de sus propiedades [Shackelford, 2007].

En los Compuestos de Matriz Metálica (MMC) se mejora el comportamiento a fluencia respecto de la aleación base, pudiendo obtenerse una direccionalidad de las propiedades; este incremento de resistencia va unido a una disminución de la tenacidad de la aleación. Se requieren fibras especiales para evitar la reacción química fibra-matriz a altas temperaturas, los costos de fabricación son muy elevados y se dispone de poca experiencia de su comportamiento en servicio [Shackelford, 2007].

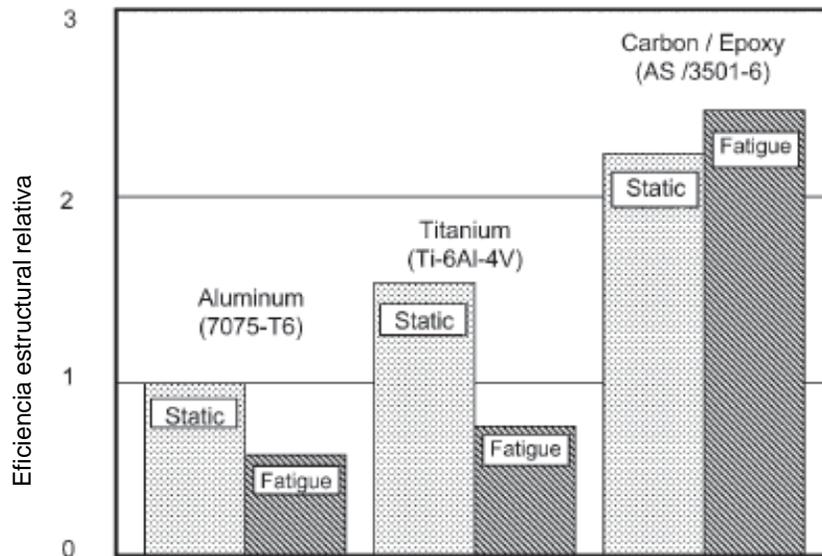
Los compuestos de matriz cerámica (CMC) presentan una enorme complejidad, tanto en su comportamiento como en su producción industrial. El objetivo es disponer de un material cerámico con la inherente resistencia térmica de los cerámicos, pero con un valor de tenacidad que permita su utilización en aplicaciones estructurales [Shackelford, 2007].

### 1.2.2. Ventajas y Desventajas de los Materiales Compuestos

Las ventajas de los materiales compuestos son muchas, incluyendo menor peso, la capacidad para una óptima resistencia y rigidez, mejorar la resistencia a la fatiga, resistencia a la corrosión; con buena práctica del diseño, se reduce los costos de montaje debido a detalle de las piezas y los tornillos [Campbell, 2010]. La resistencia específica (resistencia/densidad) y módulo específico (módulo de densidad) fibras de alta resistencia (especialmente carbono) son más altas que los de otros materiales comparable con las aleaciones metálicas aeroespaciales, la Figura 1.2 muestra dicha comparación. Esto se traduce en un mayor ahorro de peso que resulta en un mejor rendimiento, mayor carga útil, mayor alcance y ahorro de combustible. La Figura 1.3 compara la eficiencia de la estructura general con la eficiencia de carbono/epoxy, Ti-6Al-4V, y Aluminio 7075-T6 [Campbell, 2010].



**Figura 1.2** Comparación de fuerza específica y el módulo de alta resistencia en materiales compuestos y algunas aleaciones aeroespaciales [Campbell, 2010].



**Figura 1.3.** Eficiencia estructural relativa de materiales aeroespaciales [Campbell, 2010].

Las desventajas de los materiales compuestos incluyen un alto costo tanto de los materiales como de la fabricación, los efectos adversos son la temperatura y la humedad. La temperatura tiene un efecto en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos, por lo general, los materiales compuestos con mayor cantidad de matriz tienen una disminución de propiedades mecánicas con el aumento de temperatura. En los materiales compuestos con fibra sus propiedades se ven poco afectadas por las bajas temperaturas [Campbell, 2010].

### 1.2.3. Aplicaciones de los Materiales Compuestos

Las aplicaciones de los materiales compuestos incluyen: aeroespaciales, transporte, construcción, productos deportivos y más recientemente en la infraestructura, como construcción y transporte. En el avión militar, el bajo peso es "rey" por razones de rendimiento y capacidad de carga y los materiales compuestos a menudo son del 20 a 40% en peso de la armadura del avión. Durante las últimas décadas, los helicópteros han incorporado y/o reforzado con fibra de vidrio las palas del rotor para mejorar la resistencia a la fatiga, y en los últimos años los fuselajes de los helicópteros han sido construidos en gran parte de materiales compuestos de fibra de carbono. Los aviones de uso militar fueron de los primeros con alto rendimiento usando materiales compuestos de fibra de carbono, lo cual desarrollo gran parte de la tecnología ahora utilizada por otras industrias. Pequeños y grandes aviones comerciales se basan en materiales compuestos para disminuir peso y aumentar el rendimiento de combustible, el ejemplo más llamativo es el 50% del fuselaje para el nuevo 787 de Boeing; todos los futuros aviones de Airbus y Boeing utilizarán grandes cantidades de materiales compuestos de alto rendimiento. El ahorro de peso debido al uso de materiales compuestos en aplicaciones aeroespaciales generalmente oscila entre 15 y 25 por ciento.

Los principales fabricantes de automóviles utilizan cada vez más materiales compuestos para ayudarles a satisfacer requerimientos de desempeño y peso,

mejorando la eficiencia del combustible. La corrosión es un gran dolor de cabeza y gastos para la industria naval, los materiales compuestos ayudan a minimizar estos problemas, principalmente porque no se corroen como los metales ni se pudren como la madera. El uso de los materiales compuestos para mejorar la infraestructura de los caminos y puentes es relativamente una aplicación nueva y excitante. Aunque los materiales compuestos de matriz metálica y cerámica son normalmente muy costosos, pero tienen aplicaciones en usos especializados, con frecuencia se utilizan cuando se trata de altas temperaturas.

### 1.3. Cermets

"Cermet" es un término de las sílabas "cer-" en cerámica y "met-" en metales, se aplica a un amplio espectro de materiales basado en un concepto particular, de acuerdo con la definición dada en Metals Handbook: "un cermet es un polvo metalúrgico que consiste de partículas cerámicas unidas con un metal, manteniendo el concepto original de un material compuesto: tener material que tenga una combinación de propiedades superiores a las obtenidas con cerámicos o metales de forma independiente [Ettmayer et al., 1989].

Los cermets modernos son las consecuencias de una evolución de los cermets TiC-Ni creados a principios de los años cincuenta, los primeros cermets de corte fueron 70% de TiC, 12% de Ni y 18% de Mo<sub>2</sub>C, con una densidad de 6.08 g/cm<sup>3</sup>, una dureza de 92 HRA y una resistencia a la flexión de 860 MPa [Edwards, 1993]. Debido a su dureza, su alta resistencia mecánica y su baja conductividad térmica, estos fueron particularmente adecuados para operaciones de torneado de alta velocidad [Edwards R, 1993]. En la actualidad, la mayoría de los cermets son de base de carbonitruro de titanio con posibles adiciones de Mo<sub>2</sub>C, WC, TaC, etc., y aglutinante de Ni-Mo con posibles adiciones de Co, Al, etc. La optimización de la fase dura y un control cuidadoso de la composición del aglutinante han dado lugar a mejoras significativas en la tenacidad y en la resistencia a la deformación plástica. Las microestructuras resultantes son complejas, con una o más fases duras con

gradientes compuestos, por ejemplo, núcleo de grano en carbonitruro de titanio y borde enriquecido con carburo de molibdeno [European P., 1996].

### 1.3.1. Mullita

Mullita es una fase de una solución sólida de alúmina y sílice comúnmente encontradas en los cerámicos, raramente aparece la mullita como un mineral natural, los geólogos Anderson, Wilson y Tait del Servicio Geológico Escocés de su majestad descubrieron el mineral mullita hace menos de un siglo [Schneider et al., 2001]. Siendo la fase intermedia estable en el sistema de  $Al_2O_3$ - $SiO_2$  en presión atmosférica, la mullita es uno de los materiales cerámicos más importantes y sido fabricada en diferentes formas: a granel, transparente, translúcido y opaco. Estos materiales tienen aplicaciones en dispositivos ópticos y electrónicos [David J., et al 2008].

A pesar de la rara aparición de la mullita en rocas naturales es quizás una de las fases más importantes tanto en cerámica tradicional y cerámica avanzada. La destacada importancia tecnológica de la mullita puede explicarse por:

- Su alta estabilidad térmica, baja expansión térmica y conductividad, alta resistencia de arrastramiento y estabilidad a la corrosión junto con adecuada resistencia a la fractura y dureza (Tabla 1.2).
- El hecho de que sus materias primas (por ejemplo,  $\alpha$ -alúmina, sílice, silicatos de aluminio ( $Al_2SiO_5$ ), es decir, andalucita, silimanita y cianita, bauxita de calidad refractaria,  $Al_2O_3$ , silicatos laminares y arcillas están disponibles en grandes cantidades en la tierra. De tal modo que la caolinita y otros materiales a base de arcilla alcanzaron gran importancia, ya que permiten por medio de múltiples procedimientos formar componentes y estructuras en estado verde de la Mullita.

- Su capacidad de formar cristales mezclados en una amplia gama de relaciones  $Al_2O_3/SiO_2$  y el poder incorporar una gran variedad de cationes en la estructura.
- El hecho de que los principios estructurales de mullita pueden ser extendidos a un gran número de fases que pertenecen a la familia de estructuras de tipo mullita [Schneider J., et al 2008].

**TABLA 1.2 Propiedades de la Mullita** [Schneider et al., 2008].

Mullita	
Composición	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
Punto de Fusión ( $^{\circ}C$ )	$\approx 1830$
Densidad (g / $cm^3$ )	$\approx 3.2$
Expansión térmica lineal ( $\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}C^{-1}$ ) $_{20-1400 \text{ }^{\circ}C}$	$\approx 4.5$
Conductividad Térmica ( $kcal \text{ m}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ }^{\circ}C^{-1}$ )	
$20^{\circ}C$	6
$1400^{\circ}C$	3
Fuerza (MPa)	$\approx 200$
Tenacidad a la Fractura $k_{ic}$ (MPa $m^{0.5}$ )	$\approx 2.5$

Básicamente hay tres tipos de cerámica de mullita policristalina que puede distinguirse: cerámica de mullita monolítica, recubrimientos de mullita y materiales compuestos de matriz de mullita [David J., et al., 2008]. Muchos metales y cerámicas son susceptibles a la degradación cuando se exponen a oxidantes, reductores o a otro producto químico en ambientes de alta temperatura, una manera conveniente para superar estos problemas es proteger dichos materiales con un material compuesto como revestimiento que sea estable bajo las condiciones requeridas (llamado recubrimientos de barrera ambiental, EBCs). Mullita EBCs se han aplicado con éxito en cerámicos estructurales basados en óxido y no-óxidos en diversos usos, por ejemplo, para los tubos del horno y para la protección contra el calor de los vehículos que entran del espacio [Queiroz, 2012].

El principal objetivo dentro de la investigación y desarrollo en el campo de CMC usando mullita como matriz es la reducción de la fragilidad inherente de estos sistemas por la mejora de su dureza. En los últimos años las principales actividades se han encaminado en reforzar con fibras a la matriz de mullita, una aplicación importante es en las estructuras que almacenan gas y componentes de motores de turbina (revestimientos, tejas de protección térmica, conos de escape), los tubos del quemador, y protectores de calor para vehículos que entran del espacio [David J., et al 2008].

### 1.3.2. Plata

La plata ha sido un metal multifacético a lo largo de la historia, es uno de los siete metales conocidos desde la antigüedad, se menciona en el libro del Génesis. Su nombre proviene de una evolución del adjetivo "*plattus*", procedente del latín medieval que significa "*ancho, aplanado*" y posteriormente "*lámina metálica*", se utilizó para nombrar los lingotes del metal que los romanos habían llamado "*argentum*" (el origen del símbolo Ag). La plata, como el resto de los metales sirvió para la elaboración de armas de guerra y luego se empleó en la manufactura de utensilios y ornamentos de donde se extendió al comercio al acuñarse las primeras monedas de plata, llegando a constituir la base del sistema monetario de numerosos países [Medina Hernández et al., 2017].

La plata pura es un metal brillante, resistente, dúctil y maleable; de todos los metales tiene el color blanco óptico refractivamente más alto y la conductividad térmica y eléctrica más alta, presenta un brillo blanco metálico susceptible al pulimiento. Desde el punto de vista químico, es uno de los metales pesados y nobles, desde el punto de vista comercial, es un metal precioso, es un elemento escaso en la naturaleza, de la que representa una parte en 10 millones en la corteza terrestre. Se puede encontrar en estado nativo, aunque generalmente se encuentra en minerales que contienen compuestos de plata, con con azufre (argentita,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ), arsénico (proustita,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ), antimonio (pirargirita,  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ) o cloro (plata córnea,

AgCl) siendo sulfuros su forma principal de encontrarse; la mayor parte de su producción, aproximadamente las tres cuartas partes se obtiene como un subproducto, sobre todo del cobre y plomo. Aunque la plata es el metal noble más activo químicamente, no es muy activa comparada con la mayor parte de los otros metales, no se oxida fácilmente (como el hierro) pero reacciona con el azufre o el sulfuro de hidrógeno para formar la conocida plata deslustrada. La plata no reacciona con ácidos diluidos no oxidantes (ácidos clorhídrico o sulfúrico) ni con bases fuertes (hidróxido de sodio), sin embargo, los ácidos oxidantes como el ácido nítrico o ácido sulfúrico concentrado la disuelven. Aunque la plata no se oxida cuando se calienta, puede ser oxidada química o electrolíticamente para formar óxido o peróxido de plata, un agente oxidante poderoso. Las Propiedades físicas y químicas de la Plata se presentan en la Tabla 1.3.

**TABLA 1.3 Propiedades Físicas y Químicas de la Plata** [Medina et al., 2017].

Nombre	Plata
Símbolo	Ag
Color	Blanco neto y admite un pulido brillante
Dureza Mohs	2.5 a 3
Maleable, Dúctil	(menos que el oro)
Número atómico	47
Valencia	1
Estado de oxidación	+1
Electronegatividad	1,9
Radio iónico (nm)	0,126
Radio atómico (nm)	0,144
Configuración electrónica	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>
Primer potencial de ionización (kJ/mol)	758
Segundo potencial de ionización (kJ/mol)	2061
Potencial estándar	0,779 V (Ag+/ Ag)
Masa atómica (g/mol)	107,87 g.mol <sup>-1</sup>
Densidad (g/cm <sup>3</sup> a 20°C)	10,5
Punto de ebullición (°C)	2212°C
Punto de fusión (°C)	962°C

Otras propiedades de la Plata son [Medina Hernández, et al., 2017]:

- Se alea con la mayoría de los metales.
- Gran conductividad térmica y eléctrica.
- Resiste a la acción de las soluciones alcalinas, de los álcalis fundidos y de la mayoría de los ácidos orgánicos.
- Reacciona con el Oxígeno, el cual se difunde a través de la plata mucho más fácil que en otros metales, y la plata es el único metal que expulsa el oxígeno de su solución, al solidificar. En estado sólido el oxígeno es muy poco soluble en la plata.
- No se oxida fácilmente.
- Reacciona con el azufre o el sulfuro de hidrógeno.

### 1.3.3. Aplicaciones de las Nanopartículas de Plata

Durante las últimas décadas, la investigación en ciencia y tecnología se ha centrado en la fabricación de estructuras atómicas y materiales a escalas nanométricas ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ), lo que comúnmente se conoce como “Nanotecnología” [Savage, N., et al 2007]. Esta nueva ciencia multidisciplinar proporciona productos con nuevas propiedades fisicoquímicas diferentes a las de las moléculas individuales o sólidos de la misma composición [Medina, C., et al, 2007], las fuentes de nanopartículas (NPs) pueden ser clasificadas como naturales o como derivadas de actividades antropogénicas intencionales o accidentales. En teoría, las NPs pueden ser producidas a partir de casi cualquier producto químico, sin embargo, la mayoría de las NPs que están actualmente en uso hoy en día, han sido fabricadas a partir de metales de transición, silicio, carbono y óxidos de metal [Ávalos et al., 2013]. Según Lux Research Inc [Lux report. 2008], los nanotubos de carbón, los fullerenos, los

nanomateriales que contienen metales (incluyendo cerámicas) y los dendrímeros son los nanomateriales más importantes.

En los últimos años, la plata ha ganado mucho interés debido a su buena conductividad, estabilidad química y su actividad catalítica y antibacteriana. Las Ag-NPs se están convirtiendo en una de las categorías de productos de mayor crecimiento en la industria de la nanotecnología, según un informe de investigación de mercado realizado por Bourne research [<http://www.bourneresearch.com>], su fuerte actividad antimicrobiana es la principal característica para el desarrollo de productos con Ag-NPs, actualmente, una amplia categoría de productos se encuentra disponibles en el mercado. En el ámbito médico, existen apósitos para heridas, dispositivos anticonceptivos, instrumental quirúrgico y prótesis óseas, todos ellos recubiertos o integrados con Ag-NPs para así evitar el crecimiento bacteriano [Cheng, D., et al 2004. Cohen, MS., et al 2007]. Además, también se está evaluando la utilización de las Ag-NPs contra el tratamiento de enfermedades que requieren una concentración mantenida de fármaco en sangre o con un direccionamiento específico a células u órganos, como ocurre con el virus del VIH-1, ya que ha sido demostrado que el tratamiento in vitro con Ag-NPs interacciona con el virus e inhibe su capacidad para unirse a las células del huésped [Elechiguerra, JL., et al 2005]. En la vida diaria los consumidores pueden tener contacto con las Ag-NPs contenidas en aerosoles, detergentes, frigoríficos, lavadoras, chupetes, sistemas de purificación de aguas, pinturas para paredes y productos cosméticos. Las Ag-NPs también están incorporadas en la industria textil para la fabricación de prendas de vestir, ropa interior y calcetines; la introducción de Ag-NPs en fibras sintéticas o naturales consiguen una potenciación de la actividad iónica gracias a la mayor cantidad de iones plata que son liberados, obteniendo rápidos efectos antimicrobianos o anti olor [Ávalos, A., et al 2013].

Finalmente, las Ag-NPs también tienen su aplicación en el sector alimentario, concretamente en agricultura y en el envasado de los alimentos [Ávalos, A., et al 2013]. Dentro del campo de la agricultura, las Ag-NPs se emplean para prolongar la

conservación de frutos, ya que además de su actividad antibacteriana presentan un efecto fungistático que retarda el crecimiento de hongos fitopatógenos. Estas NPs pueden aplicarse junto con un recubrimiento biodegradable en los frutos, mediante la inmersión de los mismos en la solución formadora de recubrimiento. Además, las AgNPs también son empleadas en la fabricación de materiales en contacto con los alimentos, eliminando hasta en un 90% el crecimiento de microorganismos en los alimentos, siendo una alternativa a otros métodos de conservación de alimentos que emplean la radiación, tratamiento térmico, almacenamiento a baja temperatura, o la introducción de aditivos antimicrobianos [Ávalos, A., et al 2013].

### **1.4. Procesamiento de los Cerámicos**

Los cerámicos se pueden conformar por colada, que es similar a la colada de los metales, el modelo en barbotina es más habitual. La barbotina es una suspensión de arcilla en agua que se calcina en un proceso similar al de la pulvimetalurgia, este proceso, principalmente en estado sólido, es generalmente mucho menos costoso que la colada en fusión, que, dependiendo del material, se debe hacer a temperaturas considerablemente más altas. El sinterizado y la presión isostática en caliente (HIP) son analogías directas de los métodos pulvimetalúrgicos, el conformado del vidrio implica un cuidadoso control de la viscosidad del silicato líquido super enfriado. Los vidrios cerámicos requieren una etapa adicional de desvitrificación controlada para formar un producto de grano fino totalmente cristalino. El procesado sol-gel se está desarrollando rápidamente como método para fabricar cerámicos, vidrios y vidrios cerámicos empezando con un procedimiento de sol (solución líquida) [David W. Richerson, 1992].

#### **1.4.1. Sinterización**

La densificación de un compacto particulado se conoce técnicamente como sinterización, es esencialmente una eliminación de los poros entre las partículas de partida (acompañadas por la contracción del componente), combinadas con un

crecimiento conjunto y una fuerte unión entre las partículas adyacentes. Dos criterios deben estar presentes antes de que se produzca la sinterización:

1. Un mecanismo para el transporte de materia: siendo los principales la difusión y el flujo viscoso debe estar presente.
2. Fuente de energía para activar y sostener este transporte de material: el calor es la principal fuente de energía, junto con los gradientes de energía debido al contacto entre partícula y partículas y la tensión superficial.

Se han logrado muchos avances en nuestra comprensión de la densificación desde 1935, ahora se estudia la sinterización trazando datos de densidad o contracción en función del tiempo y mediante el examen real de la microestructura en varias etapas de sinterización usando microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión [H.G. Muller 1935].

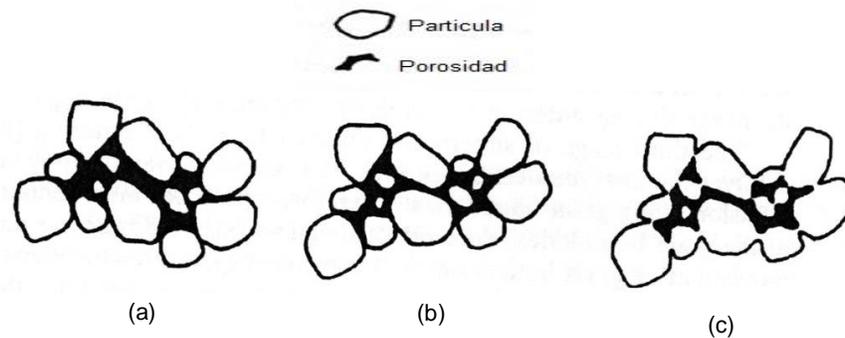
#### 1.4.2. Etapas de la Sinterización

Las etapas de sinterización pueden ser vista de acuerdo a la secuencia de los cambios físicos que ocurren cuando las partículas se unen y la porosidad desaparece. Las etapas y los cambios físicos primarios que ocurren en cada etapa se enumeran en la Tabla 1.4 [David W. Richerson, 1992].

**TABLA 1.4 Etapas de Sinterización [David W. Richerson, 1992].**

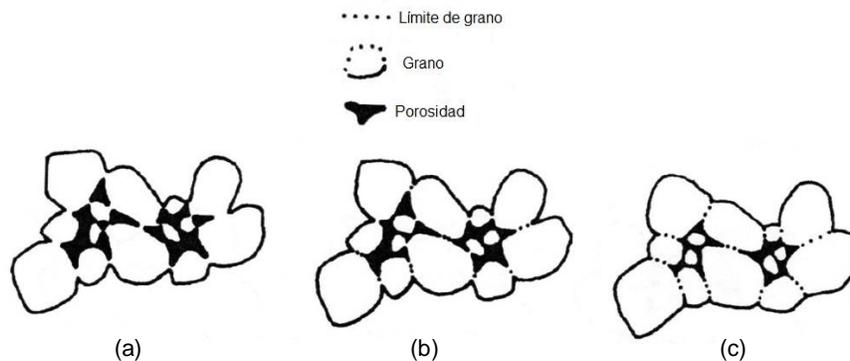
Primera etapa (Inicial)
Reordenamiento
Formación del cuello
Segunda etapa (Intermedia)
Crecimiento de cuello
Crecimiento del grano
Alta contracción
Fase de poro continuo
Tercera etapa (Final)
Mucho crecimiento de grano
Fase de poros discontinua
Los poros del límite de grano fueron eliminados

La **etapa inicial** implica la reorganización de las partículas y la formación inicial del cuello en el punto de contacto entre cada partícula, la reorganización consiste en un ligero movimiento o rotación de partículas adyacentes para aumentar el número de puntos de contacto, la unión ocurre en los puntos de contacto donde puede ocurrir el transporte de material y donde la energía de la superficie es más alta. Los cambios que ocurren durante la primera etapa de sinterización se ilustran en la Figura 1.4.



**Figura 1.4 Cambios que ocurren durante la etapa inicial de sinterización. (a) partículas de partida, (b) reordenamiento, y (c) formación del cuello. (© ASM International) [David W.Richerson, 1992].**

La **segunda etapa** de sinterización se conoce como sinterización intermedia, los cambios físicos que ocurren durante la sinterización de segunda generación se ilustran en la Figura 1.5. En esta segunda etapa el tamaño de los cuellos entre las partículas crece, la porosidad disminuye y los centros de las partículas originales se acercan, esto da como resultado un encogimiento equivalente a la cantidad de disminución de porosidad. Los límites de grano comienzan a moverse de modo que una partícula (ahora llamada un grano) comienza a crecer mientras se consume el grano adyacente, esto permite cambios de geometría que son necesarios para acomodar el crecimiento adicional del cuello y la porosidad de eliminación, la sinterización intermedia continúa siempre que los canales de poro estén interconectados y termina cuando los poros se aíslan. La mayor parte de la contracción durante la sinterización ocurre durante la sinterización de la segunda etapa [David W.Richerson, 1992].

