

RESUMEN / ABSTRACT

Es posible recurrir a la pulvimetalurgia, llamada también metalurgia de polvos, y al proceso sol-gel para obtener materiales compuestos de matriz de aluminio. Este método comienza con la compactación de polvo de aluminio, luego las probetas compactadas se sumergen en una solución coloidal de zirconio. Aprovechando la porosidad, la solución coloidal gela a lo largo de los poros interconectados, y durante la sinterización de las piezas, el gel cristaliza en forma de zirconia monoclinica y tetragonal. El material cerámico introducido actúa como reforzante, y mejora la resistencia al desgaste del material. La presencia de la zirconia en las probetas, depende de las condiciones de la inmersión y presenta un gradiente de concentración que disminuye en dirección al centro de las probetas.

It is possible to produce composites by using powder metallurgy and the method called "sol-gel" to obtain composites with aluminum matrix. This method begins compacting aluminum powder, which is then immersed into a colloidal solution of zirconium. By taking advantage of the porosity, the colloidal solution gels along the interconnecting porous, and during the sintering of the pieces, the gel crystallizes in the form of monoclinic and tetragonal zirconia. The introduction of ceramic is like a stiffener and improves the resistance to the wear. The presence of zirconia in the material depends on the conditions of the immersion, and presents a concentration gradient that diminishes in the direction of the center of the piece.

Recibido: 26 de Mayo de 2001

Aceptado: 23 de Agosto de 2001

* Universidad de Guanajuato, Noria alta s/n, Guanajuato Gto., y Estudiante de postgrado de la Universidad Autónoma de Querétaro. Querétaro, Qro.

** Universidad Nacional Autónoma de México. Campus Juriquilla. FATA. Querétaro Qro. y Estudiante de postgrado de la Universidad Autónoma de Querétaro. Querétaro, Qro.

*** Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n, Guanajuato Gto.

**** Universidad Nacional Autónoma de México. Campus Juriquilla. FATA. Querétaro, Qro.

Modificación de Probetas de Aluminio Mediante Inmersión en Soles de Zirconio

R. Fuentes*, E. Rubio**, A. Herrera***, E. Ramos***, S. Jiménez**** y V. M. Castaño****

INTRODUCCIÓN

En este trabajo se han combinado la pulvimetalurgia y el proceso sol-gel para fabricar un compuesto aluminio-zirconia.

Un compuesto o material compuesto combina sinérgicamente las propiedades de los precursores.

En los compósitos, una buena adhesión entre la matriz y el reforzante implica que se formen uniones atómicas o moleculares uniformes a lo largo de la interfase. La resistencia de la unión puede variar, desde los enlaces débiles tipo Van der Waals, hasta los enlaces covalentes.

Los compósitos tienen procesos de fabricación ex-situ e in-situ (Aikin, 1997), si la fase reforzante se sintetiza fuera o dentro de la matriz, respectivamente.

La pulvimetalurgia, la fundición, la infiltración de preformas bajo presión (squeeze-casting) son algunos de los procesos, más importantes, de fabricación de materiales compuestos de matriz metálica (CMM). La pulvimetalurgia (Molera, 1977) permite fabricar partes metálicas de alta precisión y tiene básicamente dos etapas: la compactación y el sinterizado. La compactación tiene por objeto dar forma y consistencia a la masa de polvo para su manipulación. El sinterizado consiste en calentar la masa de polvo a temperatura inferior a su punto de fusión durante el tiempo suficiente para que las partículas se suelden y el componente resultante adquiera resistencia mecánica.

El proceso sol-gel (Brinker y Scherer, 1990) consiste en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos, obtenidos por medio de una reacción química, que inicia a partir de una solución homogénea llamada SOL. El sol es una *solución coloidal* donde la fase dispersa es tan pequeña (1-1000 nm) que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones son fuerzas de

PALABRAS CLAVE: zirconia, sol-gel, aluminio, polvos, compuesto, adsorción, soles.

KEYWORDS: zirconia, sol-gel, aluminium, powders, composites, adsorption, sols.

corto alcance, tales como la atracción de Van der Waals o las cargas superficiales. El método sol-gel tiene tres etapas: 1.-Formación de sol, 2.- Formación del gel, y 3.- Secado del gel.

El polvo de aluminio es compactado y sumergido en la solución coloidal.

Entre los estudios recientes que involucran tanto al aluminio como a la zirconia están:

Compósitos de matriz de aluminio conteniendo partículas nanocristalinas de mullita y zirconia han sido fabricadas con la técnica de presión en caliente. Las partículas reforzantes tienen diámetros entre 20-30 nm, y son obtenidas por la ruta sol-gel. El compósito presenta un aumento en la dureza Vickers con respecto al aluminio puro, (Pradhan, S.K. *et al.* 1994).

El trabajo de Shee, y colabs., (1998), reporta un refuerzo discontinuo similar al del trabajo anteriormente mencionado. Efectúa un análisis de la tensión termal, la cual, aumenta al elevar la temperatura del proceso. Menciona también un aumento en la densidad de dislocaciones, con lo cual mejora la dureza y las características mecánicas de los compuestos.

En el trabajo de Jiménez, y colabs. (1999, 2000) se describe la síntesis de Carbonato Amoniatado de zirconio, en esta solución coloidal son inmersas las probetas de polvo de aluminio compactado para fabricar el compósito Al-zirconia. En el trabajo de García, S. (1999) se utiliza un gel de hidróxido de zirconio para efectuar la inmersión. Este gel es obtenido al agregar hidróxido de amonio al oxiclورو de zirconio cuya síntesis reportan Devia y Sykes (1981).

Ninguno de los dos trabajos es suficientemente explícito sobre las condiciones de inmersión. Sin embargo, en ambos casos se reportan magníficos resultados de propiedades tribológicas de los compósitos. Los resultados de resistencia al desgaste de los compósitos presentados en los trabajos que combinan la pulvimetalurgia y la técnica sol-gel, despertaron

nuestro interés por profundizar en el estudio de este método de fabricación.

MÉTODO EXPERIMENTAL

Compactación de probetas de aluminio.

Las probetas de aluminio utilizadas como matrices, se fabricaron con polvo fino de aluminio con un tamaño menor de 100 micras. El polvo fue compactado en una prensa hidráulica automática T-40 Graseby, obteniéndose piezas cilíndricas de 2 cm de diámetro, 1.3 cm de altura en promedio y cuya masa compacta es suficientemente fuerte para resistir manejos ordinarios.

Preparación de soles de zirconio.

De las diferentes síntesis de soles de zirconio, se escogió la de carbonato amoniado de zirconio (Jiménez, *et al.* 1999 y 2000) por las ventajas siguientes: La solución es más estable a temperatura ambiente, en comparación con la síntesis a partir de alcóxido, y por otro lado, el medio base es menos agresivo que el del oxiclورو.

Inmersión de las matrices de aluminio en los soles de zirconio.

Las probetas de polvo de aluminio compactadas fueron inmersas, esto es, se sumergieron en la solución coloidal de $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$. Los resultados de infiltración se ajustan a la clasificación de isothermas de adsorción en el sistema líquido-sólido (Jirgensons y Straumanis, 1962). Los soles de zirconio se adsorben gracias a que su tamaño es nanométrico (3.5 nm), y reforzarán al aluminio dándole una mejor resistencia al desgaste (Jiménez, *et al.* 2000).

Sinterización

Terminada la inmersión de las probetas de aluminio en el sol, se dejó gelar la solución coloidal dentro de las probetas y finalmente las piezas fueron sinterizadas con el siguiente ciclo

térmico: un calentamiento a 200°C durante hora y a 610 °C durante 3 horas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir del método sol-gel se pueden obtener fases cristalinas de la zirconia a temperaturas bajas, esto es importante, porque la sinterización del aluminio debe ser abajo de su temperatura de fusión (660°C). El gel amorfo obtenido a partir de la solución coloidal de zirconio, experimentó transformaciones de fases con el tratamiento térmico. Se realizaron difractogramas de DRX, para muestras tratadas a 300, 450, 600 y 800°C durante 1 hora, en un difractor Phillips Mod. 1130/96 (generador), utilizando radiación Cu K α , en el intervalo angular de 2 θ , de 2° a 80°, en las condiciones normales de operación: 30kV y 20 mA.