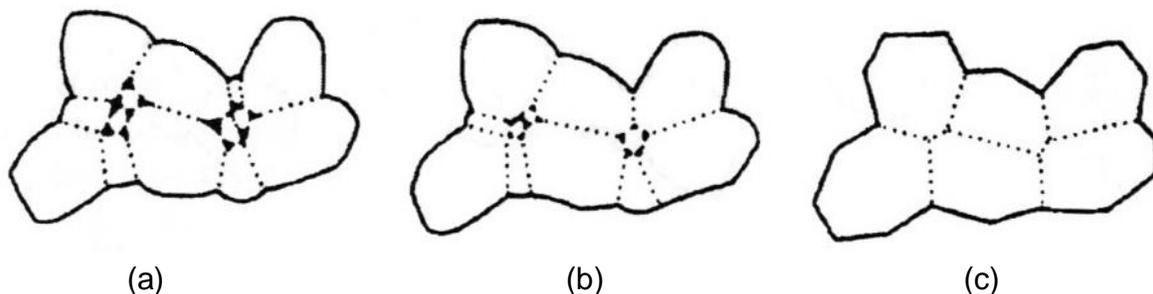


**Figura 1.5 Cambios que ocurren durante la segunda etapa de sinterización. (a) crecimiento del cuello y contracción del volumen, (b) alargamiento de los límites del grano, y (c) crecimiento continuo del cuello y alargamiento del límite del grano, contracción del volumen y crecimiento del grano. (© ASM International) [David W.Richerson, 1992].**

La **tercera etapa** de sinterización se conoce como sinterización final, implica la eliminación final de la porosidad, la cual se elimina por difusión de vacantes a lo largo de los límites del grano, por lo tanto, los poros deben permanecer cerca de los límites de grano. La eliminación de los poros y la difusión de las vacantes se ven favorecidas por el movimiento de los límites de los granos y el crecimiento controlado de los granos; sin embargo, si el crecimiento de grano es demasiado rápido, los límites de grano pueden moverse más rápido que los poros y dejarlos aislados dentro de un grano, a medida que el grano continúa creciendo, el poro se separa aún más del límite del grano y tiene una menor posibilidad de ser eliminado. Por lo tanto, el crecimiento del grano debe controlarse para lograr la máxima eliminación de la porosidad [David W.Richerson, 1992].

El crecimiento del grano es impulsado por la energía de la superficie, las fuerzas de la naturaleza reducen el área superficial a un mínimo para minimizar la energía libre de superficie, es por eso que las gotas de agua o mercurio se convierten en esferas. Las mismas relaciones de energía existen en un material sólido durante la sinterización, los límites del grano curvado se mueven de tal forma que forman un radio mayor de curvatura, es decir, se enderezan, esto solo puede ser acomodado por el crecimiento de los granos. Los granos más pequeños tienen un radio de

curvatura más pequeño y más energía motriz para moverse, cambiar de forma e incluso para ser consumidos por granos más grandes, los cambios físicos que ocurren durante la etapa final de sinterización son ilustrados en la Figura 1.6. La distribución final de granos y poros se conoce como microestructura [David W. Richerson, 1992].



**Figura 1.6 Cambios que ocurren durante la etapa final de sinterización. (a) Crecimiento de grano con fase discontinua de poro, (b) crecimiento de grano con reducción de porosidad, y (c) crecimiento de grano con eliminación de porosidad. (© ASM International) [David, W. Richerson, 1992].**

#### 1.4.3. Mecanismos de Sinterización

La sinterización puede ocurrir por una variedad de mecanismos, como se resume en la Tabla 1.5, cada mecanismo puede funcionar solo o en combinación con otros mecanismos para lograr la densificación [David W. Richerson, 1992].

**TABLA 1.5 Mecanismos de Sinterización**

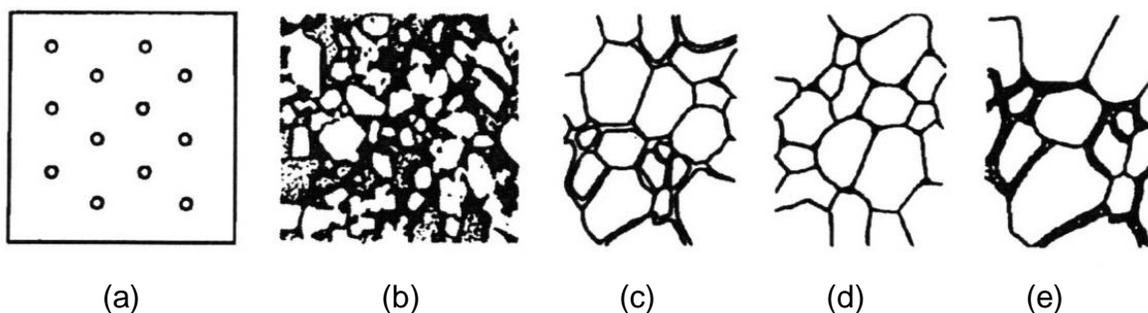
Tipo de Sinterización	Mecanismo de transporte de materiales	Energía de conducción
Fase de vapor	Evaporación-condensación	Diferencias en la presión del vapor
Estado sólido	Difusión	Diferencias en energía libre o potencial químico
Fase líquida	Flujo viscoso, difusión	Presión capilar, tensión superficial
Líquido reactivo	Flujo viscoso, solución-precipitación	Presión capilar, tensión superficial

La sinterización en fase líquida implica la presencia de un líquido viscoso a la temperatura de sinterización y es el mecanismo primario de densificación para la mayoría de los sistemas a base de silicato. Tres factores controlan la velocidad de sinterización en fase líquida: tamaño de partícula, viscosidad y tensión superficial; la viscosidad y la tensión superficial se ven afectadas fuertemente por la composición y las temperaturas. La sinterización en fase líquida ocurre más fácilmente cuando el líquido moja completamente las partículas sólidas a la temperatura de sinterización, el líquido en los canales estrechos entre las partículas da como resultado una presión capilar sustancial que ayuda a la densificación por varios mecanismos: 1) reorganiza las partículas para lograr un mejor empaque y 2) aumenta la presión de contacto entre partículas, lo que aumenta la tasa de transferencia de material por solución/precipitación, fluencia y deformación plástica, transporte de vapor y crecimiento de grano [J. W. Cahn, et al 1970].

La magnitud de las presiones capilares producidas por los líquidos en los silicatos puede ser mayor que 7 MPa (1015 psi), las partículas más pequeñas producen una presión capilar más alta y también tienen una mayor energía superficial debido al pequeño radio de curvatura y, por lo tanto, tienen más energía de arrastre para la densificación que las partículas más gruesas. Los materiales que requieren alta resistencia y porosidad mínima generalmente se procesan a partir de polvos que tienen un tamaño de partícula promedio inferior a 1  $\mu\text{m}$  y un área superficial superior a 5  $\text{m}^2/\text{g}$ . La tasa de sinterización en fase líquida también se ve fuertemente afectada por la temperatura, para la mayoría de las composiciones, un pequeño aumento en la temperatura da como resultado un aumento sustancial en la cantidad de líquido presente. En algunos casos, esto puede ser beneficioso al aumentar la tasa de densificación, en otros casos, puede ser perjudicial al causar un crecimiento excesivo de grano (lo que reduce la resistencia) o al permitir que la pieza se doble y se deforme [David W. Richerson, 1992].

Se puede producir una variedad de microestructuras debido a la sinterización en fase líquida [Courtney, 1977], los principales factores que conducen a las

variaciones de la microestructura incluyen el tamaño de partícula, la cantidad de líquido presente a la temperatura de sinterización y el ciclo de enfriamiento. Algunos ejemplos de las posibles microestructuras que se pueden obtener se muestran esquemáticamente en la Figura 1.7 [David W. Richerson, 1992].



**Figura 1.7** Esquema de los tipos de microestructuras que resultan de la sinterización en fase líquida. (a) vidrio sinterizado, (b) estructura cristalino-líquido, (c) vidrio de frontera de grano, (d) vidrio en puntos triples, y (e) límite de grano cristalizado. (© ASM International) [David W. Richerson, 1992].

### 1.5. Propiedades Eléctricas

La conductividad eléctrica de un material es un tanto análoga a la conductividad térmica, la cantidad de conducción es una función de la cantidad de energía presente, (en este caso el tamaño del campo eléctrico), el número de medios de transporte y la cantidad de disipación. Los medios de transporte en los metales son los electrones, debido a la naturaleza del enlace metálico estos electrones se pueden mover de manera libre a través de la estructura resultando en una alta conductividad eléctrica. Esto se da especialmente en metales puros, en donde el tamaño de los átomos y el empaquetamiento es uniforme y no hay factores presentes que disipen el movimiento libre de los electrones. Los elementos de aleación destruyen la uniformidad de la estructura y por lo tanto reducen la conductividad eléctrica. Los incrementos de temperatura distorsionan la estructura (debido a la vibración de la red) y el resultado es una disminución de la conductividad eléctrica.

La mayoría de los materiales orgánicos presentan una pobre conductividad eléctrica debido a que no disponen de medios de transporte para la misma, por lo que se les utiliza como aislantes eléctricos o en aplicaciones dieléctricas. Las resistividades de la mayoría de los polímeros son tan grandes como  $10^{10} \Omega\text{m}$ , la resistividad puede ser reducida por medio de la adición de un buen elemento conductor tal como el grafito o los polvos metálicos. En algunos casos las estructuras poliméricas son modificadas para crear en ellas sitios donadores y receptores de manera tal que se han alcanzado en estas resistividades tan bajas como  $10^2 \Omega\text{m}$ .

En algunos materiales cerámicos, especialmente en los óxidos y en los haluros, los iones pueden ser medios de conducción eléctrica. El grado de conductividad depende fuertemente de la barrera de energía que el ion debe superar para moverse de una posición en la red a otra, a baja temperatura la conductividad es mínima. Sin embargo, cuando la temperatura es lo suficientemente alta para superar esa barrera de energía se tendrá difusión en la red y por lo tanto la conductividad se incrementará. La presencia de defectos en la red tales como las vacancias y los intersticios favorecen la conducción y la adición controlada de ciertas impurezas para incrementar la concentración de defectos también ayuda a mejorar la conductividad eléctrica. [Rocha, 2005]

Los materiales cerámicos abarcan un amplio intervalo de propiedades eléctricas. Algunos de ellos no permiten el paso de la corriente eléctrica incluso dentro de campos eléctricos muy fuertes y por lo tanto son aislantes. Otros permiten el paso de la corriente eléctrica sólo bajo ciertas circunstancias o cuando un umbral de energía ha sido alcanzado y se les utiliza como semiconductores. Existen otros que permiten el paso de la corriente y entonces sus aplicaciones son en usos como conductores eléctricos. Algunos cerámicos no conducen la energía eléctrica, pero pueden presentar cambios internos en su polarización lo que les permite ser empleados como almacenadores de cargas eléctricas como es el caso de los capacitores [Rocha, 2005].

### 1.5.1. Propiedades Eléctricas de la Mullita.

La mullita es un aislante eléctrico adecuado como material de sustrato para dispositivos electrónicos. A pesar de este hecho, no existe un estudio exhaustivo sobre la conductividad eléctrica de la mullita. [Schneider et al, 2005], varios trabajos han medido las constantes dieléctricas ( $\epsilon$ ) de las cerámicas de mullita (Somiya y Hirata, 1991), ya que es un material potencial de sustrato para los paquetes de circuitos integrados (IC). Se han reportado constantes dieléctricas entre 6.7 y 7.5 (a 1MHz). La gran extensión de los datos de  $\epsilon$  está relacionada con las diferencias en las composiciones químicas y las microestructuras de las muestras de mullita, con la cantidad de fase vítrea y la porosidad.

Para que cualquier material que se use como un sustrato de paquete inter circuito (IC), debe tener una constante dieléctrica muy baja porque la raíz de  $\epsilon$  es proporcional al tiempo de retardo de transmisión de la señal, que debe ser pequeño para aumentar la velocidad de una computadora. Se han realizado muchos estudios para reducir el valor  $\epsilon$  de las cerámicas de mullita.

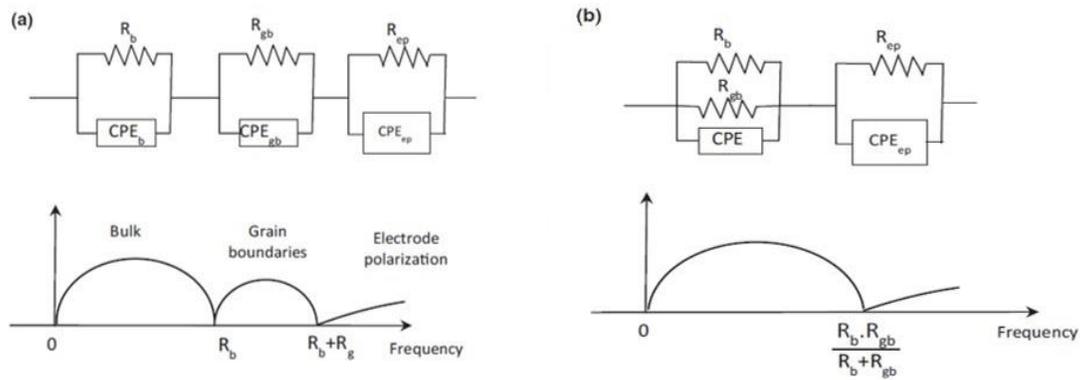
La tangente de pérdida dieléctrica ( $\tan \Delta$ ) es otra propiedad importante de los aisladores eléctricos, especialmente a altas frecuencias. Como los materiales aislantes tienen constantes dieléctricas bajas, la tangente de pérdida dieléctrica también es baja, la tangente de la pérdida dieléctrica de mullita es la de un buen material aislante y es similar a la del silicato de magnesio, un aislante común de alta frecuencia. [Schneider et al, 2005]

### 1.5.2. Modelo de Brick Layer.

El modelo común utilizado para describir la impedancia compleja de la cerámica es el Modelo de Brick Layer (BLM por sus siglas en inglés) [J. E. Bauerle, 1969. D. Marrero-López, et al 2011]. Este modelo fenomenológico consiste en dos elementos en serie ( $R_b//CPE_b$ ) ( $R_{gb}//CPE_{gb}$ ) elementos asociados con la masa y las

contribuciones de los límites de grano, respectivamente, además ( $R_{ep}/CPE_{ep}$ ) para simular la respuesta del electrodo, Figura 1.8 (a).  $R$  es una resistencia pura y CPE (elemento de fase constante) es una pseudo capacitancia introducida por A. K. Jonscher 1997 para tener en cuenta la naturaleza deprimida de los arcos circulares generalmente involucrados en la trama de Nyquist.

Para explicar el comportamiento de la cerámica de Mullita se sugiere un modelo basado en tres elementos paralelos  $R_b$ ,  $R_{gb}$  y CPE en serie con un elemento ( $R_{ep}/CPE_{ep}$ ) para tener en cuenta el fenómeno de polarización del electrodo, Figura 1.8 (b). Este último modelo se ha aplicado para otras cerámicas tales como Titanato de estroncio,  $Bi_2Al_4O$  mullita [S. Ohmann, P., et al, 2012. Z. S. Macedo, et al, 2004.] y  $(BiO_3)_{0.75}(-Dy_2O_3)_{0.25}$  [R. Li, Q. et al, 2011].



**Figura 1.8** (a) Representación esquemática del modelo clásico de Brick Layer (BLM) y (b) el modelo paralelo sugerido para la cerámica mullita investigada

En el modelo BLM, las conductividades dc-eléctricas de bulto  $\sigma_b$ , límites de grano  $\sigma_{gb}$  y la conductividad total  $\sigma_{tot}$  se deducen de las intersecciones de la curva al eje real:

$$\sigma_b = K/R_b, \sigma_{gb} = K/R_{gb}, \sigma_{tot} = K/(R_b + R_{gb}) \quad (1.7)$$

Donde el factor geométrico K de la muestra viene dado por  $K = e/S$  (e es el grosor de la muestra y S es la superficie de un electrodo). La conductividad dc-eléctrica  $\sigma_{tot}$  se enlaza con la conductividad de bulto  $\sigma_b$  y la conductividad de límite de grano  $\sigma_{gb}$  por la relación:

$$\frac{1}{\sigma_{tot}} = \frac{1}{\sigma_b} + \frac{1}{\sigma_{gb}} \quad (1.8)$$

Lo que significa que  $\sigma_{tot} < \sigma_b$  en un caso límite y  $\sigma_{tot} < \sigma_{gb}$  en el otro caso límite. En el modelo paralelo propuesto por Malki et al 2014 para la cerámica Mullita, no se puede extraer las dc-resistencias  $R_b$  y  $R_{gb}$  por separado de la gráfica de Nyquist, sino solo la dc-resistencia total  $R_{tot}$  dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{R_{tot}} = \frac{1}{R_b} + \frac{1}{R_{gb}} \quad (\text{ó } R_{tot} = R_b \cdot R_{gb} (R_b + R_{gb})) \quad (1.9)$$

En este caso, la conductividad total es simplemente alguna de las dos conductividades:

$$\sigma_{tot} = \sigma_b + \sigma_{gb} \quad (\text{Por lo tanto } \sigma_{tot} > \sigma_b \text{ y } \sigma_{tot} > \sigma_{gb}) \quad (1.10)$$

Usando el modelo paralelo [Figura 1.9 (b)], se puede deducir la conductividad de los límites de grano usando una relación simple  $\sigma_{gb} \approx \sigma_{tot} - \sigma_b$ . Para deducir los parámetros del circuito equivalente que se muestra en la Figura 1.9 (b), se realiza un ajuste de la impedancia compleja correspondiente:

$$Z^* = \frac{R}{1 + (j\tau\omega)^\alpha} + \frac{R}{1 + (j\tau_{ep}\omega)^{\alpha_{ep}}} \quad (1.11)$$

Donde R es la resistencia tota ( $R = R_{tot}$ ),  $\tau$  el tiempo de relajación ( $\tau = RC$ ),  $\omega$  es la frecuencia angular  $\omega = 2\pi f$  con f la frecuencia, y  $\alpha$  un exponente que es  $0 \leq \alpha \leq 1$ .

El mismo significado se aplica para la contribución de la polarización del electrodo (ep).

### 1.6. Corrosión

La corrosión es el deterioro de los materiales por su interacción con el entorno, también se define como la transformación a través de reacciones químicas y electroquímicas de los materiales metálicos en sus óxidos, sales u otros compuestos. Una vez corroídos, los materiales pierden resistencia, ductilidad y otras propiedades deseables, el medio corrosivo puede ser la atmósfera (rural, urbana, industrial o marina), los suelos y la mayoría de las soluciones acuosas; también se puede presentar el efecto combinado de corrosión y erosión, corrosión y esfuerzo mecánico, corrosión y fatiga, así como la disolución selectiva de algún metal en una aleación dada. También se debe considerar el efecto de la actividad microbiológica en las etapas iniciales de la corrosión en metales expuestos a cuerpos de agua naturales, la temperatura juega un papel muy importante en el proceso de corrosión estando acotado dicho efecto al intervalo de 273 a 373 K.

Una forma de disminuir los problemas causados por la corrosión es comprendiendo el proceso que la produce y previniéndolo por consecuencia, la utilización de procedimientos y diseño de sistemas de protección adecuados garantizaran una larga vida útil y sin problemas al equipo y a las estructuras. Una causa frecuente de fallas asociadas a corrosión en componentes y estructuras es el proceso de deterioro por agrietamiento inducido por corrosión electroquímica en combinación con cargas mecánicas, las cargas mecánicas pueden ser sostenidas o cíclicas, aplicadas o residuales. Todos estos tipos de corrosión se pueden prevenir desde el diseño y la construcción de los equipos, con un plan que abarque una estructura bien proyectada que tienda a distribuir correctamente los esfuerzos de cada componente constitutivo y que no presente concentración de tensiones, y finalmente aplicando un esquema de pintado de protección de buena calidad y espesor, contando con una adecuada preparación previa de la superficie [R. Alonso Roberto, página web].

La corrosión se puede clasificar en base a diferentes aspectos como: el mecanismo por el cual ocurre, el medio en el que se desarrolla y la morfología de cómo se presenta [Jones, 1992].

De acuerdo a los mecanismos se clasifican en:

- Corrosión Química.
- Corrosión Electroquímica.

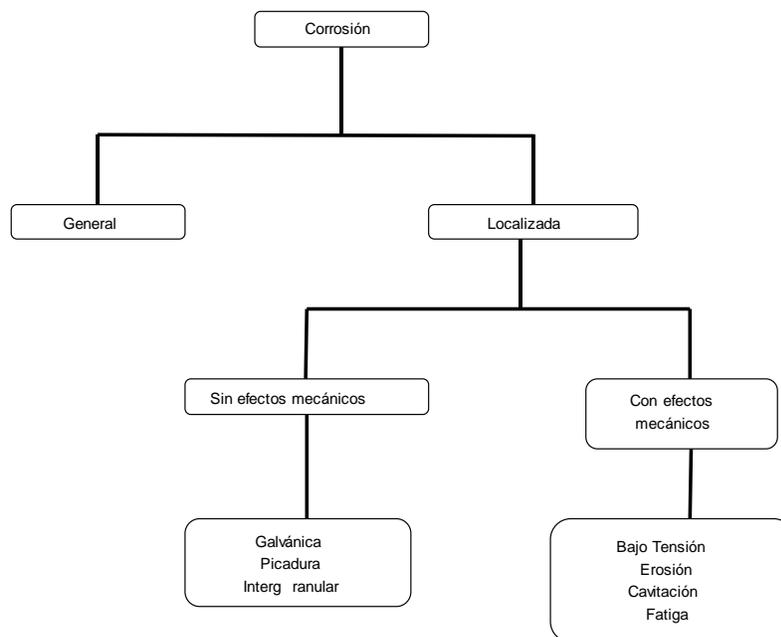
En base al medio en el que se presenta se clasifica como:

- Corrosión en Aguas.
- Corrosión en Suelos.
- Corrosión Atmosférica.
- Corrosión en Medios Químicos.
- Corrosión Bacteriana.

De acuerdo a la manifestación morfológica la corrosión se puede clasificar en:

- Generalizada o uniforme.
- Localizada.

Esta última clasificación es la más utilizada y aparece de manera esquemática en la Figura 1.9.



**Figura 1.9** Clasificación morfológica de los diferentes tipos de corrosión [Fontana, 1986].

La corrosión que ocurre en la mayoría de los medios acuosos (atmósferas, suelos, medios químicos, en presencia de bacterias), es de naturaleza electroquímica y desde el punto de vista morfológico puede adoptar cualquiera de los tipos de corrosión indicados en la Figura 1.9.

La mayoría de los ingenieros en un momento u otro se enfrentarán a la corrosión, ya sea que como su principal actividad o si solo se tratará de una pequeña molestia inesperada. El estudio real de la corrosión -sus causas, efectos y medios de eliminación- no es tan común en los cerámicos como lo es en el campo de la metalurgia [Ronald A., 2013], a lo largo de la historia de las industrias cerámicas, se han utilizado diversos tipos de materiales o composiciones debido a alguna propiedad intrínseca particularmente ventajosa: alta resistencia, baja conductividad eléctrica o alguna otra propiedad puede ser la principal preocupación para una aplicación en particular. Sin embargo, la excelente resistencia al ataque químico del entorno siempre desempeña un papel y, en algunos casos, puede ser la razón principal para la selección de un material en particular, esto es especialmente cierto para aquellos materiales seleccionados para la construcción de hornos en las industrias de metal y vidrio [Ronald A., 2013].

Los productos de corrosión pueden ingresar al elemento o componente que se está fabricando y disminuir la calidad del mismo o disminuir los rendimientos, aunque este es un costo debido a la corrosión, es uno que es extremadamente difícil de cuantificar. La corrosión de los materiales cerámicos no ha sido tan bien categorizada como lo ha sido para los metales, sin embargo, términos similares aparecen en la literatura [Ronald A., 2013]. Los tipos más comunes a los que se hace referencia en la bibliografía son la *corrosión por difusión*, que es muy similar a la corrosión por concentración de células en los metales, *corrosión galvánica*, *corrosión del límite del grano* y *estrés por corrosión*. Una tendencia más común en los materiales cerámicos es agrupar la corrosión bajo un mecanismo más general, como la *corrosión por disolución* (es decir, la corrosión de un sólido por un líquido),

este tipo de corrosión también pueden estar presentes la corrosión por difusión, celda galvánica, límite de grano y corrosión por esfuerzo [Ronald A., 2013].

Los materiales compuestos de matriz metálica (MMC) se fabrican con la finalidad de proporcionar un mejor desempeño industrial debido a sus buenas propiedades mecánicas, sin embargo, estos pueden ser dañados por la corrosión electroquímica, ya que casi siempre comienza con la reacción del material de refuerzo durante la interacción con la matriz metálica, en la llamada interfase. Un fenómeno que exagera esto es la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el refuerzo y la matriz, lo que lleva a generar microfisuras, además de la microporosidad propia de la estructura; estas alteraciones microestructurales permiten la entrada de iones de corrosión (por ejemplo, oxígeno, cloruros, sulfatos, entre otros) [Jones, 1992], por ejemplo, Courtright en 1993 reportó un valor de  $10^{-12}$  gmO<sub>2</sub>/cm·s para el límite de ingreso de oxígeno que causa el deterioro de la fibra sin óxido. Las microfisuras también son a menudo un producto de las técnicas de preparación de muestras y, por lo tanto, se deben tener mucho cuidado al cortar, triturar y pulir muestras para las pruebas experimentales. Si el material compuesto se corta o se mecaniza, cualquier refuerzo de fibra expuesta a la superficie será susceptible de ser atacado por el medio ambiente mediante el mecanismo de corrosión galvánica. Debido a este problema, los tratamientos de protección se aplican a menudo a las superficies exteriores para proteger a los materiales compuestos de matriz cerámica con refuerzos metálicos (Cermets) del proceso de corrosión.

En realidad, el proceso de corrosión de los Cermets no es diferente al de otras matrices cerámicas reforzadas, por ejemplo, los sistemas SiC-MMC, donde la fase en el límite del grano es la primera en corroerse debido a su estado de mayor energía. Existe una gran cantidad de reportes en la literatura sobre materiales compuestos en referencia a una evaluación de las reacciones internas que tienen lugar entre los diversos materiales de refuerzo en la interfase con la matriz. La pérdida de resistencia a la corrosión es dependiente del tiempo debido a la

naturaleza corrosiva de los ambientes húmedos a temperatura ambiente, lo que sigue siendo una preocupación importante en los materiales compuestos que contienen vidrio o vitrocerámicos como la matriz o el refuerzo metálico [Wu, et al., 1995].

Los procesos electroquímicos se pueden encontrar en muchas áreas: como las síntesis industriales, los estudios de corrosión, la experimentación fisiológica y la investigación de las baterías, además de las mediciones analíticas; en otras palabras, se hace hincapié en las mediciones que lleven finalmente ya sea a la magnitud o la concentración de las especies químicas. En este contexto existen tres tipos principales de técnicas electroquímicas y tres clases de dispositivos de control o medición, estas son: pruebas potenciométricas, galvanoestáticos y potencioestáticos y se utilizan para el estudio cinético y comportamiento electroquímico de los materiales [Basil et al., 1998].

Las pruebas de corriente directa (DC) como las pruebas potenciodinámicas se utilizan comúnmente para el estudio de los procesos de corrosión, siendo esta una técnica destructiva. Las técnicas que emplean corriente alterna (AC), como la impedancia electroquímica, permiten tener un control de las pruebas experimentales para lograr entender la cinética y/o los mecanismos de corrosión [Herrera, H.H. 2008].

### **1.6.1 Comportamiento Corrosivo Químico de la Mullita**

La resistencia química de la mullita se ha investigado en varias soluciones agresivas, derretimientos y gases. La mullita tiene una buena resistencia a la corrosión frente a los ácidos, excepto para el ácido fluorhídrico (HF), mientras que se observa una buena resistencia a la corrosión con soluciones alcalinas. Takei y col., investigaron cerámicas de mullita porosa con varios lixiviados agresivos y encontraron tasas de disolución similares de granos de mullita y fase vítrea [Takei, et al, 1998].

En sales fundidas, la mullita exhibe buena resistencia a la corrosión a carbonatos alcalinos, sulfatos alcalinos y nitratos alcalinos, mientras que su estabilidad es baja en presencia de hidróxido de sodio y potasio [Schneider et al, 2005]. El comportamiento a la corrosión de la mullita es mejor que el de la sílice y de otros silicatos en el sulfato de sodio fundido y el carbonato de sodio, y se ha explicado por su contenido relativamente bajo de  $\text{SiO}_2$  [Jacobson, et al, 1996]. La mullita también muestra una resistencia más alta en cloruro de sodio caliente y sulfato de sodio que la cordierita, pero una más baja que la alúmina alfa.

La resistencia a la corrosión de la mullita en gases agresivos generalmente es buena a altas temperaturas, dado que su permeabilidad a los gases es baja; la mullita es un buen material refractario y aislante bajo diversas atmósferas de gases severos y hasta altas temperaturas. Sin embargo, se informa de la degradación de la mullita después de la exposición a gas caliente a largo plazo a  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ , la degradación está relacionada con el entorno altamente reductor y con la descomposición de los límites del grano vítreo, pero también con la mullita misma [Herbell et al, 1998].

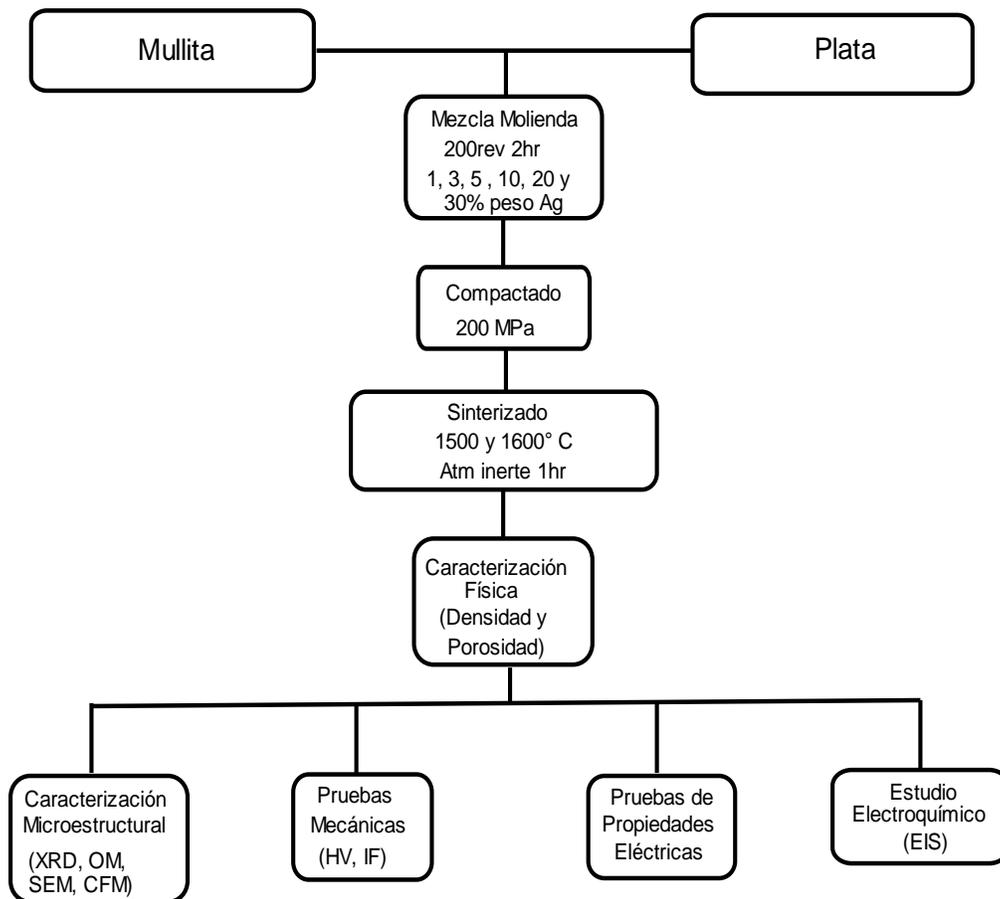
# DESARROLLO EXPERIMENTAL

## Capítulo 2

### Desarrollo experimental

En este capítulo se presenta la descripción de los materiales utilizados, condiciones de operación de los equipos usados en la preparación de las muestras, así como las diferentes técnicas empleadas en la caracterización y evaluación de los materiales.

#### 2.1. Procedimiento Experimental



**Figura 2.1** Diagrama de flujo de la ruta experimental utilizada

A continuación, se describe uno a uno los pasos de la metodología del diagrama de la Figura 2.1 seguido durante el procedimiento experimental del presente proyecto de investigación.

### 2.1.1. Materiales de Inicio

Los materiales utilizados en la presente investigación, así como la descripción dada por los proveedores Aldrich y Koprino S.A de C.V. de los materiales utilizados se muestran en la Tabla 2.1 y 2.2, cabe mencionar que estos materiales son de tipo comercial.

**TABLA 2.1 Descripción y composición de la Mullita Koprino.**

Análisis Químico Típico	(%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58.0 (55.0 min)
SiO <sub>2</sub>	40.2
TiO <sub>2</sub>	1.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5 (0.75 max)
CaO	< 0.04
MgO	< 0.03
Na <sub>2</sub> O	< 0.04
K <sub>2</sub> O	< 0.07
P <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	< 0.15
	Mineralogía
Mullita	79-85
Amorfo	8-12
Cuarzo	5-6
Cristobalita	1

**TABLA 2.2 Especificaciones de la Plata Aldrich.**

Nombre del producto	Nano-polvo de plata, <100 nm de tamaño de partícula, contiene PVP como dispersante, 99.5% de base de metales traza
Fórmula	Ag
Peso Fórmula	107.87 g/mol

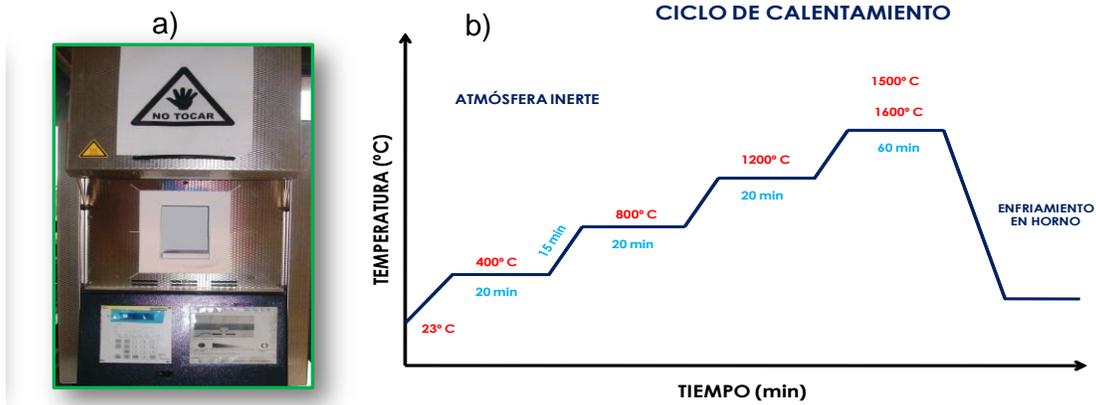
### 2.2. Fabricación de Cermets

Las pastillas de mullita con diferente contenido de plata (0, 1, 3, 5, 10, 20 y 30% en peso) fueron producidas en el laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Industriales de la UAEM-Centro Valle de México. Para la producción de las mezclas los polvos de mullita y las nanopartículas de plata se introdujeron en un contenedor cilíndrico de acero inoxidable sellado herméticamente, se utilizaron bolas de zirconia ( $ZrO_2$ ) como medios de molienda, también se realizó molienda de polvos de mullita sin refuerzo. La mezcla molienda se realizó a 200 rpm durante 2 horas en un molino de giro planetario de alta energía Pulverisette 6 Classic line de la marca FRITSCH y con una relación proporcional de la masa en polvo con los medios de molienda de 20:1, el tiempo de la mezcla-molida es programado con 15 minutos de descanso y 3 repeticiones de 30 minutos.

Una vez obtenidos los polvos se colocaron en un dado de acero inoxidable de 4 piezas, se usaron 3 gramos de la mezcla mullita / nanopartículas de plata (0,1, 3, 5, 10, 20 y 30% en peso) para cada muestra a compactar, para la conformación de las pastillas se aplicó una presión uniaxial en frío en una prensa hidráulica de la marca (FIICS), se aplicó una carga de 200 MPa con un tiempo de carga de 60 segundos, obteniendo compactos cilíndricos o también llamadas pastillas en verde de 20 mm de diámetro (dimensión del dado). Una vez producidas las pastillas en verde, se tomaron los valores del diámetro, espesor y peso de las mismas, esto con la finalidad de obtener la densidad en verde de las pastillas.

Las pastillas en verde se sinterizaron en un horno de alta temperatura de resistencia eléctrica de la marca Naberthem con una capacidad de calentamiento de 30-1800°C (Figura 3.2). Se utilizó gas Nitrógeno para tener una atmósfera inerte y evitar oxidación. El ciclo de sinterización utilizado para la consolidación de las pastillas es por rampas de calentamiento, se inició desde temperatura ambiente con una velocidad de calentamiento de 25°C/min hasta llegar a los 400°C, con una permanencia de 20 minutos en esta temperatura, usando la misma velocidad de

calentamiento se llevó el horno a 800°C y permaneció a esta temperatura por 20 minutos, y después hasta los 1200°C por 20 minutos, para finalmente llegar a la temperatura de sinterización (1500 o 1600°C), con una permanencia de 1 hora para después enfriarlas lentamente dentro del horno; es importante mencionar que el ciclo de calentamiento y enfriamiento de las pastillas (Figura 2.2) es lento para evitar fisuras en las mismas.



**Figura 2.2** a) Horno de resistencia eléctrica marca Naberthem y b) ciclo de calentamiento en el cual se realizó la sinterización

### 2.3. Caracterización Física

Una vez obtenidas las pastillas sinterizadas se determinan las propiedades físicas de densidad y porosidad al medir los valores de diámetro, espesor y volumen. Con estos datos se obtiene la densidad volumétrica experimental de las pastillas, la cual es calculada por la Ecuación (2.1):

$$\rho_{Teo} = (\rho_m)(f_M) + (\rho_c)(f_c) \quad (2.1)$$

Dónde:

$\rho_m$  = Densidad del metal

$\rho_c$  = Densidad del cerámico

$f_m$  = Fracción del metal

$f_c$  = Fracción del cerámico

La densidad y porosidad fueron calculadas utilizando el método de densidad de Arquímedes. Para poder llevar a cabo este método se utilizó la balanza analítica OHAUS Modelo Explorer Pro de alta sensibilidad, un kit de densidad de la marca OHAUS y un equipo adaptado para generar vacío, el equipo de vacío consta de una bomba de vacío, un desecador y un matraz Kitasato con agua destilada. A continuación, se colocaron las pastillas en un vaso de precipitados dentro del desecador. Al matraz Kitasato se le vertieron 400 ml de agua destilada, después se accionó la bomba de vacío por 20 minutos, posteriormente se vertió el agua del matraz Kitasato al vaso de precipitados con la finalidad de cubrir la muestra que se encuentra dentro, seguidamente se colocó el Kit de densidad en la báscula y se tomaron los pesos suspendidos y saturados de la muestra. Ya que se determinó el peso en seco  $W_s$ , el peso suspendido  $W_{susp}$  y el peso saturado  $W_{sat}$ , se calculó la densidad experimental a partir del principio de Arquímedes y con ayuda de la Ecuación (2.2) [ASTM, Designation: C20-00].

$$\rho = \frac{A}{A-B}(\rho_0 - \rho_L) - \rho_L \quad (2.2)$$

Dónde:

$A =$  *Peso en seco*

$B =$  *Peso suspendido*

$\rho_0 =$  *Densidad del líquido auxiliar (agua destilada)*

$\rho_L =$  *Densidad del aire (0.0012 g/cm<sup>3</sup>)*

#### **2.4. Caracterización Microestructural**

Para la caracterización microestructural las muestras fueron pulidas al acabado espejo y su caracterización se realizó con Microscopía Óptica, Microscopía Electrónica de Barrido, Microscopía Confocal Fluorescente de Barrido Láser y Difracción de Rayos X.

- La microscopía óptica (OM) se realizó con ayuda del microscopio óptico metalográfico invertido de la marca Olympus-GX51. Esto con la finalidad de obtener imágenes de la morfología y distribución de las fases.
- La microscopía electrónica de barrido se realizó con el microscopio Philips XL30 ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope), el cual puede trabajar hasta 30 kV (Figura 2.3). Este Microscopio se encuentra en el área de Microscopía Electrónica de Barrido del Laboratorio de Microscopía Electrónica de Ultra Alta Resolución del Instituto Mexicano del Petróleo.



**Figura 2.3** Microscopio Electrónico de Barrido Philips XL30 ESEM.

- La microscopía confocal fluorescente de barrido láser se llevó a cabo en el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del Instituto Politécnico Nacional. Se trabajó con un Microscopio Confocal de Barrido Láser LMS 710, Marca Zeiss, con láseres de 405, 458, 514, 561, 594 y 633 nm, lo que le permite excitar una gran variedad de agentes o marcadores (Figura 2.4). Por medio de patrones o señales características de elementos individuales o compuestos que emiten las muestras obtienen mapas de distribución de los mismos. Se utilizan cuatro láseres para excitar: 405, 488, 561 y 633 nm, se trabajó dentro del espectro visible y con el objetivo de 20X.



**Figura 2.4** Microscopio Confocal de Barrido Láser LMS.

- Las pastillas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X, utilizando un difractómetro de Rayos X marca PANalytical modelo EMPYREAN en un intervalo  $2\theta$ :  $10-90^\circ$ , con una radiación  $\text{CuK}\alpha$  de  $1.54056 \text{ nm}$  operado a  $20 \text{ KV}$ , esto con fin de detectar la mayor cantidad de fases presentes.

## 2.5. Evaluación Mecánica

La resistencia a la fractura se determinó utilizando la norma JIS R 1607 [JIS R 1607:2010], método de haz de pre-vástago de un solo filo para determinar  $K_{Ic}$ , pero también incluye un método de fractura de indentación (IF) de Vickers como alternativa para calcular un parámetro " $K_c$ ". La evaluación mecánica de las muestras consistió en pruebas de microdureza en un equipo (Emco-Test DuraScan 200) con girador manual de la torre de medición con 2 lentes adaptadoras de 10X y 40X, un indentador como penetrador con un rango de prueba de 0.01 a 10 Kgf (0.098 -98 N). La determinación de la dureza consiste en aplicar una carga ( $P_H$ ) por medio de un indentador de punta de diamante de forma piramidal, cuando se registra la marca, se miden las diagonales de la figura geométrica (Figura 2.5) y directamente el equipo mide la relación de los ángulos y las diagonales de la huella para

determinar la medición de la dureza, en la Figura 2.5 se observa la huella del indentador y se hace referencia a las líneas en los vértices de la ruptura para determinar la dureza. La ecuación para medir la dureza es la siguiente:

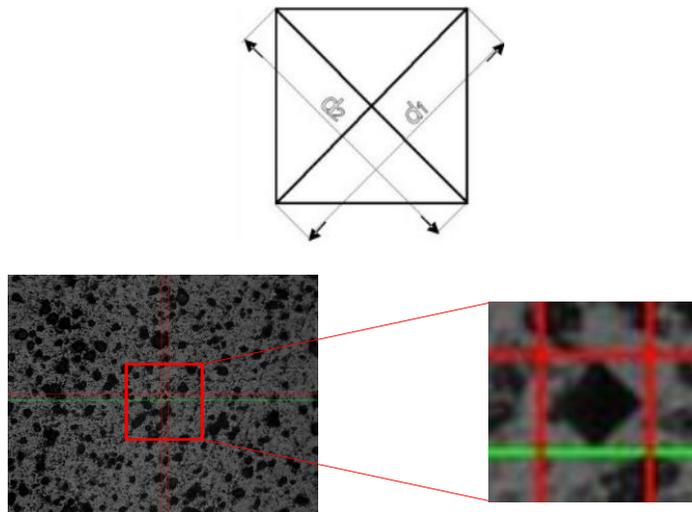
$$HV = 1.8544 \frac{P_H}{d^2} \quad (2.3)$$

Dónde:

$P_H$  = Carga aplicada en Kgf

$d$  = La medida promedio de la diagonal  $d_1$  y  $d_2$  en mm  $d = \frac{d_1 + d_2}{2}$

Inicialmente, las muestras se pulieron a espejo y se hicieron 10 indentaciones en los cermets, esto con el propósito de obtener un promedio, usando una carga de  $P_H = 0.2$  Kgf (1.96N) además de conocer el cambio en la dureza de los cermets de mullita sin refuerzo y de mullita con refuerzo con diferente contenido de nanopartículas de plata.



**Figura. 2.5** Diagonales y marcas de indentación en el material utilizado para determinar la dureza.

La tenacidad a la fractura se midió por el método IF, la obtención consiste en relacionar las longitudes de las grietas generadas cuando se aplica una carga ( $P_{FT}$ ), que se generan en los vértices de la huella de indentación, como se muestra en la Figura 2.6. La prueba de la tenacidad a la fractura ( $K_C$ ) se realizó de la misma manera y se determinó por el equipo de dureza, pero ahora indirectamente, es decir, se aplica una carga mayor que la dureza en la superficie del material, dicha carga fue  $P_{FT} = 0.5 \text{ Kgf}$  ( $4.90 \text{ N}$ ). Se realizaron 5 indentaciones por cermet en las diferentes concentraciones de Ag a ambas temperaturas de sinterización. Una vez que se midió el tamaño de la grieta "c" y "a",  $K_C$  se determina y se realiza mediante la relación de la Ecuación 2.4, la fórmula conocida como la ecuación de Miyoshi [Miyoshi, 1985]:

$$K_C = 0.018 \left( \frac{E}{HV} \right)^{0.5} \left( \frac{P_{FT}}{c^{1.5}} \right) \quad (2.4)$$

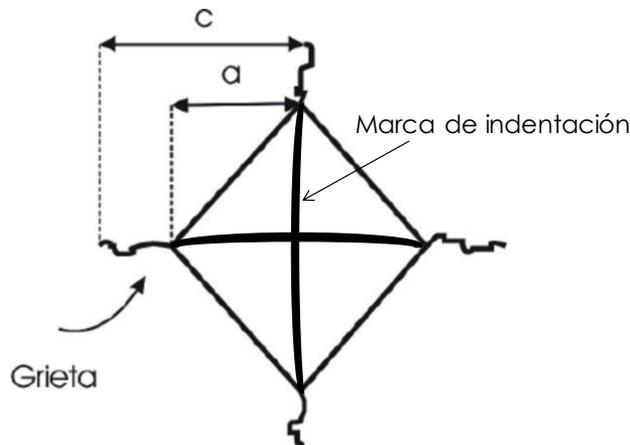
Dónde:

$E$  = módulo elástico en GPa

$HV$  = Dureza en GPa

$P_{FT}$  = Carga de indentación en Kgf

$c$  = Longitud de la grieta en m



**Figura 2.6** Huella de la Indentación Vickers [JIS R 1607:2010].

El módulo de Young o el módulo de elasticidad (E) mide la resistencia del material a la deformación elástica, el cálculo de esta propiedad se realizó indirectamente midiendo la velocidad del sonido y la densidad de los cermet; ya que la velocidad de propagación del sonido en sólidos (Ecuación 2.5) considera al módulo de Young para su cálculo. Para medir la velocidad del sonido, utilizamos el modelo UTG-2008 de Ultrasonic Thickness Gauge (Fase II).

$$velocidad\ del\ sonido = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (2.5)$$

Dónde:

E = Módulo de jóvenes en GPa

$\rho$  = Densidad en Kg/m<sup>3</sup>

Tomamos 7 valores de la velocidad del sonido en cada cermet para determinar un promedio significativo. Con la ayuda de la Ecuación 2.5, el valor promedio de la densidad ( $\rho_{medida}$ ) y la velocidad del sonido se reemplazan para que se pueda calcular el valor del módulo de Young.

### 2.6. Propiedades Eléctricas

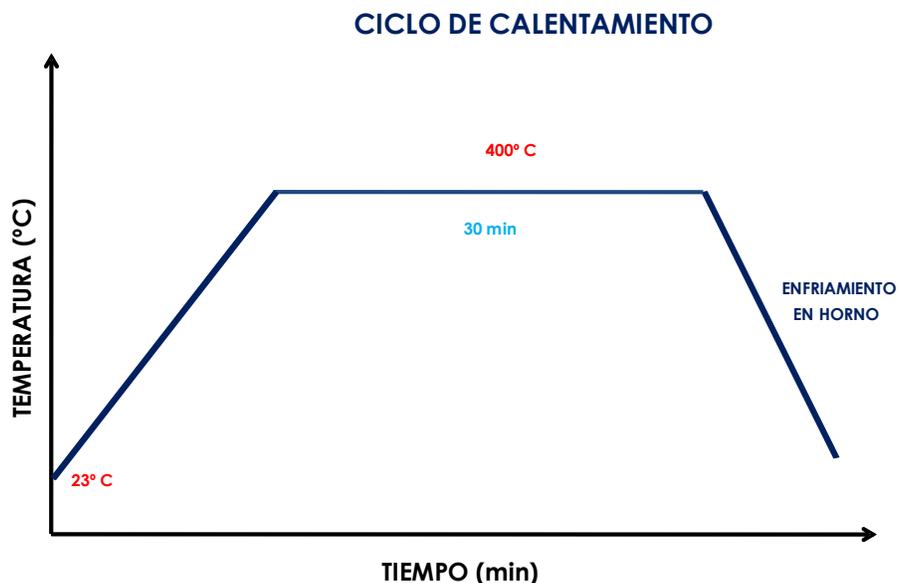
Las propiedades eléctricas de las muestras fueron analizadas por espectroscopía de impedancias, usando un analizador de fase e impedancia Solartron SI1260 conectado a una interface dieléctrica 1296 y a una mufla de alta temperatura. El experimento se realizó en un intervalo de temperaturas ente 300°C y 700°C con un paso de 50°C entre cada medida, aplicando un voltaje AC de 100 mV. Además, se estableció un rango de frecuencias (0.01Hz – 10MHz) con la finalidad de observar los diferentes fenómenos asociados a la conducción eléctrica. La simulación y ajuste de los datos obtenidos se realizó usando el software ZView (versión 3.2c Scribner Associates). En la Figura 2.7 se muestra el analizador de impedancia.



**Figura 2.7** Analizador de Impedancia Solartron SI1260

Para llevar a cabo estas pruebas se metaliza el material aplicando una capa de pintura de plata High Purity Silver Paint SPI Supplies, luego se coloca en una mufla a 100° C para secar, después de 3 minutos se retira de la mufla, posteriormente se coloca otra capa más de pintura de plata, se espera 2 minutos a que seque un poco la pintura, una vez más se coloca en la mufla. Se realiza el mismo procedimiento con la otra cara de la muestra. Por último, se limpia el contorno de la muestra con acetona, esto con la finalidad de retirar el exceso de pintura de la muestra.

Las muestras se llevan a secar en el horno Thermo Scientific Thermolyne, esto con la finalidad de fijar el electrodo a la probeta y que el solvente se elimine. Se sigue el ciclo de calentamiento que se muestra en la Figura 2.8.



**Figura 2.8** Ciclo de calentamiento

## 2.7. Corrosión

Se trabajó en un equipo Princeton Applied Research Versa Stat 4 el cual se encuentra en el laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Industriales de la UAEM-Centro Valle de México (Figura 2.9).



**Figura 2.9** Potenciostato Princeton Applied Research Versa Stat 4.

Las pastillas fueron inmersas en una solución salina comercial de NaCl 0.9% Pisa, se utilizó como electrodo de referencia de calomel, una barra de grafito como electrodo auxiliar y el electrodo de trabajo mullita con diferentes contenidos de plata. Previamente se colocaron las muestras con solución para que se impregnaran, esto por un tiempo de 2 horas. Las corridas se hicieron por un tiempo de 75 minutos.

Además, se estableció un rango de frecuencias (0.001Hz – 4000000 Hz) y una amplitud de 10 mV con la finalidad de observar los diferentes fenómenos asociados a la corrosión.

# ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

## **Capítulo 3**

---

### ***Análisis y discusión de resultados***

En este capítulo se presentan los resultados de la compactación, caracterización y estudio de propiedades de los cermets Mullita/Ag preparados en este trabajo de investigación. En primer lugar, se presentan los resultados obtenidos en la etapa de preparación y el proceso de sinterización de los cermets, mostrando los resultados de la caracterización física y microestructural. Y en segundo lugar los resultados obtenidos en la evaluación de las propiedades mecánicas, propiedades eléctricas y el ensayo de corrosión.