La figura 1 muestra los difractogramas obtenidos, en los que puede observarse el desarrollo de las fases cristalinas de zirconia con el aumento de la temperatura. A 300°C se observa el predominio de un material amorfo, a 450°C empieza a cristalizar y formarse la fase tetragonal. La coexistencia de las fases de zirconia monoclinica y tetragonal se observan tanto a 600°C como a 800°C. En condiciones normales, la fase tetragonal de la zirconia se presenta a 1170°C, y con el método sol-gel a 450°C.

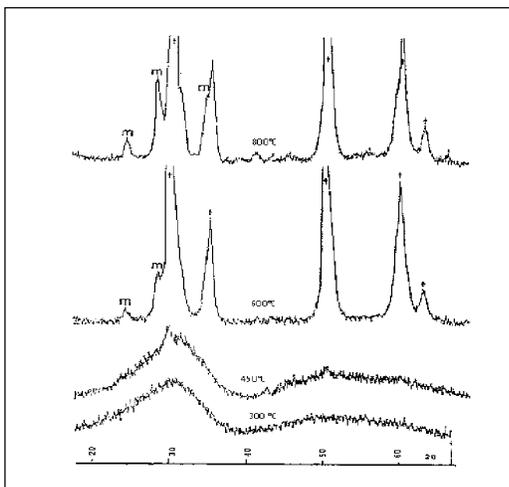


Figura 1. Difractogramas de Rx que muestran las fases desarrolladas, a partir de la solución coloidal, durante el tratamiento térmico de una hora a diferentes temperaturas.

Las probetas de polvo de aluminio se compactaron y se sumergieron en el sol de zirconio con diferentes condiciones de inmersión, a continuación se presentan los resultados.

La figura 2 muestra la respuesta a la inmersión en los soles, de diferentes probetas de determinado tamaño, compactadas a 98 kN. En esta prueba se utilizaron los siguientes tamaños de partícula de aluminio: malla +150, +250, +325, +400, -400, y la mezcla comercial grado R, que incluye ese rango de tamaños. En esta figura se observa que la probeta con el tamaño de partícula menor tiene mayor adsorción.

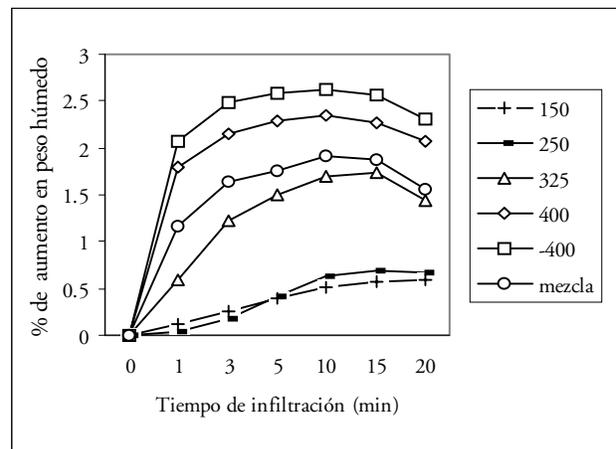


Figura 2. Infiltración en probetas con diferente tamaño de partícula de aluminio.

La figura 3 presenta la respuesta a la inmersión de probetas compactadas a diferentes presiones. El polvo utilizado fue la mezcla de grado R. Se observa mayor adsorción a menores presiones.

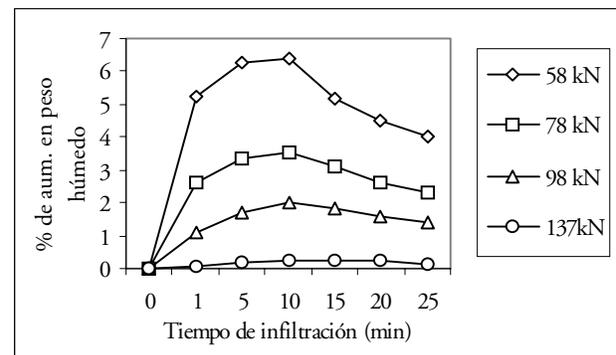


Figura 3. Infiltración en probetas compactadas a diferentes presiones.

La figura 4 es la respuesta a la infiltración con diferentes tiempos de prensado; las probetas de polvo de aluminio fueron hechas con mezcla grado R y compactadas a 59 KN durante 30, 60, y 90 segundos. En esta gráfica puede notarse una leve diferencia en la adsorción.