#### **3.1. Sinterización y Caracterización de los Cermets**

Inicialmente, los polvos de Mullita y Plata se sometieron a un proceso de mezcla-molienda con diferentes contenidos de plata (0,1, 3, 5, 10, 20 y 30% en peso) en un molino de giro planetario de alta energía, 3 gramos de la mezcla mullita/nanopartículas de plata, para la conformación de las pastillas denominadas muestras en verde, empleando un prensado mecánico aplicando una carga uniaxial en frío de 200 MPa de presión.

En la tabla 3.1 se presentan los valores promedio (5 mediciones) del diámetro, espesor y peso de las muestras de mullita sin refuerzo y con diferente contenido de plata, las denominadas pastillas en verde, es decir previo a la sinterización. Las mediciones se presentan en dos tablas que representan las muestras a sinterizar a 1500°C (Tabla 3.1a) y 1600°C (Tabla 3.1b).

**TABLA 3.1 Caracterización geométrica promedio de las pastillas en verde**

(a) 1500°C

Muestra	Diámetro (cm)	Espesor (cm)	Peso (gr)
Mullita	2.020	0.475	2.966
Mullita / 1% Ag	2.021	0.473	2.948
Mullita / 3% Ag	2.021	0.468	2.933
Mullita / 5% Ag	2.033	0.473	2.979
Mullita / 10% Ag	2.021	0.466	2.978
Mullita / 20% Ag	2.019	0.404	2.977
Mullita / 30% Ag	2.019	0.375	2.984

(b) 1600°C

Muestra	Diámetro (cm)	Espesor (cm)	Peso (gr)
Mullita	2.017	0.480	2.983
Mullita / 1% Ag	2.021	0.476	2.951
Mullita / 3% Ag	2.023	0.463	2.956
Mullita / 5% Ag	2.018	0.467	2.995
Mullita / 10% Ag	2.019	0.470	2.980
Mullita / 20% Ag	2.018	0.405	2.972
Mullita / 30% Ag	2.022	0.365	2.987

Después de que las muestras pasaron por el proceso de sinterización obtenemos nuevamente los valores de diámetro, espesor y peso. En la tabla 3.2 se presentan los datos obtenidos para los cermets sinterizados a) 1500°C y b) 1600°C, respectivamente.

**TABLA 3.2 Caracterización geométrica promedio de los cermets sinterizados**

(a) 1500°C

Temperatura	Muestra	Diámetro (cm)	Espesor (cm)	Peso (gr)
<b>1500°C</b>	Mullita	1.892	0.459	2.953
	Mullita / 1% Ag	1.875	0.446	2.931
	Mullita / 3% Ag	1.858	0.444	2.902
	Mullita / 5% Ag	1.839	0.432	2.940
	Mullita / 10% Ag	1.805	0.431	2.925
	Mullita / 20% Ag	1.850	0.390	2.841
	Mullita / 30% Ag	1.854	0.343	2.874

(b) 1600°C

Temperatura	Muestra	Diámetro (cm)	Espesor (cm)	Peso (gr)
<b>1600°C</b>	Mullita	1.812	0.439	2.971
	Mullita / 1% Ag	1.808	0.428	2.925
	Mullita / 3% Ag	1.809	0.425	2.928
	Mullita / 5% Ag	1.812	0.421	2.937
	Mullita / 10% Ag	1.822	0.477	2.878
	Mullita / 20% Ag	1.869	0.373	2.792
	Mullita / 30% Ag	1.875	0.345	2.756

Como se observan en las Tablas 3.1 y 3.2, existen cambios en dimensiones de diámetro, espesor y peso, resaltando que conforme aumenta el contenido de plata hay una tendencia a disminuir los valores de diámetro, espesor y peso. Los cermets sinterizados tienen cambios dimensionales por efecto de la temperatura, siendo los cermets que más disminuyen sus valores los que se sinterizaron a 1600°C, con la sinterización viene una reducción de la porosidad de las pastillas, la difusión en fase sólida se incrementa con la temperatura ya que el proceso es sensible al calor aplicado, lo que promueve una mayor reducción o contracción de las pastillas iniciales.

### 3.2. Caracterización Física

En la Tabla 3.3 se reportan los valores densidad (medida, teórica, relativa), así como la porosidad de las muestras sinterizadas a 1500°C y 1600°C.

Se prepararon dos sistemas de cermets mullita / Ag con diferentes proporciones de plata (X = 0, 1, 3, 5, 10, 20 y 30% en peso) a 1500 y 1600°C, se utilizó el método de Arquímedes para medir la densidad de los cermets ( $\rho_{medida}$ ), y la densidad relativa ( $\rho_{relativa}$ ) se calculó mediante la siguiente ecuación (3.1):

$$\rho_{relativa} = \frac{\rho_{medida}}{\rho_{teórica}} \quad (3.1)$$

Dónde:  $\rho_{teórica}$  es la densidad teórica que se puede determinar a partir del porcentaje en peso de la fase plata y mullita según la siguiente ecuación (3.2) [Ashrafi H, et al., 2015]:

$$\rho_{teórica} = \frac{100}{\frac{X_{plata}}{\rho_{plata}} + \frac{X_{mullita}}{\rho_{mullita}}} \quad (3.2)$$

Donde:

$\rho_{plata}$  y  $\rho_{mullita}$  son las densidades de plata y mullita ( $\text{g/cm}^3$ ) con sus respectivos porcentajes en peso,  $X_{plata}$  y  $X_{mullita}$ .

En la Tabla 3.3 se reportan los valores densidad (medida, teórica, relativa), así como la porosidad de los cermets sinterizados a  $1500^{\circ}\text{C}$  y  $1600^{\circ}\text{C}$ . Se puede observar que a  $1500^{\circ}\text{C}$  la densidad aumenta en relación con el aumento del contenido de Ag, pasando de  $2.83 \text{ g/cm}^3$  para la mullita sin refuerzo a un valor de  $3.23 \text{ g/cm}^3$  para el cermet con 30% de plata; mientras que a  $1600^{\circ}\text{C}$  los valores de densidad van de  $2.86 \text{ g/cm}^3$  para la mullita sin refuerzo hasta  $3.44 \text{ g/cm}^3$  para la mullita con 30% de Ag. A  $1600^{\circ}\text{C}$ , la densidad obtenida en los cermets sinterizados a  $1600^{\circ}\text{C}$  es ligeramente más alta en comparación con los cermets sinterizados a  $1500^{\circ}\text{C}$ , esto es asociado a la mayor compactación de las pastillas producido por el efecto de la temperatura.

**TABLA 3.3 Valores de densidad**

Temperatura	Muestras	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
		$\rho_{medida}$ ( $\text{g/cm}^3$ )	$\rho_{teórica}$ ( $\text{g/cm}^3$ )	$\rho_{relativa}$	Densificación (%)	Densificación por EDS (%)
1500°C	Mullita	2.83	3.17	0.89	89	89
	Mullita / 1% Ag	2.85	3.19	0.89	89	89
	Mullita / 3% Ag	2.88	3.23	0.89	89	88
	Mullita / 5% Ag	2.91	3.28	0.88	89	88
	Mullita / 10% Ag	2.95	3.40	0.86	86	86
	Mullita / 20% Ag	3.16	3.68	0.85	85	86
	Mullita / 30% Ag	3.23	4.00	0.80	80	86

### Capítulo 3. Análisis y discusión de resultados

Temperatura	Muestras	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
		$\rho_{\text{medida}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{teórica}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{relativa}}$	Densificación (%)	Densificación por EDS (%)
1600°C	Mullita	2.86	3.17	0.90	90	90
	Mullita / 1% Ag	2.88	3.19	0.90	90	90
	Mullita / 3% Ag	2.90	3.23	0.89	89	89
	Mullita / 5% Ag	2.93	3.28	0.89	89	89
	Mullita / 10% Ag	2.96	3.40	0.87	87	88
	Mullita / 20% Ag	3.38	3.68	0.91	91	96
	Mullita / 30% Ag	3.44	4.00	0.86	86	96

(A) Obtenida por el método de Arquímedes

(B) Calculada utilizando la ecuación 3.2 con la concentración nominal de la plata.

(C) Ecuación 3.1, utilizando los resultados de la columna B.

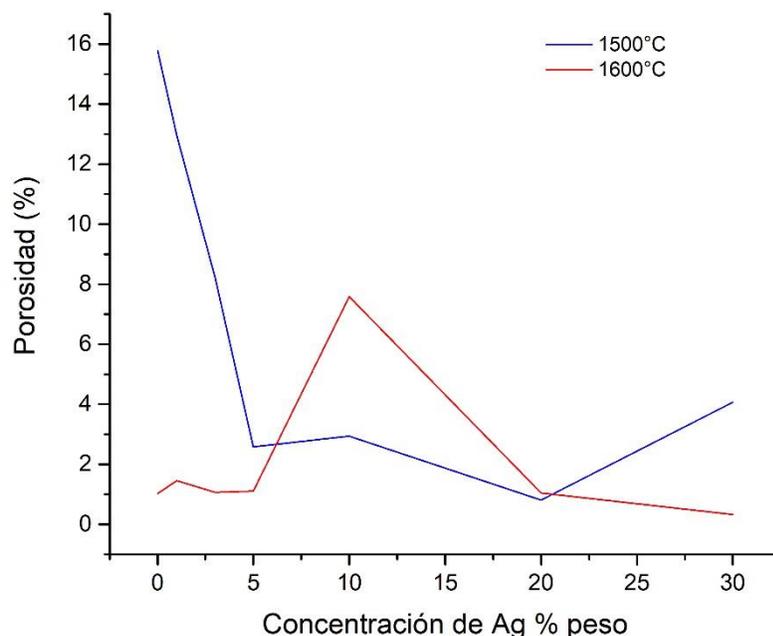
(D)  $\rho_{\text{relativa}}$  (columna C) \* 100

(E)  $\rho_{\text{relativa}}$  \* 100, usando la concentración de plata ( $X_{\text{plata}}$ ) obtenida por EDS (Tabla 3.5) en la ecuación 3.2.

Si para el cálculo de la densificación usamos las concentraciones nominales de Ag, podemos ver que esta disminuye a una alta concentración de plata (20 y 30% en peso, 1500 y 1600°C, Tabla 3.3) pero esto no es del todo correcto ya que el aumento de la densificación se asocia generalmente con la disminución de la porosidad (Figura 3.1), un problema en la síntesis de cermets en la integración de partículas metálicas a la matriz cerámica [Moya J S., et al., 2007], si en la ecuación 3.2 ahora usamos la concentración de Ag obtenida por EDS (Tabla 3.5) podemos ver que, de hecho, la densificación aumenta con la disminución de la porosidad y es consistente con la homogeneización de la microestructura de los cermets observada por SEM (Figuras 3.4 y 3.5).

La variación de la porosidad como una función de la concentración de plata en los cermets mullita/Ag se puede observar en la Figura 3.1, se puede apreciar que a 1500°C la porosidad disminuye conforme aumenta la concentración de Ag, comenzando con 15.77% para mullita sin plata a un mínimo de 0.81% para el cermet con un 20% de Ag, aunque con un 30% de Ag la porosidad aumenta a 4.06% (cermet 1500°C mullita/30% Ag). Sin embargo, a 1600°C la mayoría de los cermets, en sus diferentes contenidos de Ag la porosidad cae a valores cercanos al 1%, lo que sugiere que el factor determinante aquí es la temperatura de sinterización y con

pequeñas cantidades de plata podemos obtener valores muy bajos de porosidad, el valor más alto de porosidad a 1600°C es para el cermet con un contenido de Ag del 10% (cermet 1600°C mullita/10% Ag).



**Figura 3.1** Resultados de la porosidad en función de la concentración de Ag para los cermets sinterizados a 1500°C y 1600°C.

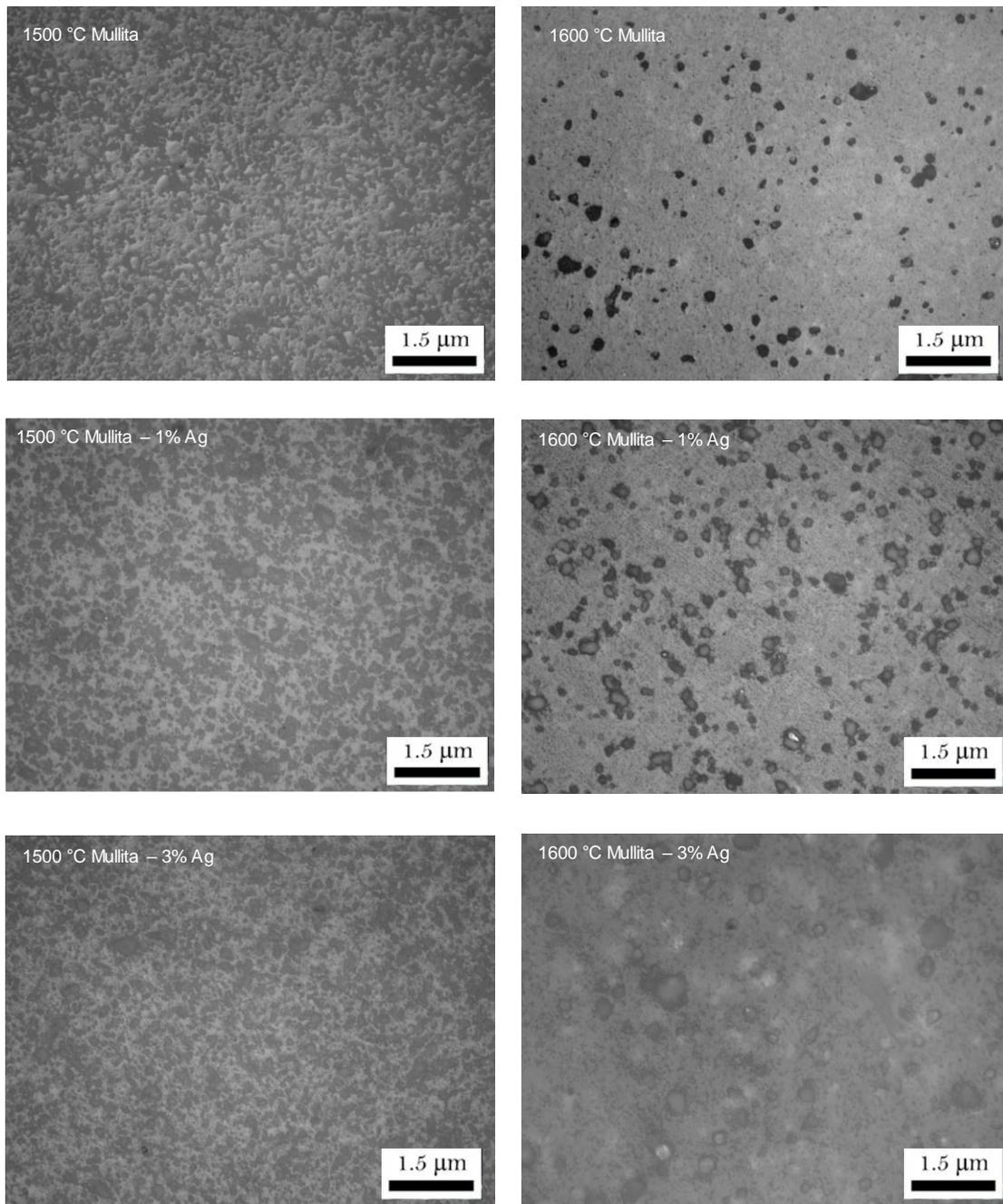
### 3.3. Caracterización Microestructural

#### 3.3.1. Microscopía Óptica

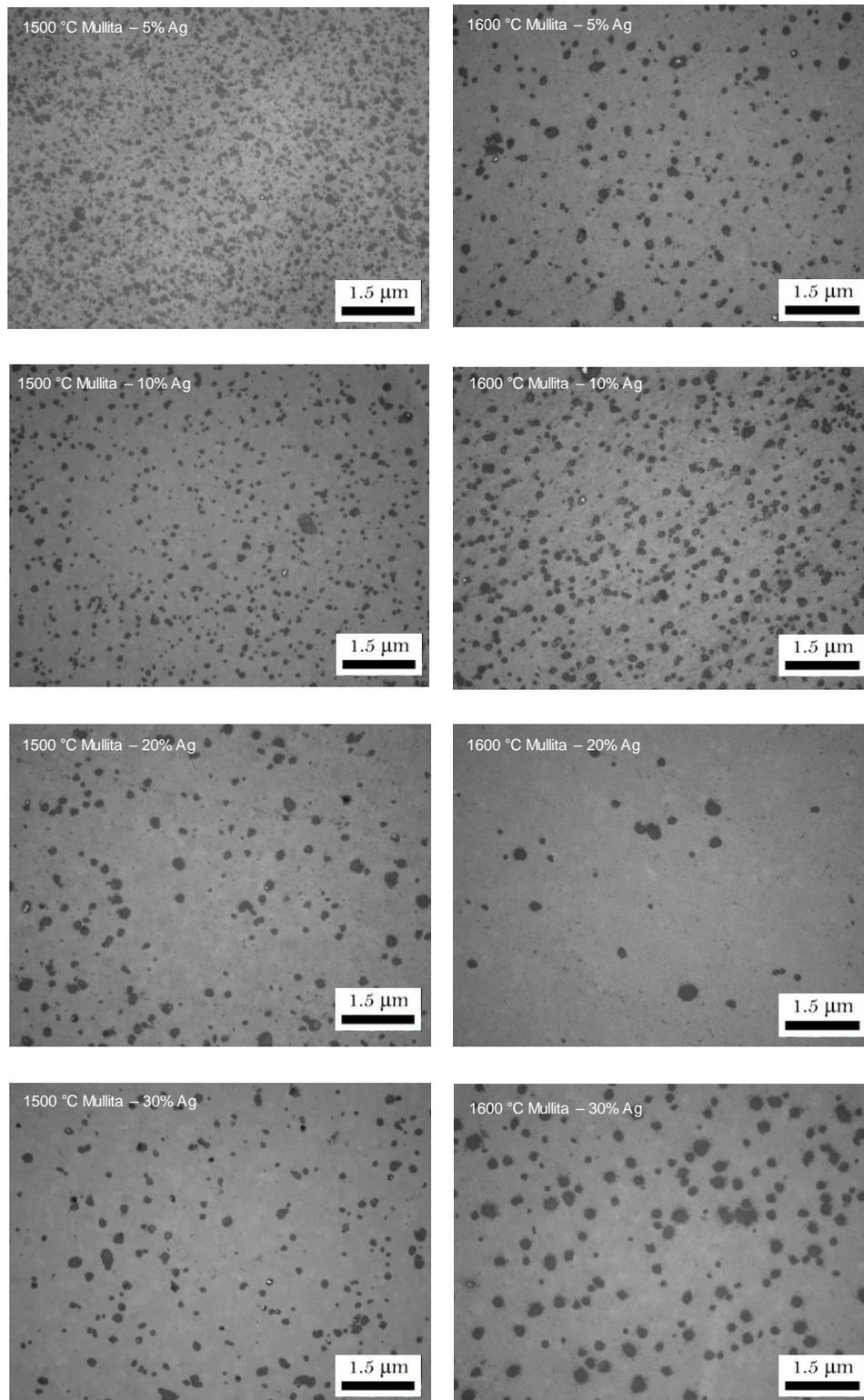
Se realizó un análisis por Microscopía Óptica (MO) para observar las características microestructurales de los cermets Mullita - Plata fabricados a las temperaturas de 1500°C y 1600°C, con los distintos contenidos de nanopartículas de plata. Con el análisis de Microscopía Óptica se pretendió identificar la distribución de fases.

En las Figuras 3.2 y 3.3 se muestran las micrografías ópticas a 20X de la Mullita sin refuerzo sinterizada a 1500 y 1600°C, así como de los Cermtes Mullita/Ag a sus

diferentes concentraciones. En estas micrografías en general se puede apreciar una microestructura consistente de una mezcla de fases de distintas tonalidades de gris correspondiente a la matriz cerámica del cermet. Sabemos que la microscopia óptica nos ayuda a observar detalles de la microestructura de las muestras sinterizadas, sin embargo, es necesario analizar la microestructura tanto con microscopia electrónica de barrido, como por microscopía confocal con el propósito de encontrar la presencia y distribución de la plata dentro de la microestructura. En apariencia emplear la microscopia electrónica de transmisión (TEM) sería la técnica más eficiente para la caracterización de las partículas nanométricas de Ag que se encuentran localizadas en los bordes de los granos de la mullita, sin embargo, la preparación de los cermets sinterizados para ser observados por TEM es muy complicado además de ser un proceso con requerimientos muy especiales, costosos y complicados de llevar a cabo para terminar analizando áreas muy pequeñas y quizás poco representativas de los cermets.



**Figura 3.2** Microestructuras observadas por microscopia óptica a 20X de los cermets con diferente contenido de Ag (0,1 y 3%) a las dos temperaturas de sinterizado (1500 y 1600°C).



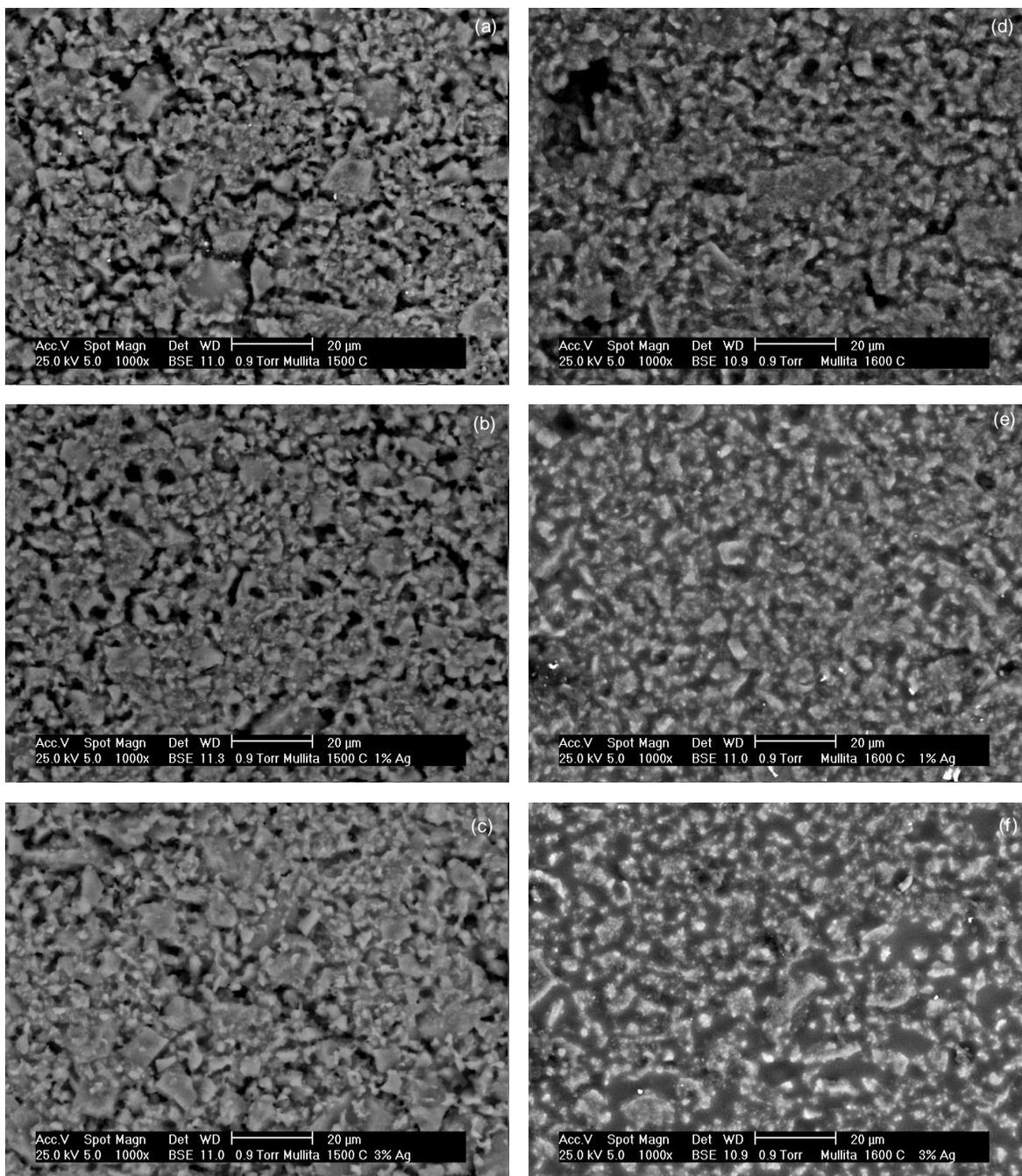
**Figura 3.3** Microestructuras observadas por microscopía óptica a 20X de los cermetos con diferente contenido de Ag (5, 10, 20 y 30%) a las dos temperaturas de sinterizado (1500 y 1600°C).