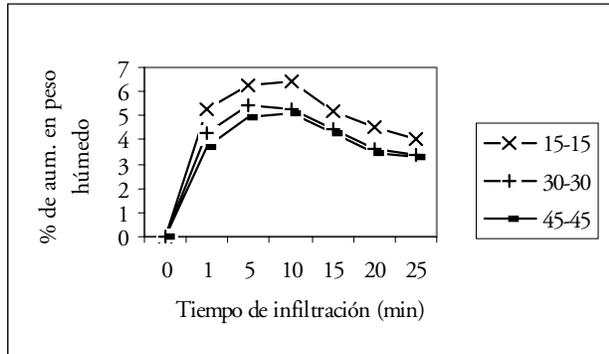


Figura 4. Infiltración en probetas compactadas a la misma presión pero con diferentes tiempos.

La figura 5 presenta el resultado de sumergir probetas (mezcla grado R) compactadas a 98 KN en diferentes diluciones de la solución coloidal (sol) en agua, las relaciones de dilución fueron: 1:3, 3:1, 1:1 con viscosidades 2.34, 4.1 y 2.88 cp, respectivamente. Se observa que la adsorción disminuye cuando la dilución aumenta, esto es, cuando disminuye la viscosidad.

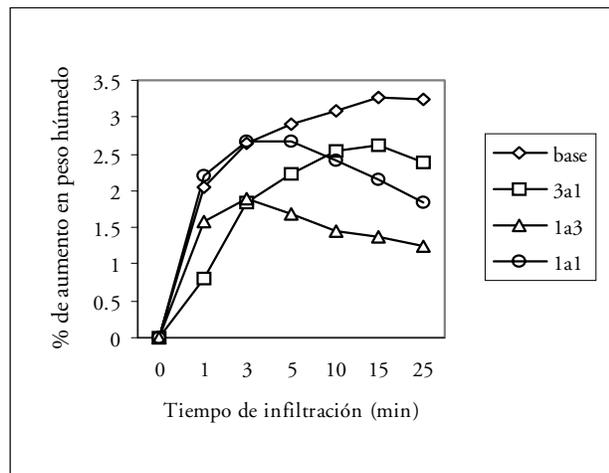


Figura 5. Infiltración de probetas a diferentes diluciones de solución coloidal: agua.

En la figura 6, se muestra la respuesta a la inmersión si se disminuye la altura de las probetas.

En este caso, se usó doble prensado. Se aplicó presión de 98 KN, por 15 segundos, pero en

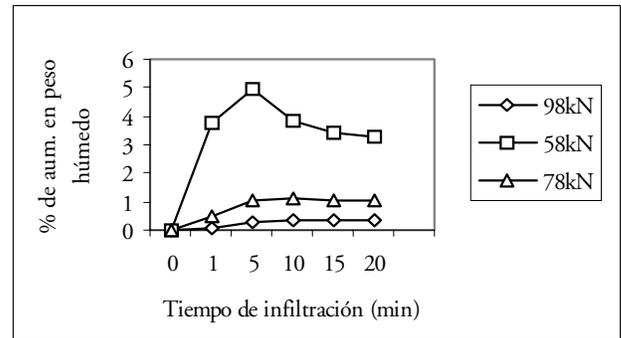


Figura 6. Infiltración de probetas compactadas en dos direcciones.

lugar de girar la probeta 180° horizontalmente, como anteriormente se hacía, se giró 180° en sentido vertical, es decir, se volteó la pieza, y entonces se volvió a aplicar la carga por 15 segundos nuevamente. Al disminuir la altura, el terminado superficial de las piezas mejoró y la adsorción disminuyó.

En otro análisis sobre la altura, se disminuyó la cantidad de polvo en un 40%, esto permitió mejoría en el terminado superficial.

La figura 7 muestra una menor adsorción con la probeta de menor altura.