### 3.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido

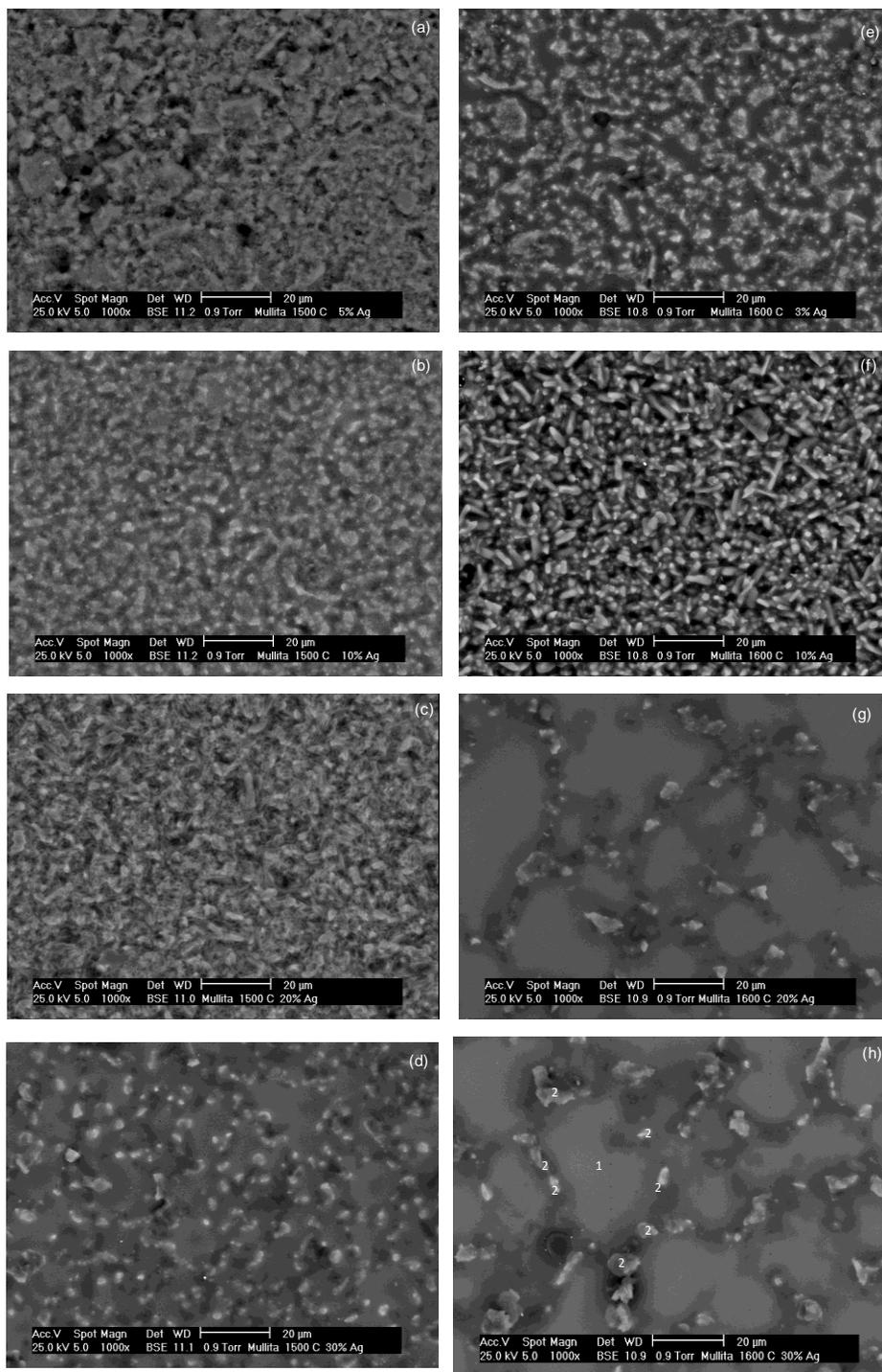
Se realizó un análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y EDS para observar con más detalle las características microestructurales de los cermets fabricados y el grado de homogenización por el efecto de sinterizado a las dos diferentes temperaturas (1500°C y 1600°C), con las distintas concentraciones de plata usadas, las micrografías obtenidas se presentan en las Figuras 3.4 y 3.5.

En forma general podemos destacar que a bajas concentraciones de Ag (<5%) no se observaron cambios significativos en la microestructura y tamaño de grano, pero podemos distinguir dos fases, en tonalidades de gris diferentes (ver micrografías en Figura 3.4), la fase oscura se encuentra delimitando la fase gris, esto se define mejor en los cermets sinterizados a 1600°C (Figura 3.4 d, e y f) en comparación a los cermets sinterizados a 1500°C (Figura 3.4 a, b, y c), la fase oscura no es porosidad porque esta disminuye con el aumento de Ag (Figura 3.1) aunque podemos pensar que es una fase altamente homogénea porque no tiene contraste, recordando que se usó un detector de electrones retrodispersados (BSE) para obtener estas micrografías.

Para el cermet 1600°C mullita /10% Ag se puede observar un cambio en la microestructura (Figura 3.5 f), esto está asociado con el aumento en su porosidad (Figura 3.1); mientras tanto, el cermet sinterizado a 1500°C mullita-10% Ag solo muestra una buena separación de fases (gris y oscuro, Figura 3.5 b). Por otro lado, en las muestras sinterizadas a 1500° C la transformación de la microestructura se obtiene con 20% Ag (Figura 3.5 c) y con 30% Ag tiene una nueva microestructura con granos grandes (fase oscura, Figura 3.5 d) pero a 1600°C esta nueva microestructura aparece con el 20% y 30% de Ag (Figura 3.5 g y 3.5 h) con una fase oscura más grande, ahora la fase gris permanece alrededor de la fase oscura que define el nuevo tamaño de grano, esto indica que el efecto de la adición de Ag es mayor a 1600°C.



**Figura 3.4** Micrografías obtenidas por SEM de los cermetos Mullita-Ag a diferentes concentraciones y temperaturas: (a) 1500°C Mullita / 0% Ag, (b) 1500°C Mullita / 1% Ag, (c) 1500°C Mullita / 3% Ag, (d) 1600°C Mullita / 0%, (e) 1600°C Mullita / 1% Ag, (f) 1600°C Mullita / 3% Ag.

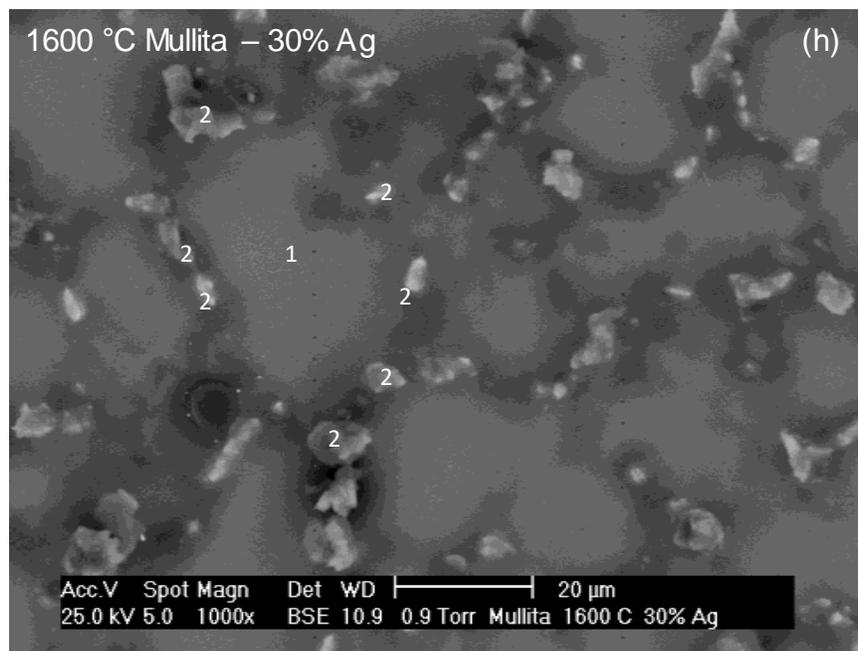


**Figura 3.5** Micrografías obtenidas por SEM de los cermetos Mullita-Ag a diferentes concentraciones y temperaturas: (a) 1500°C Mullita / 5 Ag%, (b) 1500°C Mullita / 10% Ag, (c) 1500°C Mullita / 20% Ag, (d) 1500°C Mullita / 30% Ag, (e) 1600°C Mullita / 5% Ag, (f) 1600°C Mullita / 10% Ag, (g) 1600°C Mullita / 20% Ag, (h) 1600°C Mullita / 30% Ag.

Para complementar el estudio de las características de la microestructura de los cermetes sinterizados se determinó su composición mediante un análisis general por EDS del cermet 1600°C mullita / 30% Ag al ser más notorio y representativo el cambio en su microestructura, así como un análisis específico en sus fases, oscuro (1) y gris (2), presentes en la Figura 3.6 h. Los resultados confirman que la fase gris tiene más oxígeno, entonces podemos suponer que se trata de cuarzo disuelto alrededor de la fase oscura que es rica en Al y Si, la que correspondería a la mullita altamente homogeneizada, esta homogeneización se debe a la adición de Ag y la temperatura de sinterización.

**TABLA 3.4 Composición de las fases presentes en el cermet 1600°C Mullita / 30% Ag**

Elemento	% peso		
	General	1	2
O	40.9	39.96	49.55
Al	9.01	4.45	14.82
Si	33.36	34.27	26.33
Ag	15.44	20.07	8.38
Ti	1.29	1.25	0.93
Total	100	100	100



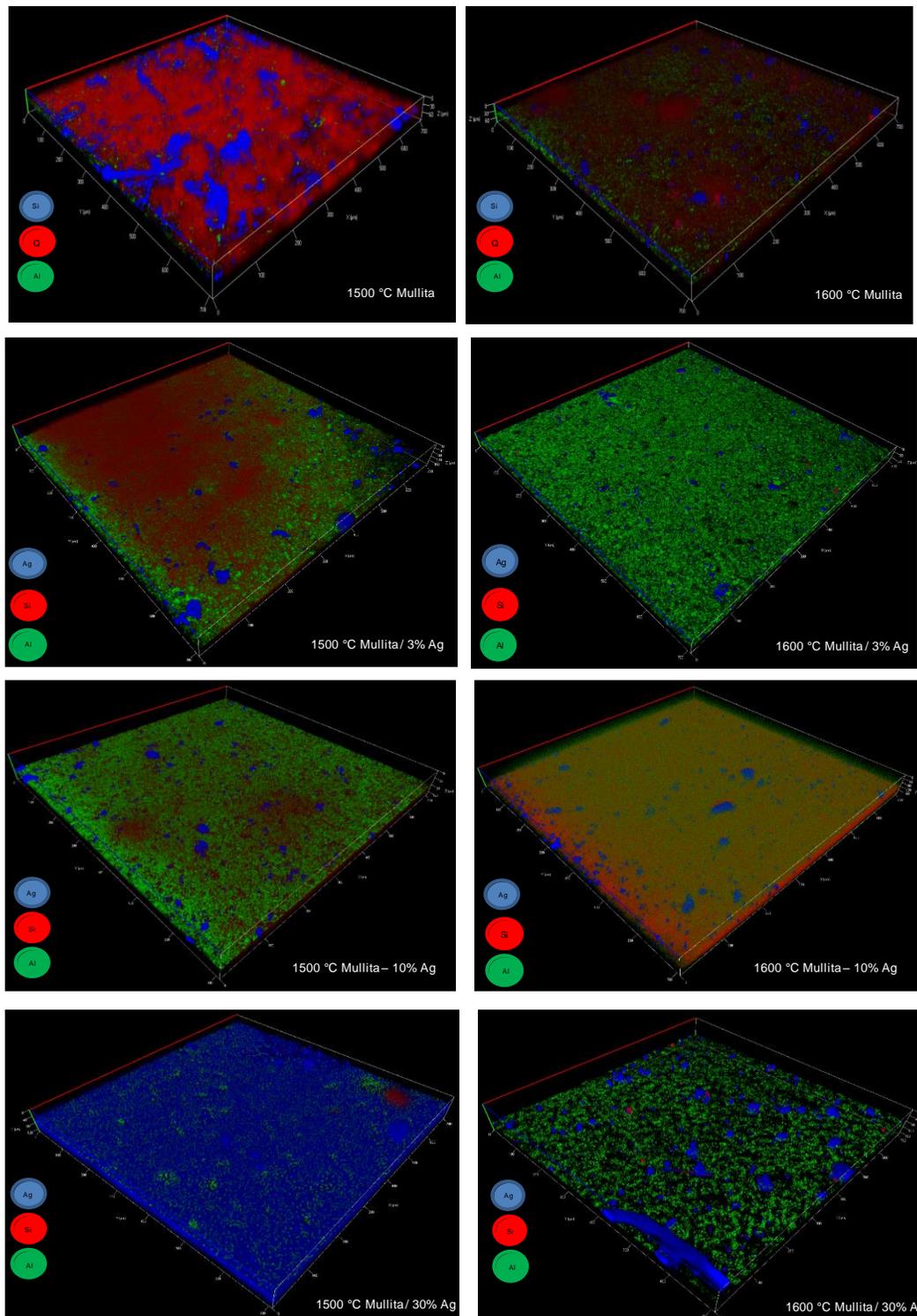
**Figura 3.6** Micrografía de SEM del cermet 1600°C Mullita / 30% Ag.

La dispersión de plata no se observa en las micrografías de las Figuras 3.4 y 3.5 debido a su tamaño nanométrico y que está bien dispersa en los límites de grano de la matriz de mullita, sin embargo, su presencia y concentración en los cermets se confirmó realizando análisis EDS en todos los cermets sinterizados, los resultados con las concentraciones experimentales de Ag se muestran en la Tabla 3.5.

**TABLA 3.5 Análisis EDS-SEM para todos los cermets Mullita / Ag sinterizados a 1500 y 1600 °C.**

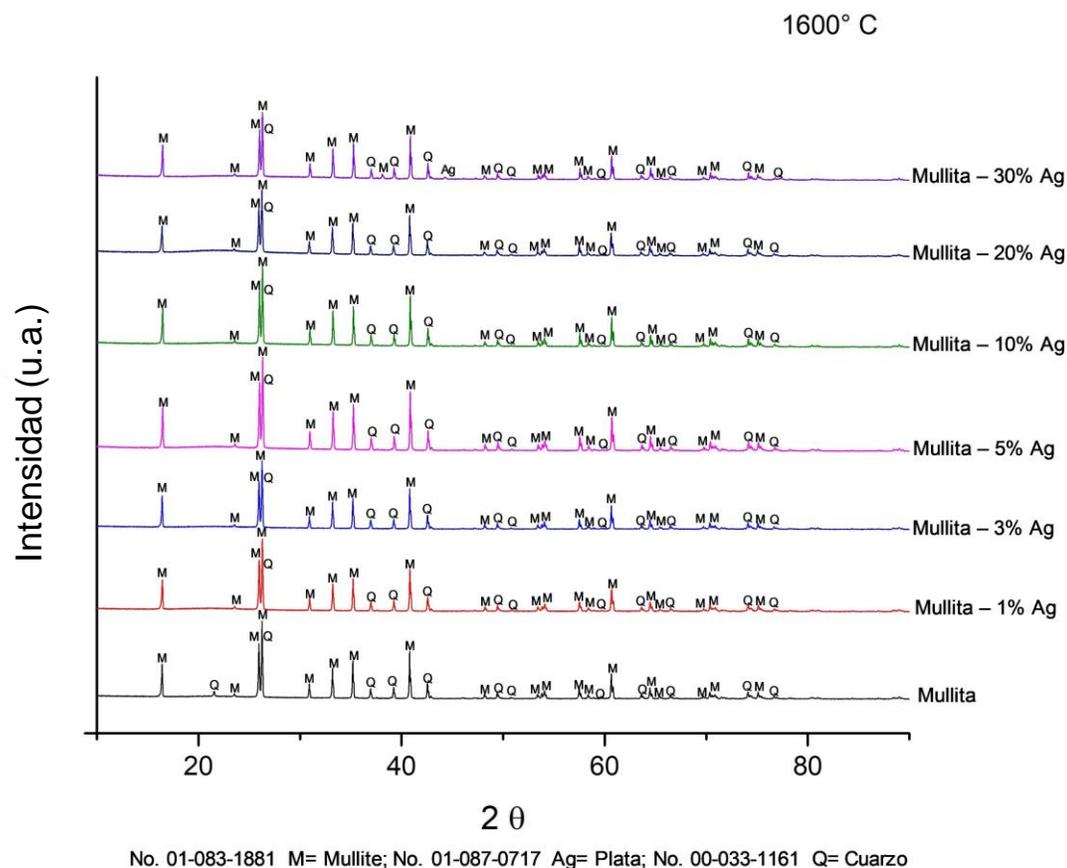
Temperatura	Cermets concentración nominal de Ag (% peso)	Cermets concentración experimental de Ag (% peso)
1500°C	Mullita	
	Mullita / 1% Ag	1.63
	Mullita / 3% Ag	3.09
	Mullita / 5% Ag	5.41
	Mullita / 10% Ag	10.24
	Mullita / 20% Ag	19.97
	Mullita / 30% Ag	21.31
1600°C	Mullita	
	Mullita / 1% Ag	1.24
	Mullita / 3% Ag	3.42
	Mullita / 5% Ag	5.13
	Mullita / 10% Ag	8.66
	Mullita / 20% Ag	14.57
	Mullita / 30% Ag	16.07

Una alternativa para conocer la distribución de las nanopartículas de Ag en los cermets se logró realizando un estudio con microscopía confocal ya que en algunos materiales opacos es posible obtener imágenes y aprovechar el fenómeno de reflexión del láser en las partículas metálicas (en nuestro caso de la Ag) para ver la distribución de las mismas en la matriz cerámica (mullita). En la Figura 3.7 podemos observar la distribución de nanopartículas de Ag en los cermets sinterizados a 1500 y 1600°C a diferentes concentraciones de Ag (0, 3, 10 y 30% de Ag).



**Figura 3.7** Imágenes de Microscopía Confocal de Barrido Láser de los cermet Mullita / Ag a diferentes concentraciones (0, 3, 10 y 30%) y temperaturas de sinterizado (1500 y 1600°C).





**Figura 3.9** Patrón de Difracción de Rayos X de los cermets Mullita - Ag.

En el caso del pico de difracción de la Ag, este no se aprecia debido al tamaño nanométrico de sus cristales y que se traslapa con los de la mullita, esto lo validamos conforme lo presenta Kar y et al. [S. Kar, et al., 2014], que realizaron un estudio de sinterización y caracterización de nanocomponentes de mullita con nanopartículas de Cu/Ag, en donde la mullita fue sintetizada por el proceso sol-gel, el precursor formado de mullita se pulverizó mediante trituración y se sinterizó a 1300°C en el horno por 4 horas. El composite de mullita porosa con nanopartículas de cobre y plata se sintetizó mezclando las nanopartículas Cu-Ag con nanopartículas de mullita dispersas en agua. El sedimento obtenido se secó al vacío y se obtuvieron nanopartículas de cobre-mullita (CM) y nanopartículas de plata-mullita (SM), en dicho trabajo señalan que: “*El patrón de difracción de rayos X de nanomullita muestra reflexiones prominentes que indican la formación de una fase*

*moderada bien cristalizada. Todos los picos corresponden a la fase de mullita sin alúmina o sílice sin reaccionar. El patrón de rayos X de CM y SM no muestra pico de nanopartículas de cobre y plata incluso a baja velocidad de escaneo, lo que se debe al hecho de que la cantidad de nanopartículas en el compuesto es muy baja, por debajo del límite de detección”, independientemente de la concentración de Ag en los cermets.*

Lo que es importante tener en cuenta es la presencia de cuarzo en la mullita, en los cermets sinterizados a 1500°C esto se puede ver en las concentraciones de hasta 5% Ag, para cermets con 10, 20 y 30% de Ag ya no detecta la presencia de cuarzo. En el caso del cermets sinterizado a 1600°C, solo se observa el pico de cuarzo en el cermet que no tiene plata, debido a la temperatura de fusión del cuarzo es de 1713°C no se puede pensar que se este se haya fundido, lo que le paso al cuarzo por el efecto del sinterizado y la incorporación de Ag es que se difundió en los bordes de grano de la matriz de mullita; a 1600 °C solo la temperatura es necesaria para causar este fenómeno, mientras que a 1500°C son necesarias bajas concentraciones de Ag, es decir, con la incorporación de la Ag favorecemos la difusión del cuarzo en la matriz de la mullita, lo que significa que la Ag favorece la difusión del calor en la matriz cerámica.

#### **3.4. Propiedades mecánicas**

Con el propósito de evaluar el efecto del contenido de Ag en los cermets sinterizados a las temperaturas de 1500°C y 1600°C se realizaron pruebas de dureza y tenacidad a la fractura de los materiales producidos, los resultados se presentan en la Tabla 3.6 para las muestras sinterizadas a ambas temperaturas.

Para los cermets de mullita/Ag, a ambas temperaturas de sinterización, los valores más altos de dureza son: 1022 para 1500°C Mullita / 1% Ag y 1244 para 1600°C Mullita / 1% Ag con  $P_H = 0.2 \text{ Kgf}$  (1.96N); en este trabajo, la dureza tiende a disminuir a medida que aumenta el contenido de Ag, comportamiento similar al observado

con la densificación. La resistencia a la fractura  $K_c$  se determinó mediante indentación aplicando una carga de  $P_{FT} = 0.5 \text{ Kgf}$  (4.90 N), a  $1500^\circ\text{C}$  hay un máximo de  $2.02 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  para el cermet  $1500^\circ\text{C}$  Mullita / 3% Ag, con el cermet  $1500^\circ\text{C}$  Mullita / 5% Ag disminuye su valor en  $1.61 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  para volver a crecer hasta un segundo máximo de  $2.16 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  con el cermet  $1500^\circ\text{C}$  Mullita / 30% Ag. Para los cermets sinterizados a  $1600^\circ\text{C}$ , la resistencia a la fractura comienza con un valor de  $1.38 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  para el cermet  $1600^\circ\text{C}$  Mullita sin Ag y alcanza un máximo de  $2.42 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  con el cermet  $1600^\circ\text{C}$  Mullita / 5% Ag. A concentraciones más altas, la tenacidad a la fractura disminuye.

A ambas temperaturas, la resistencia a la fractura aumenta a medida que aumenta el contenido de Ag, pero en dos etapas, a baja y alta concentración, a  $1500^\circ\text{C}$ , la primera etapa está en el rango de 0 a 3% y la segunda de 5 a 30% de Ag, mientras que a  $1600^\circ\text{C}$  es de 0 a 5% de 10 a 30% respectivamente. Las dos etapas en las que se presenta la tenacidad a la fractura pueden asociarse fácilmente con los cambios de la microestructura que se muestran en las Figuras 3.4 y 3.5. Moya et al, 2007 y J S Moya 2008, descubrieron que la resistencia a la fractura en el sistema de mullita-Mo depende de la fracción de volumen del metal y del tamaño de grano de la matriz, mientras que Kawasaki et al., 2002 nos dicen que la resistencia a la fractura  $K_c$  aumenta a medida que aumenta el contenido de fase metálica en la matriz cerámica. Los rasgos que se consideran relevantes para determinar el aumento de la dureza y la tenacidad a la fractura incluyen la fracción de volumen de la segunda fase, la morfología y el tamaño de la partícula y la relación de aspecto, y la distribución espacial de las partículas.

**TABLA 3.6 Valores de Dureza y Tenacidad a la Fractura para los cermets sinterizados.**

Temperatura	Muestras	Módulo de Young (GPa)	Velocidad del Sonido (m/s)	Dureza (HV)	Tenacidad a la Fractura $K_c$ (MPa $m^{1/2}$ )
1500° C	Mullita	133.87	6877.71	731 ± 48	1.90
	Mullita / 1% Ag	118.77	6455.5	1022 ± 29	1.38
	Mullita / 3% Ag	106.84	6090.57	1010 ± 33	2.02
	Mullita / 5% Ag	122.32	6483.14	949 ± 35	1.61
	Mullita / 10% Ag	117.59	6313.57	940 ± 20	1.71
	Mullita / 20% Ag	85.16	5191.33	901 ± 23	1.74
	Mullita / 30% Ag	108.11	5785.43	887 ± 44	2.16
1600° C	Mullita	108.75	6166.33	1171 ± 27	1.38
	Mullita / 1% Ag	154.77	7330.67	1244 ± 24	1.63
	Mullita / 3% Ag	117.04	6352.83	1044 ± 32	1.56
	Mullita / 5% Ag	146.53	7071.71	964 ± 40	2.42
	Mullita / 10% Ag	147.72	7064.43	960 ± 40	2.12
	Mullita / 20% Ag	158.44	6390.33	934 ± 54	2.41
	Mullita / 30% Ag	105.68	5542.57	888 ± 41	1.77

### 3.5. Propiedades eléctricas

Hay una gran variedad de aplicaciones en el que los materiales cerámicos se utilizan, y para los cuales las propiedades eléctricas son importantes. Los cerámicos son usados para muchas aplicaciones especiales como elementos resistentes al calentamiento; dispositivos semiconductores como rectificadores, fotoceldas, transistores, termistores, detectores y los moduladores que se ha convertido en una parte importante de la electrónica moderna. Una aplicación igualmente importante de los cerámicos es como aislantes eléctricos, porcelanas y vidrios se usan para aislamiento de bajo y alto voltaje; en este contexto se debe tomar una posición

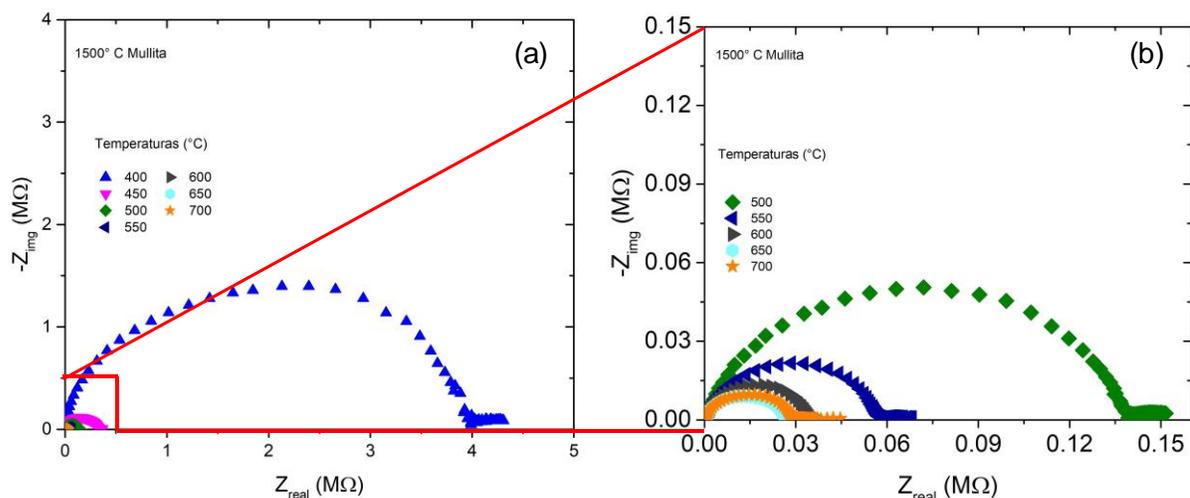
intermedia, teniendo en cuenta tanto los problemas del usuario final como la capacidad de comprender los efectos de la composición, la estructura y el entorno químico, así como en sus propiedades en términos del comportamiento atómico y electrónico [Kingery et al., 1976].

En la Tabla 3.7 se muestran los valores de capacitancia y los procesos conductivos asociados a estos obtenidos por la técnica de espectroscopia de impedancia, en los cerámicos la impedancia usualmente tiene dos componentes: resistividad y reactividad (capacitivo/inductivo), esto nos permitirá identificar el fenómeno de conducción responsable que se presente en los cermets Mullita/Ag, mientras que los diagramas de Nyquist o Cole-Cole ( $-Z_{img}$  vs  $Z_{real}$ ) representan la parte eléctrica de la muestra a través de su impedancia compleja mediante la resolución de semicírculos bien definidos [Malki, et al., 2014].

En la Figura 3.10a se presentan los diagramas de Nyquist del cermet 1500 °C Mullita a las diferentes temperaturas de análisis (400 a 700 °C), en donde se aprecia su proceso conductivo conforme aumenta la temperatura de análisis, desde los 400°C es notorio la formación de un semicírculo a bajas frecuencias, como una primera aproximación, podemos decir que los valores de capacitancia calculados para el este semicírculo indican procesos de conducción asociados en el límite de grano (Tabla 3.7), sin embargo, la amplitud de este primer semicírculo es muy grande por lo que es posible la interacción de dos procesos conductivos dentro del material, según lo reportado por Malki et al., 2014 (Figura 3.11). A partir de los 450 °C los valores de  $Z_{real}$  son muy bajos, por lo que en la Figura 3.10b se presenta una ampliación de los semicírculos obtenidos de 500 a 700 °C.

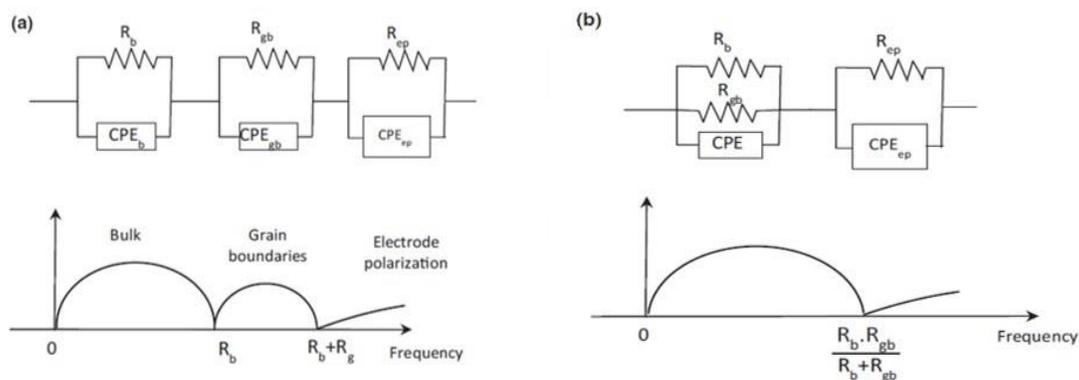
**TABLA 3.7 Procesos conductivos asociados a valores de capacitancia [Irvine et al., 1990].**

Capacitancia (F)	Fenómeno responsable
$10^{-12}$	A granel
$10^{-11}$	Menor, segunda fase
$10^{-11} - 10^{-8}$	Límite de grano
$10^{-10} - 10^{-9}$	Ferroeléctrico a granel
$10^{-9} - 10^{-7}$	Capa superficial
$10^{-7} - 10^{-5}$	Interfaz muestra-electrodo
$10^{-4}$	Reacciones electroquímicas



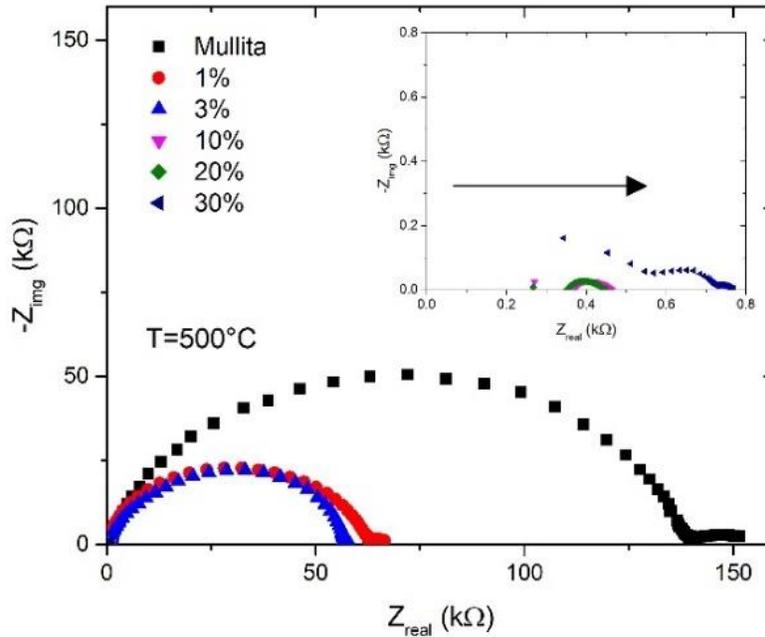
**Figura 3.10** Diagrama de Nyquist para la muestra Mullita 1500°C.

En la Figura 3.11a la formación de un segundo semicírculo a bajas frecuencias se relaciona a un proceso conductivo con la interfase muestra-electrodo, este comportamiento es característico de conductores iónicos [Pflieger et al., 2009; Bauerle, 1969]. Por otro lado, si al aumentar la temperatura de análisis, la magnitud de los semicírculos disminuye (resistencia) lo que refleja es que el proceso conductivo tiene una dependencia con la temperatura (Figura 3.11b).



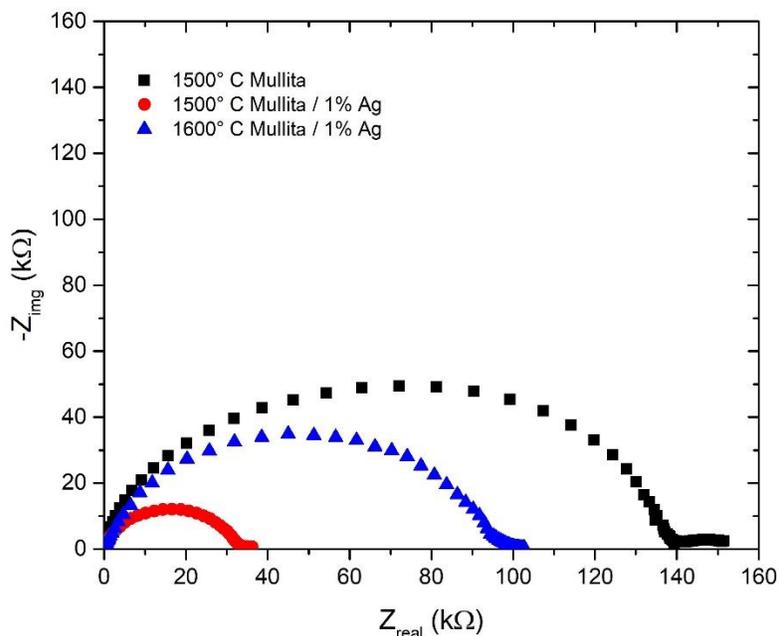
**Figura 3.11** (a) Representación de un modelo clásico y (b) modelo en paralelo sugerido para cerámicas tipo mullita [Malki et al., 2014].

La interpretación de los resultados obtenidos en esta investigación se realiza con el modelo eléctrico propuesto por Malki et al. 2014. Los diagramas de Nyquist de la mullita con diferentes concentraciones de Ag, cermets Mullita/Ag pirolizados a 1500 °C se presentan en la Figura 3.12. La comparación de los resultados se realizó en los cermets evaluados a 500°C (en todas las muestras) ya que es donde se obtuvo una mejor respuesta ya que los semicírculos están mejor definidos y no existen demasiadas pérdidas eléctricas asociadas al electrodo. Es posible apreciar que la Ag no modifica la relación de los procesos conductivos en los cermets ya que estos siguen siendo solo dos, sin embargo, conforme aumenta la cantidad de Ag que se incorpora en la mullita se provoca una disminución drástica de la resistividad de los cermets. A cantidades de Ag mayores al 10% se resalta que la mayor parte de los procesos conductivos que se llevan a cabo en el cermet solo suceden por la interfase entre el electrodo y muestra (ver el recuadro de la Figura 3.12). Recordemos que este proceso solo sucede a bajas frecuencias.



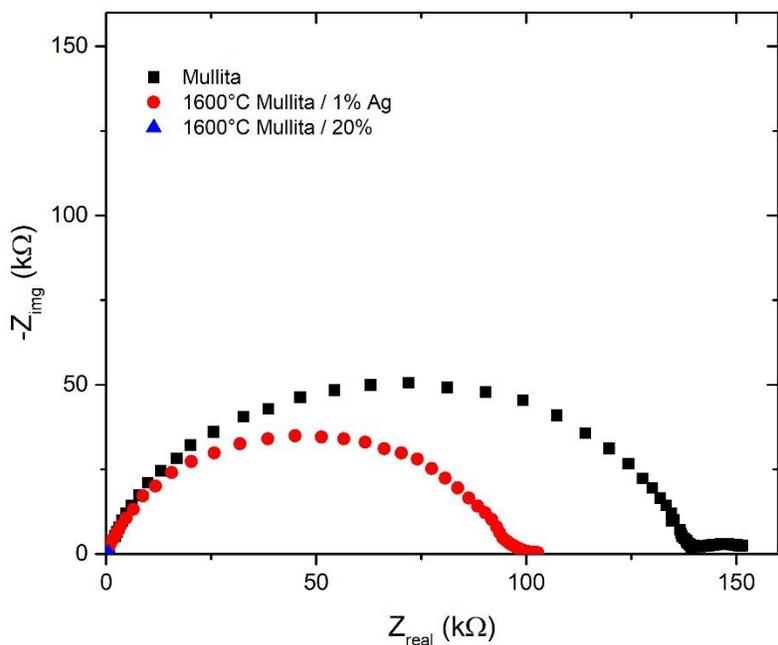
**Figura 3.12** Diagramas de Nyquist de los cermetos 1500°C Mullita/Ag a diferentes concentraciones y 1500°C Mullita evaluados a 500 °C.

La Figura 3.13 refleja la comparación entre la muestra 1500°C Mullita con respecto a los cermetos, 1500°C Mullita/1% Ag y 1600°C Mullita/1% Ag. Como previamente se expuso, la Ag reduce considerablemente la resistencia en las muestras, también es posible notar que el cermet 1600°C Mullita / 1% Ag tiene una mayor resistencia que 1500°C Mullita/1% Ag probablemente causada por su mayor tamaño de grano.



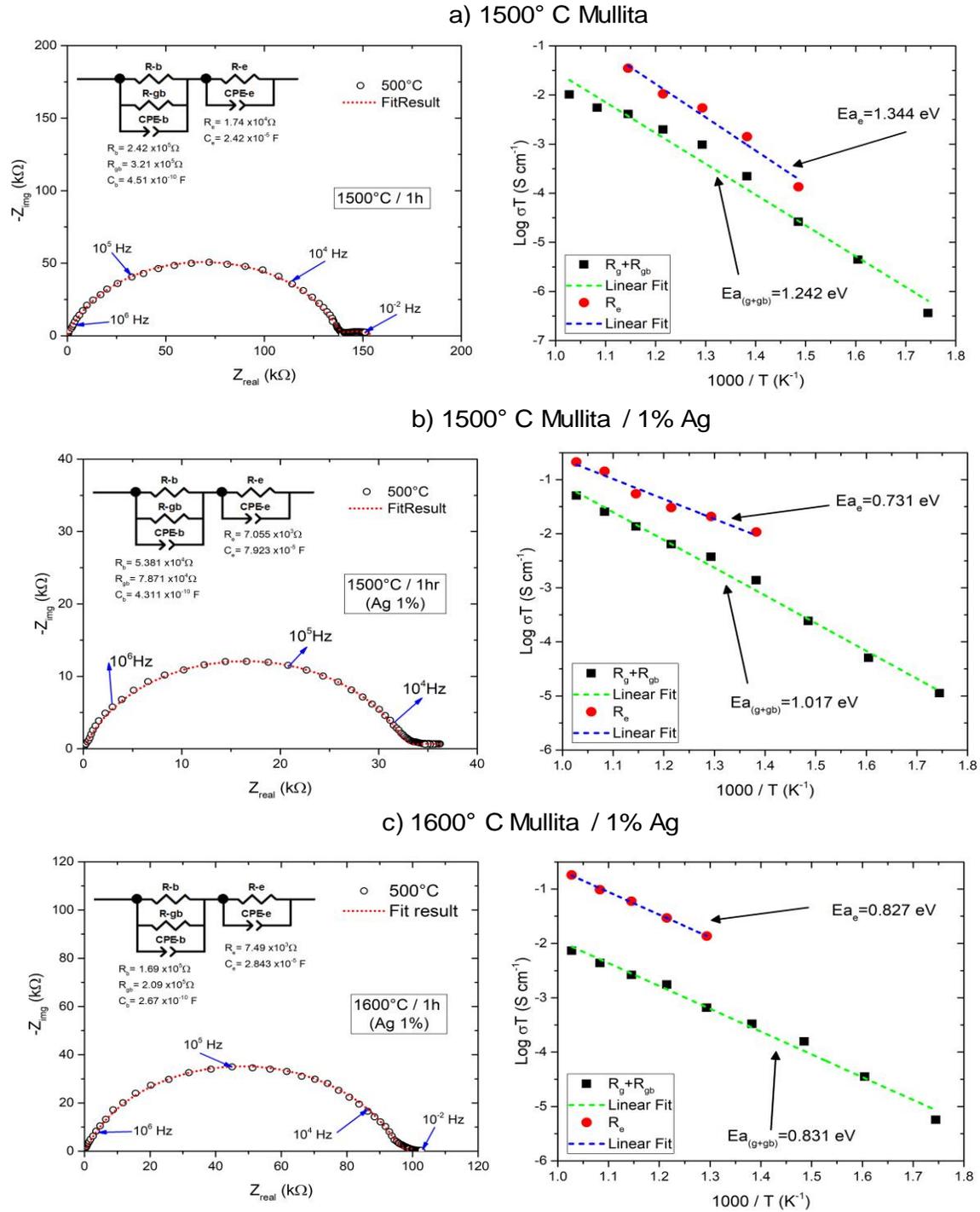
**Figura 3.13** Diagrama Nyquist de los cermetos 1500°C Mullita, 1500°C Mullita / 1% Ag y 1600°C Mullita / 1% Ag para estudiar el efecto de las temperaturas de sinterización.

Por otro lado, en la Figura 3.14 se muestran el efecto de la incorporación de Ag en la mullita a través de los diagramas de Nyquist, es notorio que para un 20% (1600°C Mullita / 20% Ag) se reducen drásticamente los procesos conductivos en la muestra y es muy similar al del 1% de Ag (1600°C Mullita / 1% Ag), este comportamiento es similar al observado en los cermetos sinterizados a 1500°C y pero con concentraciones de Ag superiores al 10% donde solo es posible apreciar el efecto del electrodo (Figura 3.12); también para los cermetos sinterizados a 1600°C evaluados a 500°C se tiene una mejor resolución de los dos semicírculos. En general, se puede mencionar que con porcentajes de Ag mayores al 1% se limitan los procesos conductivos internos del material y solo reflejan los que suceden en la interfase entre la muestra y el electrodo.



**Figura 3.14** Diagrama Nyquist comparativo para los cermetos 1600°C Mullita / 1% Ag y 1600°C Mullita / 20% Ag con respecto a 1600°C Mullita para estudiar el efecto de la concentración de Ag.

El análisis de las diferentes muestras se realizó siguiendo el modelo descrito por Malki et al., 2014, donde las contribuciones por parte del grano y la frontera de grano están en paralelo, mientras que las del electrodo se encuentran en serie (Figura 3.11). En las tres muestras presentadas en la Figura 3.14 este modelo da un buen ajuste en un rango de frecuencias de 0.01Hz hasta 10MHz. En la Figura 3.15 que presenta los resultados de los circuitos equivalentes para las muestras de a) 1500°C Mullita, b) 1500°C Mullita / 1% Ag y c) 1600°C Mullita / 1% Ag.



**Figura 3.15** Ajuste de los datos EIS con circuitos equivalentes para las muestras de a) 1500° C Mullita, b) 1500° C Mullita / 1% Ag y c) 1600° C Mullita / 1% Ag.

La evolución de la conductividad eléctrica en función de la temperatura se describe por la ecuación de Arrhenius (3.3):

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-Ea}{kT}\right) \quad (3.3)$$

Donde  $k$  es la constante de Boltzmann y  $Ea$  es la energía de activación asociada a los mecanismos de transporte eléctrico. La tabla 3.8 muestra la relación de la energía de activación calculada para las 3 muestras cerámicas.

**TABLA 3.8. Energías de activación calculadas para los diferentes procesos.**

MUESTRAS	Energía de activación $Ea$ (eV)	
	$g+gb$	$e$
1500°C Mullita	1.242	1.344
1500°C Mullita / 1% Ag	1.017	0.731
1600°C Mullita / 1% Ag	0.831	0.827

El cálculo demuestra que la incorporación de Ag, en la mullita, promueve una reducción en la energía de activación de los procesos de conducción referentes a los que suceden en el grano y la frontera de grano. Para los referentes al electrodo, la plata reduce un poco más del 40% la energía referente a los procesos que ocurren en la interfase, sin embargo, para la de 1600°C, al tener un mayor tamaño de grano (visto por SEM) la energía de activación es un poco mayor (para este segundo proceso).

### 3.6. Corrosión

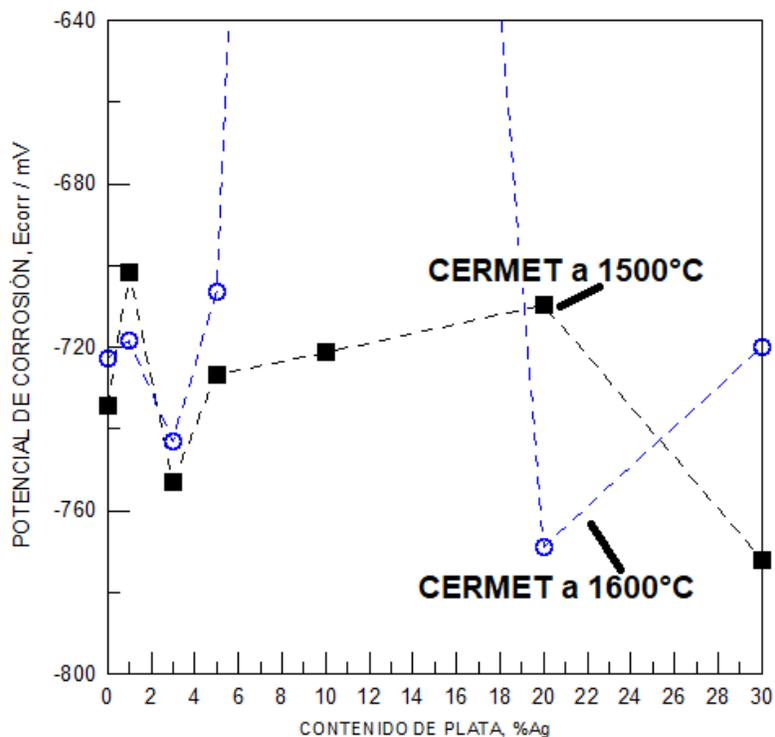
En la Tabla 3.9 se presentan los resultados de las pruebas de polarización, estos resultados muestran que el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) para los cermets sinterizados a 1500 y 1600°C es muy sensible a la concentración del refuerzo en la

Mullita (porcentaje de plata), manteniéndose en el intervalo de -700 y -780 mV y únicamente para el 10% Ag para el cermet sinterizado a 1600°C presentó un  $E_{corr}$  de -107.90 mV, este comportamiento se presenta en la Figura 3.16. La Tabla 3.9 presenta la variación en los valores del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), así como los de la densidad de corriente ( $i_{corr}$ ) es muy baja en el orden de A/cm<sup>2</sup>, a excepción de las muestras sinterizadas con 10%Ag a la temperatura de 1600°C.

**TABLA 3.9 Potenciales de corrosión de las muestras sinterizadas a ambas temperaturas.**

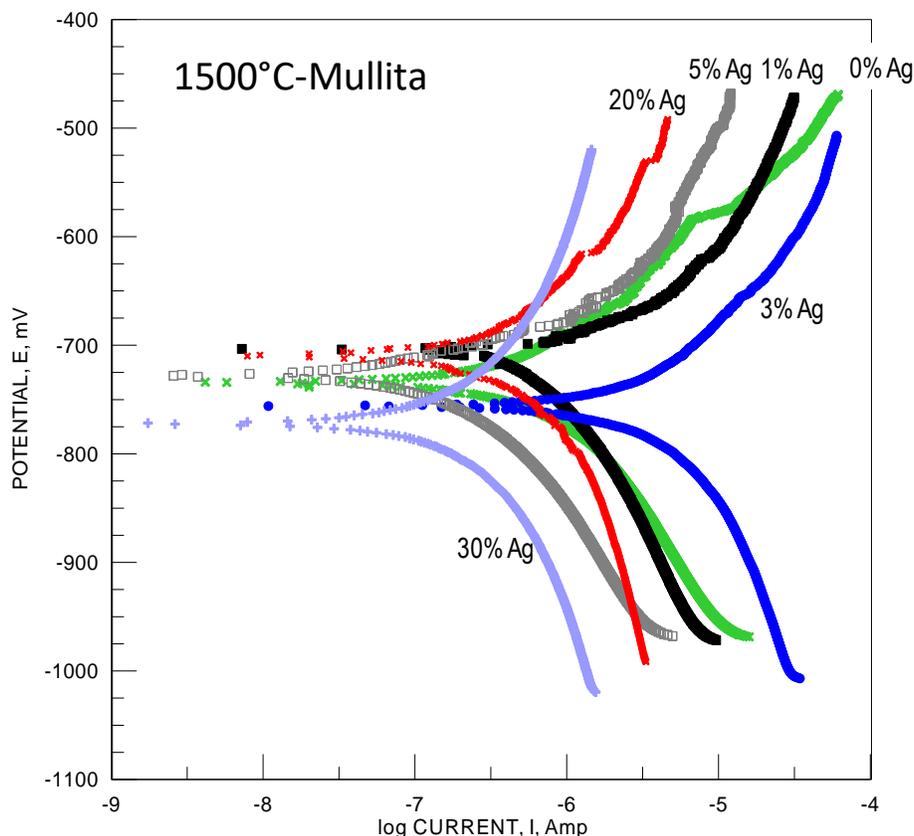
Temperatura	Muestras	Potencial $E_{corr}$ (mV)	Densidad de corriente $i_{corr}$ (A / cm <sup>2</sup> )
1500°C	Mullita	-734.51	$-6.48 \times 10^{-7}$
	Mullita / 1% Ag	-701.62	$-6.01 \times 10^{-7}$
	Mullita / 3% Ag	-752.98	$-5.49 \times 10^{-6}$
	Mullita / 5% Ag	-726.75	$-6.79 \times 10^{-7}$
	Mullita / 10% Ag	-721.25	$-5.85 \times 10^{-6}$
	Mullita / 20% Ag	-709.65	$-6.35 \times 10^{-7}$
	Mullita / 30% Ag	-771.95	$-6.71 \times 10^{-7}$
1600°C	Mullita	-722.61	$-6.50 \times 10^{-7}$
	Mullita / 1% Ag	-718.35	$-6.59 \times 10^{-7}$
	Mullita / 3% Ag	-743.20	$-6.42 \times 10^{-7}$
	Mullita / 5% Ag	-706.42	$-6.41 \times 10^{-7}$
	Mullita / 10% Ag	-107.90	$-9.21 \times 10^{-10}$
	Mullita / 20% Ag	-768.80	$-5.85 \times 10^{-6}$
	Mullita / 30% Ag	-719.88	$-6.52 \times 10^{-7}$

Los procesos de corrosión en cermets no están claramente definidos como en los metales. De acuerdo a la Figura 3.16 los valores de potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) muestra que la actividad de la interfase (matriz cerámica) se mantiene constante y aumenta considerablemente con la mullita con 10% de Ag sinterizada a 1600°C, y para la mullita con 20% de Ag a 1500°C, este comportamiento se asoció con el cambio de la microestructura del compuesto. Las muestras fueron evaluadas en una solución acuosa de NaCl al 0.9% (solución fisiológica).



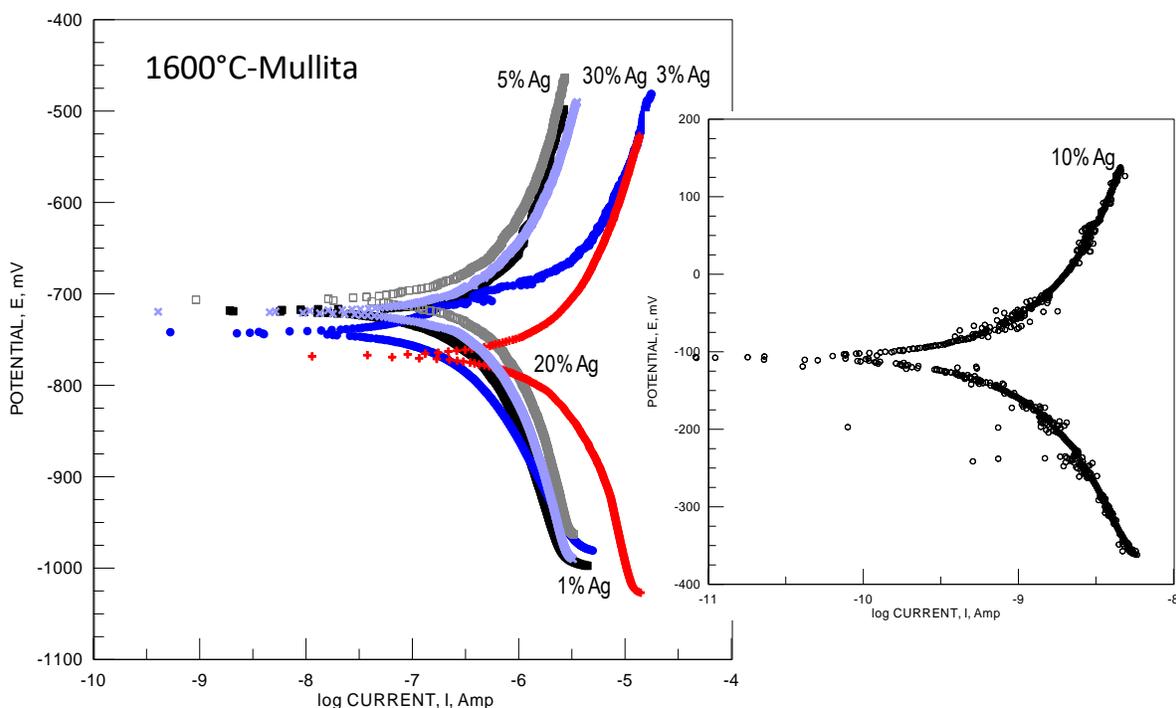
**Figura 3.16** Resultados del potencial de corrosión en función de la concentración de Ag para los cermetes sinterizados a 1500°C y 1600°C.

Por otro lado, en las Figuras 3.17 y 3.18 se presentan las curvas de polarización para las muestras con los diferentes contenidos de nanopartículas de plata para ambas temperaturas de sinterización, se puede apreciar que al dispersar nanopartículas de plata a la matriz cerámica el potencial de corrosión se modifica variando notablemente, debido a la alteración de la matriz cerámica con partículas que actúan como sitios catódicos y favorecen la reacción de reducción del oxígeno con lo que se produce un incremento de iones  $\text{OH}^-$  en la interfase, esto se observa en las diferentes tendencias de las curvas anódicas tanto para el cerámico sinterizado a 1500°C o 1600°C.



**Figura 3.17** Curvas de polarización de los cermetos 1500°C Mullita / Ag en una solución acuosa de NaCl al 0.9%.

Por otro lado, los iones cloruros se adsorben con facilidad a través de la estructura porosa o imperfecciones de estos cerámicos, estos iones son capaces de degradar la matriz cerámica a exposiciones muy prolongadas, por lo que un proceso de transferencia de carga combinado con mecanismos de difusión se observa en estos gráficos. Sin embargo, mejor estabilidad del potencial de corrosión y de las curvas anódicas se observó para el cerámico sinterizado a 1600°C que seguramente a temperaturas más elevadas consolidadas con más efectividad el cerámico evitando porosidad o microgrietas.



**Figura 3.18** Curvas de polarización de los cermets 1600°C Mullita / Ag en una solución acuosa de NaCl al 0.9%.

Estudios previos han investigado materiales compuestos base mullita con óxidos de refuerzo a alta temperatura [Borom, M.P., et al 1998. Luthra, K.L. and Park, H.D., 1990. Hermes, E.E. and Kerans, R.J. 1988. Borom, M.P., et al 1988]. La oxidación a temperaturas entre 1310 y 1525°C con un 30% en volumen de SiC en un compuesto de mullita fue reportada por Borom et al. 1998, para obedecer a la cinética parabólica y formar una capa de reacción de mullita y una fase de aluminosilicato amorfo que contiene burbujas de la evolución de CO. Resultados similares fueron obtenidos por Luthra y Park 1990 y Hermes y Kerans 1988. Al cambiar la matriz de mullita a una fase de aluminosilicato de estroncio ( $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), Borom et al 1988 también demostró que la presencia de cationes alcalinotérreos aumenta la velocidad de oxidación en uno o dos órdenes de magnitud, probablemente debido a la formación de oxígenos no hibridantes. En el vidrio de silicato que permitía velocidades de carga mucho más altas.

Por otro lado, se encontró que una matriz de mullita modificada con 50% en volumen de SiC exhibe una excelente resistencia a la oxidación en el flujo de aire a temperaturas de 1515, 1620, 1650, 1675 y 1700°C después de 100 horas, así como lo reporta Tian y Shou 2003. Se determinó que el óxido de la superficie era cristobalita por debajo de 1650°C, por encima de esa temperatura se formó un vidrio de aluminosilicato.

Pero en un material compuesto que contiene 15.8% en volumen de SiC en una matriz de mullita (40% en volumen), alúmina (20% en volumen), zirconia (12% en volumen) y espinela (3.5% en volumen), Baudin y Moya 1990 informaron oxidación pasiva a 1200, 1300, y 1400°C en el aire. No se informaron cambios de peso para 800 y 900°C y se observaron cambios mínimos a 1000 y 1100°C. La capa oxidada contenía cordierita junto con mullita, zirconia y alúmina a 1200 y 1300°C. A 1400°C, mullita y circón se detectó junto con una fase amorfa viscosa. El producto de oxidación de sílice aparentemente reaccionó con la alúmina libre y la zirconia presente para formar un circón de mullita adicional.

Por lo que en este trabajo de investigación se consideró evaluar el sistema Mullita / Ag con diferentes concentraciones de nanopartículas de plata (0, 1, 3, 5, 10, 20 y 30% en peso). Así mismo, se estudió diferentes propiedades después de la adición de nanopartículas de plata en la microestructura, tales como propiedades mecánicas, propiedades eléctricas y electroquímicas de la mullita durante la sinterización a 1500 y 1600°C.

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal eléctrica alterna de baja amplitud en corriente que es aplicada a un electrodo, registrando la señal de respuesta [Medina Custodio 2006].

La EIS se ha aplicado con éxito al estudio de sistemas de corrosión durante treinta años y se ha demostrado, que es un método eficaz y exacto para medir los

mecanismos de corrosión [<http://chemistry.huji.ac.il/>]. Una ventaja importante de la EIS sobre otras técnicas de laboratorio, es la posibilidad de usar una pequeña amplitud de señal sin perturbar las propiedades que son medidas.

Por lo que la impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica [R. Li, et al 2011], utilizado en circuitos de corriente alterna. En un circuito de corriente directa la relación entre la corriente y el potencial está dada por la ley de Ohm (3.4).

$$E = IR \quad (3.4)$$

En donde E es el potencial en volts, I es la corriente en amperes y R es la resistencia en Ohms. En el caso de una señal alterna la expresión equivalente resulta (3.5):

$$E = IZ \quad (3.5)$$

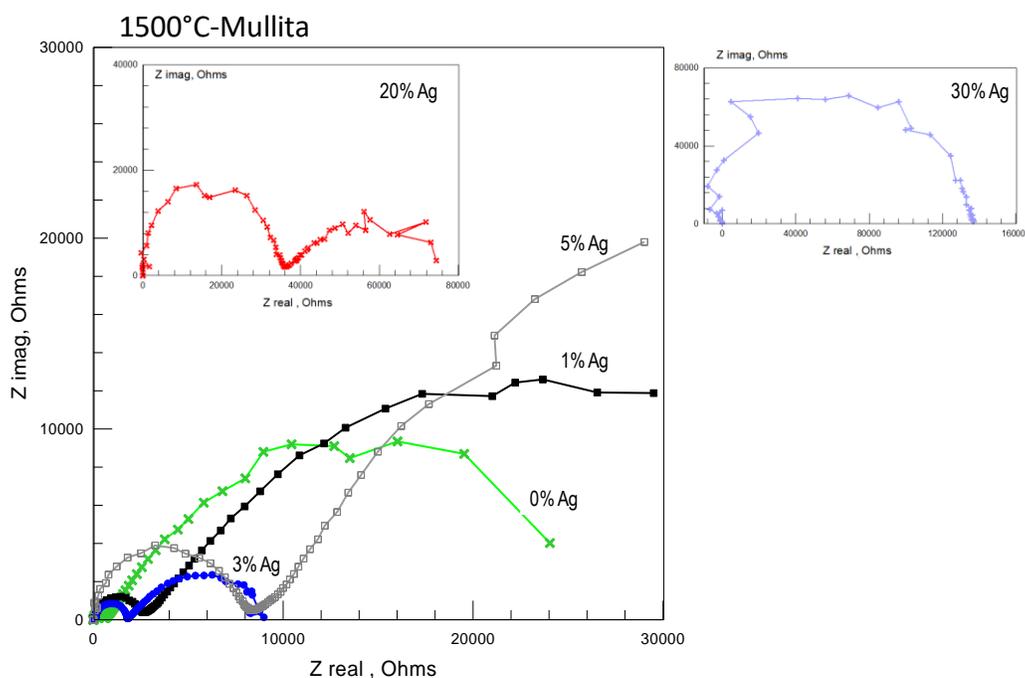
La Ecuación (3.5) Z representa la impedancia del circuito, con unidades de ohm. Es necesario hacer notar que, a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia (f) de un sistema de CA se expresa en unidades de Hertz (Hz) o número de ciclos por segundo ( $s^{-1}$ ). De esta manera, es posible definir la admitancia (Y) de un circuito de CA. La admitancia es el recíproco de la impedancia y es un parámetro de importancia en los cálculos matemáticos que involucra la técnica y, por otra parte, los equipos usados en estudios de EIS miden en realidad la admitancia (3.6).

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{I}{E} \quad (3.6)$$

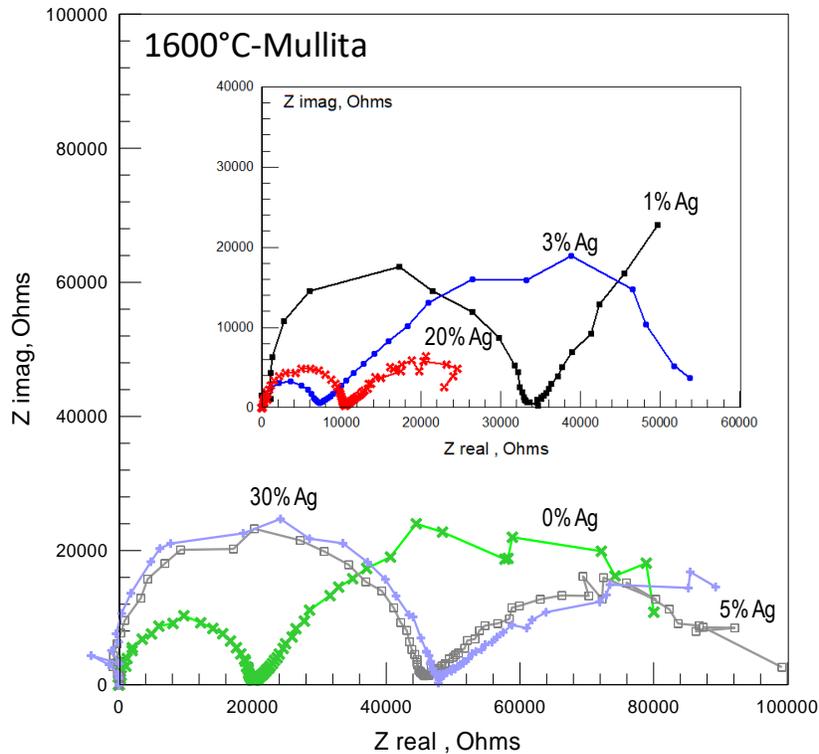
La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por, la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase, un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el “espectro de impedancia”. El desarrollo matemático de la teoría que

fundamenta la técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario (asociado a la raíz cuadrada de -1) [Mendoza Flores J., et al].

En las Figuras 3.19 y 3.20 se presentan los diagramas de Nyquist obtenidos de la prueba de EIS en NaCl 0.9% aplicada a las diferentes muestras de Mullita con contenidos de Ag desde 1 hasta 30% a las dos temperaturas de sinterizado. Se determinó un comportamiento de activación secuencial a altas frecuencias, seguido de un comportamiento capacitivo de frecuencias medias a bajas; que se asoció a la zona vertical de los semicírculos de Nyquist. Este comportamiento se observó con los cermets con un 3% de Ag. A frecuencias más bajas, se observa un mecanismo de difusión finito; este último con alto efecto del comportamiento capacitivo se asoció con el mecanismo de control de la corrosión afectado por la microestructura de los materiales compuestos. Sin embargo, el efecto del mecanismo de permeación de electrolitos a través de la morfología microporosa se asoció al mecanismo de transporte iones con masa.

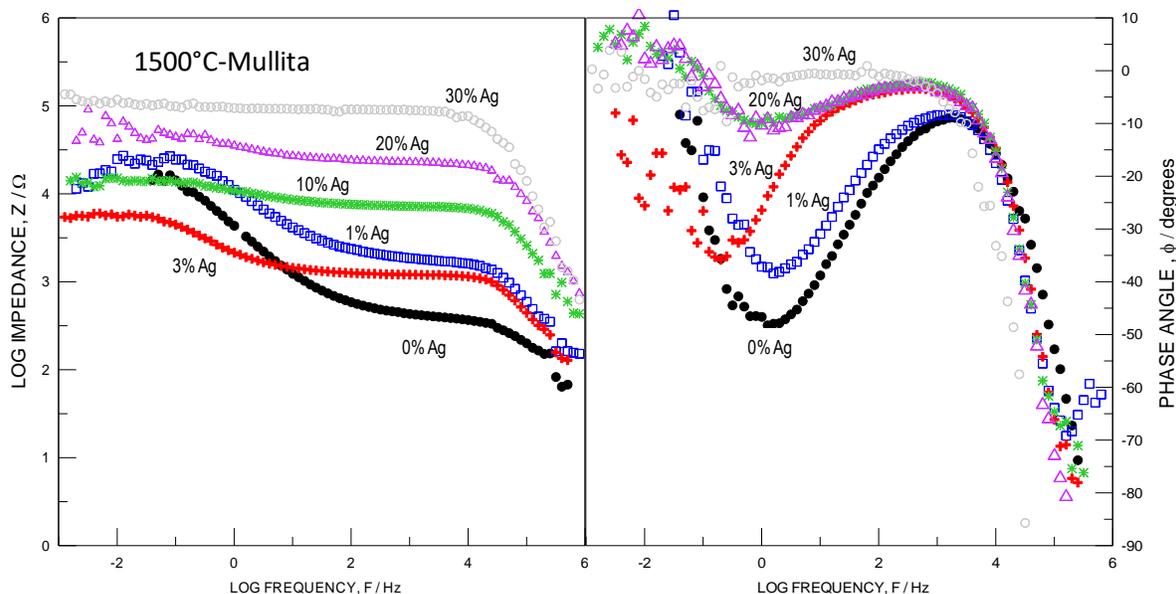


**Figura 3.19** Respuesta de impedancia electroquímica de los cermets 1500°C Mullita/Ag en una solución de NaCl 0.9%. Diagramas de Nyquist.

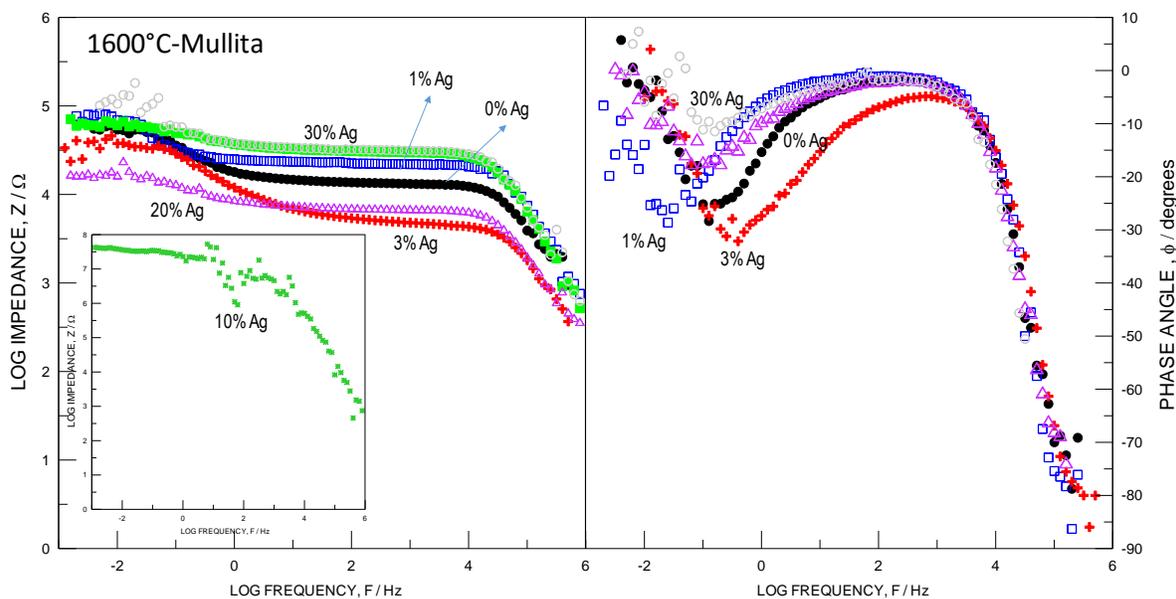


**Figura 3.20** Respuesta de impedancia electroquímica de los cermets 1600°C Mullita/Ag en una solución de NaCl 0.9%. Diagramas de Nyquist.

En las Figuras 3.21 y 3.22 se presentan los diagramas de Bode obtenidos de la prueba de EIS en NaCl 0.9% aplicada a las diferentes muestras de Mullita con contenidos de Ag desde 1 hasta 30% a las dos temperaturas de sinterizado. Los diagramas de Bode o módulo de impedancia muestran un comportamiento resistivo a las frecuencias 1-100000 Hz y corresponde a la resistencia de la solución,  $R_s$ . De la frecuencia 0.01 -1 Hz hay una pendiente que describe el comportamiento capacitivo de la muestra y el electrolito. En los diagramas de Bode ángulo de fase, el ángulo de fase se describe como una constante de tiempo.

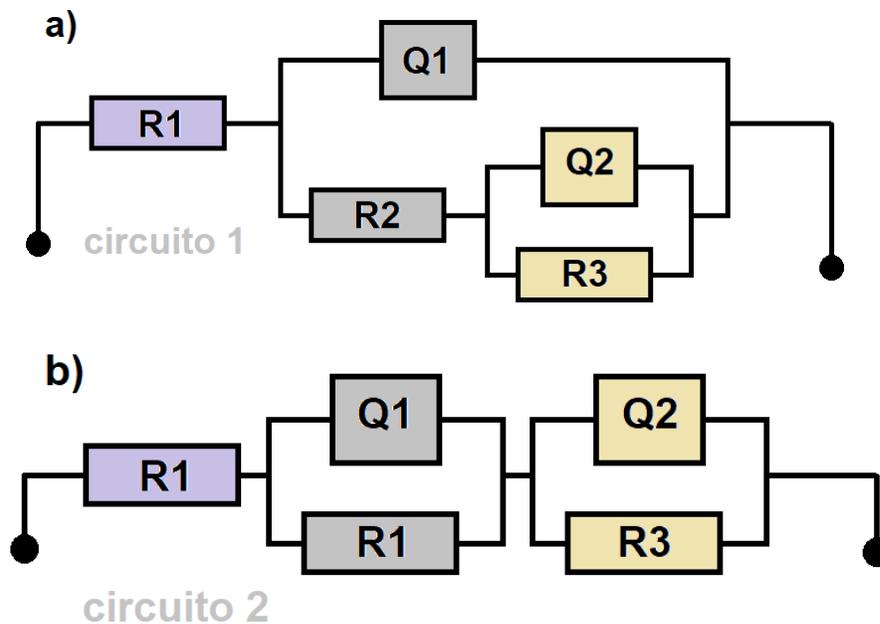


**Figura 3.21** Respuesta de impedancia electroquímica de los cermetes 1500°C Mullita/Ag en una solución de NaCl 0.9%. Diagramas de Bode módulo de impedancia y ángulo de fase.



**Figura 3.22** Respuesta de impedancia electroquímica de los cermetes 1600°C Mullita/Ag en una solución de NaCl 0.9%. Diagramas de Bode módulo de impedancia y ángulo de fase.

Por otro lado, la respuesta de los diagramas es reproducida mediante la simulación de los datos experimentales con un circuito eléctrico equivalente (EEC), como los de la Figura 3.23. Estos circuitos eléctricos emplean elementos de resistencia R y capacitores C conectados en serie o paralelo para representar los procesos electroquímicos que ocurren en una interfaz cuando se expone en un ambiente acuoso. El circuito equivalente 1 y 2 se utilizaron para describir los procesos de transferencia de carga eléctrica y/o flujo másico que ocurren en este tipo de sistemas cerámicos. Estos circuitos constan de un elemento de fase constante Q y un resistor conectado en paralelo R, ya sea como el arreglo 1 o 2, que se relacionan a la estructura porosa Q1 y R2, y a la doble capa eléctrica Q2 y a la transferencia de carga R3, mientras que otro resistor R1 conectado en serie caracteriza la resistencia a la solución. En la Tabla 3.10 y 3.11 se presentan los resultados obtenidos del ajuste de los datos de impedancia experimentales con el circuito 1 y el circuito 2, respectivamente.



**Figura 3.23.** Circuitos eléctricos equivalentes conectados en serie y paralelo; a) circuito 1 para el sistema 1500°C y b) circuito 2 Para el sistema 1600°C.

**TABLA 3.10 Parámetros de impedancia obtenidos mediante un ajuste de los datos experimentales (cermets 1500°C Mullita/Ag) con un circuito eléctrico equivalente.**

%Ag	R1 [ $\Omega$ ]	Q1 [S-sec <sup>n</sup> ]	n	R2 [K $\Omega$ -cm <sup>2</sup> ]	Q2 (S-sec <sup>n</sup> )	n	R3 [K $\Omega$ -cm <sup>2</sup> ]	Chi-squared
0%	26.48	1.827e-8	0.89	5.91	4.391e-5	0.65	36.52	0.00116
1%	-	1.787e-5	0.81	2.87	1.471e-5	0.66	42.22	0.00968
3%	102.1	3.715e-6	0.96	1.75	14.26e-5	0.67	7.54	0.009192
5%	-	1.152e-5	0.93	8.39	3.215e-5	0.64	84.54	0.009572
10%	126.6	5.99e-10	0.96	10.79	2.653e-5	0.62	10.65	0.009524
20%	70.56	1.33e-10	0.99	35.16	8.55e-6	0.59	42.63	0.01119
30%	-	7.922e-11	0.62	42.18	5.389e-5	0.99	137.30	0.00124

**TABLA 3.11 Parámetros de impedancia obtenidos mediante un ajuste de los datos experimentales (cermets 1600°C Mullita/Ag) con un circuito eléctrico equivalente.**

%Ag	R1 [ $\Omega$ ]	Q1 [S-sec <sup>n</sup> ]	n	R2 [K $\Omega$ -cm <sup>2</sup> ]	Q2 (S-sec <sup>n</sup> )	n	R3 [K $\Omega$ -cm <sup>2</sup> ]	Chi-squared
0%Ag	26.48	1.827e-8	0.89	5.91	4.391e-5	0.65	36.52	0.00116
1%Ag	198.5	1.465e-10	0.92	34.04	5.536e-5	0.76	103.2	0.00935
3%	174.5	5.486e-10	0.96	6.99	2.124e-5	0.60	59.05	0.00103
5%	-	1.68e-10	0.99	45.47	2.132e-5	0.59	57.52	0.00980
20%	256	8.22e-9	0.96	10.25	7.852e-5	0.64	17.08	0.0881

Los gráficos de las Figuras 3.24 y 3.25 muestran un ejemplo de la simulación de los datos EIS experimentales, la calidad de los ajustes se considera bueno ya que los datos simulados concuerdan con los datos experimentales. Por lo tanto, los circuitos eléctricos que se presentan pueden simular perfectamente los procesos observados en los cermets, dichos procesos son transferencia de carga combinado con un proceso de difusión. En las Tablas 3.10 y 3.11 se reportan los valores de los parámetros de impedancia para cada contenido de plata.

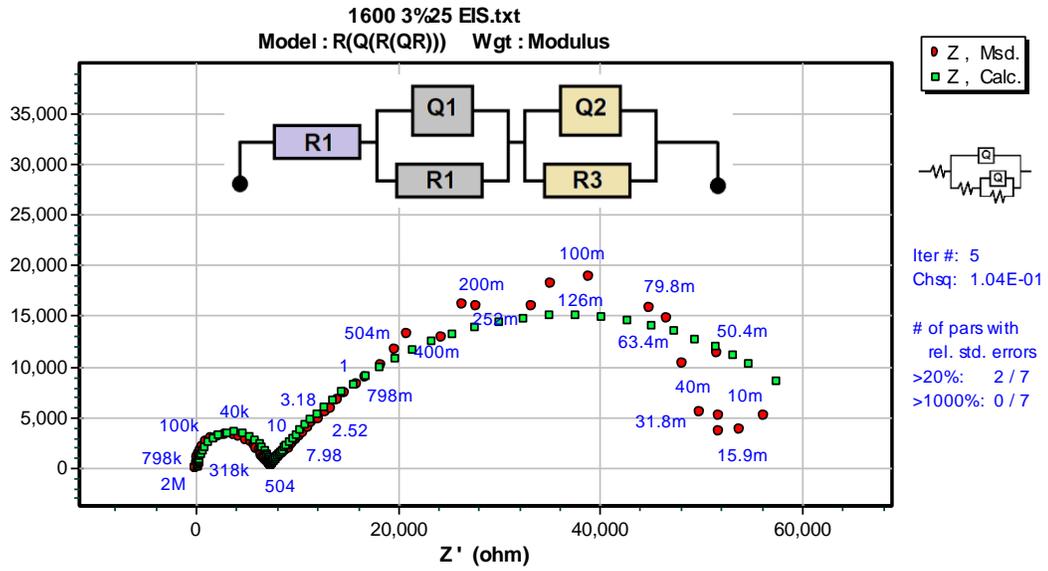


Figura 3.24. Simulación de los datos EIS para el sistema 1600°C 3% Ag.

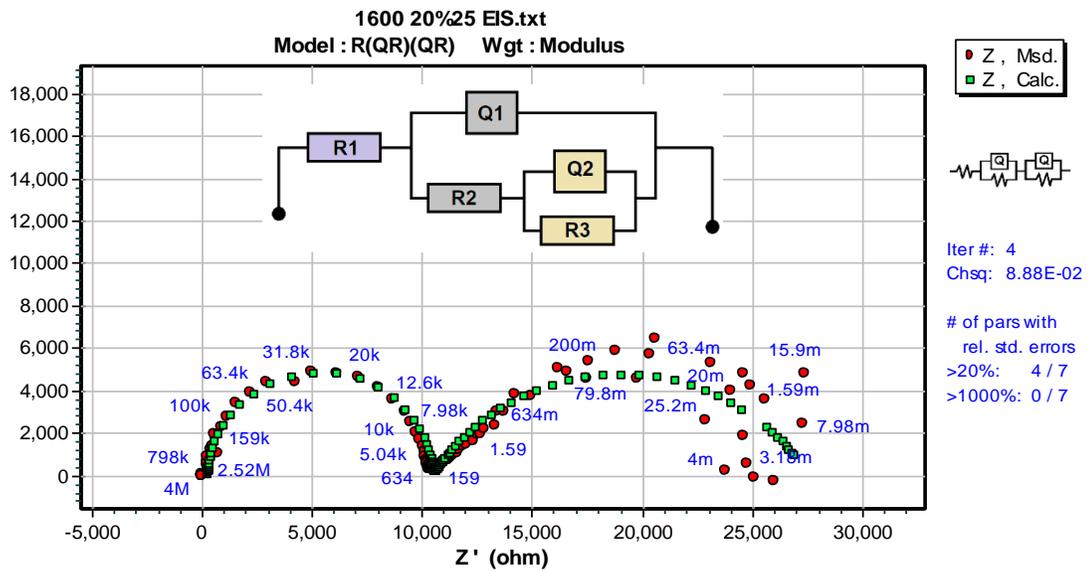


Figura 3.25. Simulación de los datos EIS para el sistema 1600°C 20% Ag.

# CONCLUSIONES

## Capítulo 4

---

### Conclusiones

- ✓ Se estableció la metodología para obtener una buena integración de las nanopartículas de plata y la mullita en la formación de cermets usando la técnica de molienda mecánica de alta energía.
- ✓ Con el incremento del contenido de Ag la densidad aumenta, siendo mayor la densidad en los cermets sinterizados a 1600°C.
- ✓ Por medio de Microscopia Electrónica de Barrido se pudo determinar que los cambios bruscos en la porosidad y densidad se debían a cambios microestructurales de los cermets, así como la homogenización y crecimiento de los granos de Mullita por el efecto combinado de la Ag y temperatura de sinterizado.
- ✓ A través de microscopía confocal láser se pudo determinar la presencia y distribución de las nanopartículas de Ag en los cermets.
- ✓ Por difracción de rayos X se comprobó que no hay transformaciones de fase debido a la incorporación de la plata y la temperatura de sinterizado.
- ✓ No se aprecian los picos de difracción de la plata debido a su tamaño nanométrico, pero si la desaparición del pico de cuarzo debido a su disolución en la matriz por efecto de la incorporación de la plata y la temperatura de sinterizado.
- ✓ Conforme aumenta el contenido de Ag el valor de dureza disminuye, en ambas temperaturas de sinterizado.
- ✓ La tenacidad a la fractura se incrementa conforme el contenido de Ag aumenta a ambas temperaturas de sinterizado, este comportamiento se presenta en dos etapas, a baja y alta concentración de la Ag.

- ✓ Las dos etapas en que se presentan el aumento a la tenacidad a la fractura pueden ser asociados con los cambios de microestructura observados por SEM.
- ✓ La incorporación de plata en la matriz de Mullita reduce la resistencia eléctrica pero un incremento en el tamaño de grano la aumenta.
- ✓ Se determinó la existencia de mecanismos de conducción, uno asociado al grano y frontera de grano (a partir de 300°C) y por parte del electrodo (a partir de 400°C). La concentración de la Ag por arriba del 3% refleja el proceso conductivo del electrodo.
- ✓ Las técnicas electroquímicas de corriente alterna (EIS) y corriente directa (Tafel) nos permitieron determinar el comportamiento electroquímico de los cermets en una solución acuosa que contiene NaCl al 0.9 %.
- ✓ Los diagramas de impedancia demostraron que los cermets Mullita/Ag presenta una alta resistencia eléctrica durante el proceso de inmersión en la solución acuosa en el que muestra una constante de tiempo muy bien definida.
- ✓ La adición de las nanopartículas de Ag en la matriz cerámica de la Mullita presenta una menor magnitud en los diagramas de impedancia, lo cual se asocia a un mecanismo de transferencia de electrones, esto constituye modificación a las propiedades de la doble capa electroquímica.
- ✓ La técnica de impedancia electroquímica es una herramienta novedosa para el estudio de las propiedades de los Cermets.

## Referencias

- Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B.R. and Marshall D.B., "A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements", *J. Am. Ceram.*, vol. 64, no. 9, p. 533-538, 1981.
- A.K. Jonscher, "The Universal Dielectric Response", *Nature*, 267, 673-9 (1997).
- Ávalos, A, Haza, AI, Mateo, D y Morales, P., "Silver Nanoparticles: Applications and Toxic Risks to Human Health and Environment". *Revista Complutense de Ciencias Veterinarias* 2013 7(2):1-23. ISSN: 1988-2688.
- Ashrafi H, Emadi R, Zamani Foroushani R. Synthesis and characterization of mullite–zirconia nanostructured composite by combined mechanical activation and reaction sintering. *Adv Powder Tech* 2015, **26**: 1452–1457.
- ASTM, Designation: C20-00, Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and shapes by Boiling Water, pág. 6-7.
- Basil H. Vassos, Galen W. Ewing, *Electroquímica analítica*, Editorial Limusa Noriega Editores, año 1998, pp. 17-25, 194,281.
- Baudin, C. and Moya, J.S., "Oxidation of Mullite-Zirconia-Alumina-Silicon Carbide Composites". *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(5), 1417-20. 1990.
- Boch P. and Giry J.P., "Preparation of zirconia-mullite ceramics by reaction sintering", *High Technology Ceramics, Materials Science Monographs* 38, Elsevier Edit. 1987.
- Boch P., Chartier T. and Rodrigo, "High purity mullite by reaction sintering", *Mullite and Mullite Matrix Composites, Ceramic Transactions*, Vol. 6, The Am. Ceramic Society, p. 353, 1990.

- Boch Philippe, Niepce Jean-Claude, "Ceramic Materials Processes, Properties and Applications". Editorial ISTE Ltd. Pág. 213-216. 2007.
- Borom, M.P., Bolon, R.B. and Brun, M.K., "Oxidation Mechanism of MoSi<sub>2</sub> Particles in Mullite". *Adv. Ceram. Mat.*, 3(6), 607-11. 1988.
- Borom, M.P., Brun M.K., and Szala, L.E., "Kinetics of Oxidation of Carbide and Silicide Dispersed Phases in Oxide Matrices". *Adv. Ceram. Mat.*, 3(5), 491-97. 1988.
- Bradt R.C., Hasselman D.P.H., Munz D., Sakai M. and Shevchenko V.Y., *Fracture mechanics of ceramics*, vol. 10, *Fracture fundamentals, high temperature deformation, damage, and design*, Plenum Press, New-York and London, 1992.
- Chermant J.L., *Les céramiques thermomécaniques*, Presses du CNRS, 1989.
- C. Barry Carter, M.Grant Norton. "Ceramic Materials Science and Engineering". Ed. Springer. 2007. ISBN: 0387462708.
- Cheng, D, Yang, J y Zhao Y. 2004. Antibacterial materials of silver nanoparticles application in medical appliances and appliances for daily use. *Chin. Med. Equip. J.* 4: 26-32.
- Cohen, MS, Stern, JM, Vanni, AJ, Kelley, RS, Baumgart, E, Field, D, Libertino, JA y Summerhayes IC. 2007. In vitro analysis of a nanocrystalline silver-coated surgical mesh. *Surg. Infect.* 8: 397-403.
- Courtright, E.L. "Engineering Limitations of Ceramic Composites for High Performance and High Temperature Applications", pp. 21-32 en Proc. 1993 Conf. on Processing, Fabrication and Applications of Advanced Composites, Long Beach, CA, 9-11 Aug 1993, Upadhy, K. (ed.), ASM, OH.

## Referencias

---

- David J. Duval, Subhash H. Risbud, James F. Shackelford, "Ceramic and glass Materials: Structure, Properties and Processing". Shackelford, J.; Doremus, R. H. (Eds). 2008, XII, 202., Hardcover. ISBN: 978-0-387-73361-6.
- David W. Richerson, "Modern Ceramic Engineering, Properties, Procesing, and Use in Desig". Segunda Edición. 1992.
- D.R. Askeland, "Ciencia e Ingeniería de los Materiales". 3ra. Edición Thomson International Thomson. España. Pág. 288-291, págs. 366-375. 1998.
- E. Bedolla y J. Lemus, "Caracterización del compuesto de matriz metálica AZ91E/AIN fabricado por infiltración espontánea", Ciencia Nicolaita No. 58, abril 2013, pág 39-40.
- Elechiguerra, JL, Burt, J, Morones, JR, Camacho-Bragado, A, Gao, X, Lara, HH y Yacaman MJ. 2005. Interaction of silver nanoparticles with HIV-1. J Nanobiotechnol. 3: 6.
- Epicier T., "Benefits of high-resolution electron microscopy for the structural characterization of mullites", J. Am. Ceram. Soc., 74(10), p.2359-2366, 1991.
- Evans A.G. and Charles E.A., "Fracture toughness determination by indentation", J. Am. Ceram. Soc., vol. 59, no. 7-8, p. 371-372, 1976.
- Ettmayer, P & Lengauer, Walter. (1989). "The Story of Cermets". Powder metallurgy international. 21. 37-38.
- European Poeder Metallurgy Association, "Advances in Hard Materials Production", (Proceedings of the 1996 European Conference, Stockhol, Sweden, May 27-29, 1996), Shrewsbury, UK, 1996.

- F. C. Campbell, "Structural Composite Materials", ASM International. 2010.
- Fontana, M.G., "Corrosion Engineer Board", Tercera Edición, 1986.
- Giry J.P., "Etude du frittage-réaction alumine-zircon: préparation et propriétés des céramiques zircone-mullite", Thesis, University of Limoges, February 1987.
- Herbell, T.P., Hull, D.R. and Garg, A. (1998). "Hot hydrogen exposure degradation of the strength of mullite". J. Am. Ceram. Soc. 81, 910-916.
- Hermes, E.E. and Kerans, R.J., "Degradation of Non-Oxide Reinforcement and Oxide Matrix Composites". In Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 125: Materials Stability and Environmental Degradation, Barkatt, A., Verink, Jr., E.D., Smith, L.R. (eds.), Mat. Res. Soc., Pittsburgh, PA, pp. 73-78. 1988.
- Hernández, M. A., "Técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de la corrosión de una aleación Al-ZnIn en función de la concentración de NaCl", Tesis de maestría en Ingeniería Química Metalúrgica, UNAM, Facultad de Química, 2001.
- Herrera, H.H. (2008). "Protección a la corrosión de materiales compuestos de aluminio (Al/SiC-MMCs)". Tesis de doctorado, IPN-ESIQIE, México.
- H.G. Muller, Zur Natur der Rekristallisationsvorgänge, Z. Phys. 96, 279 (1935).
- H. Schneider J. Schreuer B. Hildmann, "Structure and properties of mullite, Journal of the European Ceramic Society. 28 (2008) pp. 329–344.
- H. Schneider, K. Mackenzie, J. Eur. Ceram. Soc. 21, iii (2001).
- <http://chemistry.huji.ac.il/>, apuntes de la página WEB oficial del Instituto de Química de Jerusalén.

<http://portal.luxresearchin.com/research/document/3735>.

<http://www.bourneresearch.com>

Irvine, J. T. S., Sinclair, D. C. and West, A. R. (1990), *Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy*. *Adv. Mater.*, 2: 132–138. doi:10.1002/adma.19900020304.

Jacobson, N.S., Lee, K.N. and Yoshio, T. (1996). “Corrosion of mullite by molten salts”. *J. Am. Ceram. Soc.* 79, 2161-2167.

J. E. Bauerle, “Study of Solid Electrolytes Polarization by complex Admittance Method”, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 2657-70 (1969).

JIS R 1607:2010 Testing Methods For Fracture Toughness Of Fine Ceramics At Room Temperature Japanese Standards Association.

**Joana Queiroz de Mesquita Guimaraes, (2012).** “Comportamiento de recubrimientos multicapa de Mullita/ZrO<sub>2</sub> diseñados para barreras ambientales en condiciones de vapor de agua y alta temperatura”. (Tesis Doctoral). Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias. Departamento de Química Inorgánica. Madrid, España.

Jones, A.D., “Principles and prevention of corrosión”. Editorial Maxwell Mc Millan, International Edition, 1992.

J. S. Moya, M. Díaz, C. F. Gutiérrez-González, L.A. Diaz, R. Torrecillas and J. F. Bartolomé. Mullite-refractory metal (Mo, Nb) composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28 (2008) 479–491.

J. W. Cahn and R.B. Heady, “Analysis of capillary forces in liquid-phase sintering of jagged particles”, *J. Am. Ceram. Soc.* 5(7), 406-409 (1970).

- Kawasaki A, Watanabe R. Thermal fracture behaviour of metal/ceramic functionally graded materials. *Eng Fract Mech* 2002, **69**: 1713-1728.
- Laugier M.T., "The elastic/plastic indentation of ceramics", *J. Mat. Sci. Lett.*, no. 4, p. 1539-1541, 1985.
- Luthra, K.L. and Park, H.D., "Oxidation of Silicon Carbide-Reinforced Oxide-Matrix Composites at 1375 and 1575° C". *J.Am.Ceram.Soc.*, 73(4), 1014-23. 1990.
- Lux report. 2008. Nanomaterials state of the market: stealth success, broad impact.
- Medina Custodio Oscar. "Análisis del deterioro por corrosión microbológica en acero de bajo carbono". Tesis de Maestría en Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería. Facultad de Ingeniería. 2006.
- Medina, C, Santos-Martínez, MJ, Radomski, A, Corrigan, OI y Radomski MW. 2007. Nanoparticles: pharmacological and toxicological significance. *Br J Pharmacol.* 150: 552558.
- Medina Hernández Patricia, Mejía Silva María Teresa, "Monografía de la Plata (Ag)", Servicio Geológico Mexicano. 2017.
- Mendoza Flores J., Durán Romero R., Genescá Llongueras J., "Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión" Notas. Instituto Mexicano del Petróleo. Facultad de Química, UNAM.
- Miravete, Antonio & Castejón, L. (2002). *Materiales compuestos. Temes de disseny*; Núm.: 20 Edició català-castellà-anglès.
- Morales Güeto Juan, "Tecnología de los Materiales Cerámicos", Albasanz 2005, Ediciones Díaz de Santos, ISBN 978-84-9969-224-1 Madrid España.

## Referencias

---

- Mohammed Malki, Christopher M. Hoo, Martha L. Mecartney, and Harmut Schneider, "Electrical Conductivity of Mullite Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 97[6] 1923-1930 (2014).
- Moya J S, Lopez-Esteban S, Pecharromás C. The challenge of ceramic/metal microcomposites and nanocomposites. *Prog Mat Sci* 2007, 52:1017–1090.
- Niihara K., Morena R., Hasselman D.P.H., "Evaluation of  $K_{ic}$  of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios", *J. Mat. Sci. Lett.*, no. 1, p. 13-16, 1982.
- P. Kiehl, "Les chamottes de mullitesynthetiquefritée", *Silicat. Ind.*, 1962, p.345.
- R. Alonso Roberto, "Corrosion", <http://www.bluewaterboats.com.ar>
- Rahaman M.N., "Ceramic Processing and Sintering". Segunda Edición. 2003.
- Richerson David W., "The magic of Ceramics". Segunda Edición. Editorial Wiley. 2012.
- R. Li, Q. Zhen, M. Drache, A. Rubbens, C. Estournes, and R.N. le Vannier, "Synthesis and ion Conductivity of  $(Bi_2O_3)_{0.75}(Dy_2O_3)_{0.25}$  Ceramics With Grain Sizes From the Nano to the Micro Scale", *Solid State Ionics*, 198, 6-15 (2011).
- Rocha Rangel Enrique. "Introducción a los materiales cerámicos". Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco. División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Departamento de Materiales. Coordinación de Extensión Universitaria. Sección de Producción y Distribución Editoriales. 2005.
- Rodrigo P.D.D. and Boch P., "High purity mullite ceramics by reaction sintering", *Int. J. High Technology Ceramics*, 1, p. 3-30, 1985.

## Referencias

---

- Ronald A. McCauley, "Corrosion of Ceramic Materials". Tercera Edición. CRC Press. 2013.
- R. Pflieger, M. Malki, Y. Guari, J. Larionova, and A. Grandjean, "Electrical Conductivity of RuO<sub>2</sub>-Borosilicate Glasses: Effect of the Synthesis Route," J. Am. Ceram. Soc., 92, 1560–6 (2009).
- Savage, N, Thomas, TA y Duncan JS. 2007. Nanotechnology applications and implications research supported by the US Environmental Protection Agency STAR grants program. J. Environ Monit. 9: 1046-1054.
- Schneider S.J., Davis J.R., Davidson G.M., Lampman S.R., Woods M.S., Zorc T.B., "Ceramics and glasses", Engineered MAterials Handbook, vol. 4, ASM International, USA, 1991.
- Schneider Hatmut, Komarneni Sridhar, "Mullite". Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. ISBN-13: 978-3-527-30974-0. ISBN-10: 3-527-30974-8. 2005.
- Shackelford James F. "Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros". 6<sup>a</sup> Edición. Ed. Pearson Prentice Hall. 2007.
- S. Kar, B. Bagchi, B. Kundu, S. Bhandary, R. Basu, P.nandy, S. Das (2014). "Synthesis and characterization of Cu/Ag nanoparticle loaded mullite nanocomposite system: A potential candidate for antimicrobial and therapeutic applications". Biochimica et Biophysica Acta 1840, 3264-3276.
- S. Ohmann, P. Fielitz, L. Dörrer, G. Borchardt, T. M. Gesing, R. X. Fischer, C. H. Rüscher, J. C. Buhl, K. D. Becker, and H. Schneider, "Electrical conductivity of mullite-type Bi<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ceramics in air", Solid State Ionics, 211, 46-50 (2012).
- Somiya, S. and Hirata, Y. "Mullite powder technology and applications in Japan". Amer. Ceram. Soc. Bull. 70, 1624-1632. 1991.

## Referencias

---

- Stupenengo Franco, "Materiales y Materias Primas", Materiales Compuestos, Capítulo 10, Guía Didáctica, "Colección Encuentro Inet". Ministerio de Educación. Instituto Nacional de Educación Tecnológica. Saavedra 789. C1229ACE. Ciudad Autónoma de Buenos Aires. República Argentina. 2011.
- "Syntetischer Sintermullit; Eigenschaften und Anwendung", Ver. Dtsch. Keram. Gesell., 40, 1963, p. 332.
- Takei, T., Hayashi, S., Yasumari, A. and Okada, K. (1998). "Preparation of mesoporous mullite fibers by selective leaching method". Proc. Fabr. Adv. Mater. VI 1, 901-906.
- "Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión", editor Juan Genesca Llongueras, México, D. F.: UNAM, Programa Universitario de Materiales, 2002.
- T.H. Courtney, "Microstructural evolution during liquid phase sintering: I and II", Met. Trans. A (8A), 679-689 (1977).
- Tian, J. and Shobu, K., "Improvement in the Oxidation Resistance of Oxide-Matrix Silicon Carbide-Particulate Composites by Mullite Infiltration". J. Am. Ceram. Soc., 86(10), 1806-8. 2003.
- T. Miyoshi, Trans. Jap. Soc. Mech. Eng, Series A, 51A (1985) 2489 – 2497.
- W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics". Segunda Edición. Ed. John Wiley and Sons. 1976.
- Wu, X., Holmes, J.W. and Hilmas, G.E. "Environmental Properties of Ceramic Matrix Composites", pp. 431-71 en Handbook on Continuous Fiber-Reinforced Ceramic Matrix Composites, 1995, Lehman, R.L., El-Rahalby, S.K. and

## Referencias

---

- Wachtman Jr. J.B. (eds.), CIAC Purdue Univ., West Lafayette, IN, Am. Ceram. Soc., Westerville, OH.
- Z. S. Macedo, C. R. Ferrari, and A. C. Hernandez, "Impedance Spectroscopy of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Ceramic Produced by Self-Propagating High-Temperature Synthesis Technique", J. Eur. Ceram. Soc., 24, 2567-74 (2004).

## Anexos

### *Anexo 1. Técnica de extrapolación de Tafel*

Cuando se desplaza de un estado de equilibrio a un sistema electroquímico aplicándole una polarización, se obtiene una corriente externa resultante, que es la suma algebraica de las correspondientes corrientes parciales de cada reacción:

$$j = j_a + j_c = j_{corr} \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F \eta_a}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-1(1-\alpha)n F \eta_c}{RT}\right) \right] \quad (\text{a.1})$$

La ecuación a.1 es conocida de Butler – Volmer, que describe la cinética de un proceso controlado únicamente por la transferencia de carga y es válida para un amplio rango de potenciales. Existen soluciones aproximadas y simplificadas, que pueden ser obtenidas sobre un rango restringido de potencial, de las que se derivan las ecuaciones para una aproximación de alto campo (extrapolación de Tafel) y bajo campo (Resistencia a la polarización).

Para valores absolutos de potenciales negativos o positivos, que llegan a ser mayores que 50 mV, el segundo o primer de la ecuación, llegan ser despreciables para potenciales negativos o positivos respectivamente, obteniéndose relaciones exponenciales simples entre la corriente y el sobrepotencial, este resultado teórico es gracias a los descubrimientos experimentales del fisicoquímico alemán Julios Tafel (1905) y la gráfica correspondiente de sobrepotencial vs log(i) son conocidas como rectas de Tafel [<http://chemistry.huji.ac.il/>].

La ecuación general que caracteriza las rectas catódica y anódica de Tafel, están descritas por sus correspondientes ecuaciones de Tafel:

$$\eta_a = \beta_a \log\left(\frac{i}{i_{corr}}\right) \quad ; \quad \eta_c = \beta_c \log\left(\frac{i}{i_{corr}}\right) \quad (\text{a.2})$$

Donde:

$\beta_a$ ,  $\beta_c$  se les denomina constante anódica y catódica de Tafel respectivamente.

*Anexo 2. Deducción de la ecuación de Tafel*

Para una aproximación de alto campo, las polarizaciones son lo suficientemente grandes de tal forma que:

$$\eta \geq \frac{RT}{\alpha nF} \quad \text{o} \quad -\eta \geq \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (\text{a.3})$$

Estas condiciones simplifican la ecuación de Butler – Volmer, en dos ecuaciones correspondientes a las semirreacciones anódica y catódica del proceso global. Aplicando la función logaritmo a la parte anódica de la ecuación a.1:

$$\log(j_a) = \log \left[ j_{corr} \exp \left( \frac{\alpha nF \eta_a}{RT} \right) \right] = \log(j_{corr}) + \frac{1}{2.303} \left( \frac{\alpha nF \eta_a}{RT} \right)$$

Despejando  $\eta_a$ :

$$\eta_a = \beta_a \log \left( \frac{i}{i_{corr}} \right) = a_a + b_a \log(j_a) \quad (\text{a.4})$$

Donde:

$$b_a = \frac{2.3 RT}{\alpha nF} \quad \beta_a = 2.3 \cdot b_a \quad a_a = - \left( \frac{2.3 RT}{\alpha nF} \right) \log(j_o) = -b_a \cdot \log(j_o)$$

De la misma manera, para una polarización catódica se obtiene:

$$\eta_c = \beta_c \log \left( \frac{i}{i_{corr}} \right) = a_c + b_c \log(j_c) \quad (\text{a.5})$$

Donde:

$$b_c = - \frac{2.3 RT}{(\alpha-1)nF} \quad \beta_c = 2.3 \cdot b_c \quad a_c = \left( \frac{2.3 RT}{(\alpha-1)nF} \right) \log(j_o) - b_c \log(j_o)$$

Donde  $b_a$ ,  $b_c$  se les denomina *pendiente anódica y catódica de Tafel* respectivamente, teniendo dimensiones de potencial sobre década de corriente ([V [dec i]<sup>-1</sup>]).



Con respecto a las curvas de polarización, éstas pueden obtenerse en condiciones galvanostáticas o potencioestáticas, polarizando al electrodo hasta sobrepotenciales  $\eta \gg RT / F$ , [Hernández, M. A., 2001]. Para un buen desarrollo experimental de esta técnica se recomienda consultar las normas ASTM G3, ASTM G5, ASTM G59 y ASTM G102 [Técnicas, 2002].

Las ventajas de usar extrapolación de Tafel es que pueden ser usadas en pruebas de laboratorio y en el campo, con una fácil interpretación de los datos obtenidos. Provee una medida instantánea de la corriente de corrosión y por consiguiente de la velocidad de corrosión, las constantes de Tafel obtenidas pueden utilizarse conjuntamente con los datos de la polarización lineal (ver siguiente sección). La principal desventaja de esta técnica es que desplaza a la interfase de sus condiciones naturales, con la posibilidad de que no sea restablecido el estado estacionario inicial o que tarde mucho tiempo en alcanzarlo, por lo que la medida de  $i_{\text{corr}}$  es dependiente de un potencial de corrosión estable. En los electrolitos en los que ocurren más de dos reacciones catódicas simultáneas, o hay una polarización por concentración, no se presenta una región tafeliana. Las grandes polarizaciones pueden cambiar las condiciones electroquímicas en la superficie del metal y provocar corrosión. Para sistemas como los aceros inoxidable en aguas de mar, en el que el potencial de corrosión medido fluctúa con el tiempo, la polarización de Tafel es inapropiada. Experimentalmente puede ocurrir que la extrapolación de las rectas no se intercepte en el mismo valor de  $i_{\text{corr}}$  por lo que el valor de  $i_{\text{corr}}$  queda sujeto a interpretación, por lo general se toma el valor más grande de las corrientes interceptadas. Se debe tener la habilidad para identificar las zonas tafelianas de la curva de polarización obtenidas.