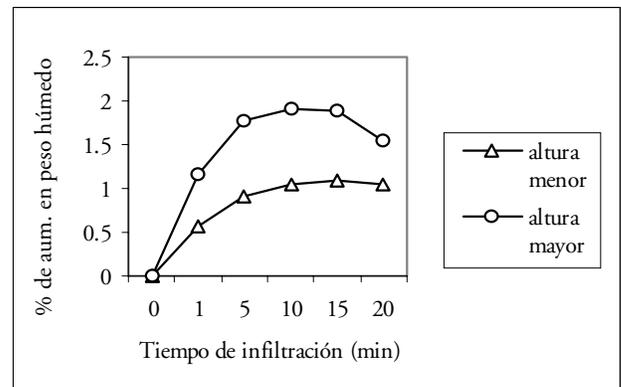


Figura 7. Infiltración de probetas a la misma presión pero con distinta altura.

En la figura 8 se ve la respuesta a la viscosidad, se utilizaron probetas de menor altura. La compactación fue a 78 KN con polvo de aluminio (mezcla grado R) y las inmersiones fueron en soles envejecidos con temperatura cuyas viscosidades fueron 4.5, 7.46 y 10.1 cp. Se observa una buena adsorción en el rango de 4.5 a 7.4; cabe mencionar que a mayor viscosidad es más lenta la adsorción, sin embargo, con el tiempo se alcanza el mismo peso en la infiltración.

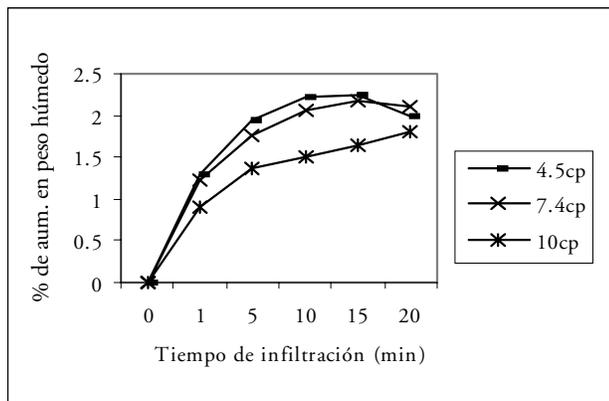


Figura 8. Infiltración de probetas con soluciones coloidales que varían su viscosidad.

En la figura 9 se presenta una comparación del peso seco y el peso en húmedo para una misma probeta. Para esta prueba en que se efectuaron reinersiones, las probetas de aluminio (mezcla grado R) se compactaron a 59 kN. La primera inmersión fue de 10 minutos y las siguientes de 1hr. 30 min. cada inmersión fue seguida de un secado en estufa a 85°C.

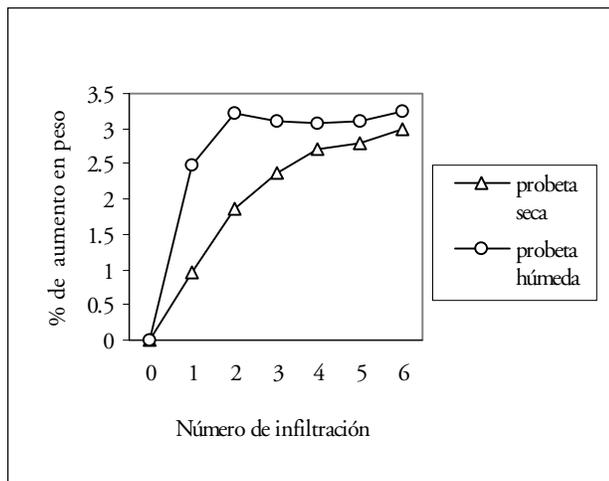


Figura 9. Comparación de peso seco y húmedo durante la infiltración de una probeta.

En esta figura se puede observar que el aumento de peso húmedo es muy uniforme. El aumento de peso seco en la primera infiltración o inmersión es muy pequeño comparado con el peso húmedo. Sin embargo, el peso seco poco a poco aumenta hasta volverse también uniforme y casi alcanza el peso húmedo de la probeta. Después de varias infiltraciones, tanto el peso seco como el húmedo casi se igualan y tienden a mantenerse prácticamente constantes. Además, el peso en seco en comparación con el peso en

húmedo que se conseguía con una sola inmersión es más que duplicado en la cuarta reinfiltración.

En la figura 10 se observan también resultados de reinersiones seguidas de secado en estufa a 85°C. En esta prueba se utilizó polvo de aluminio (mezcla grado R) compactado a dos diferentes presiones. Puede observarse que las probetas compactadas a menor presión adsorben mayor cantidad de material reforzante.

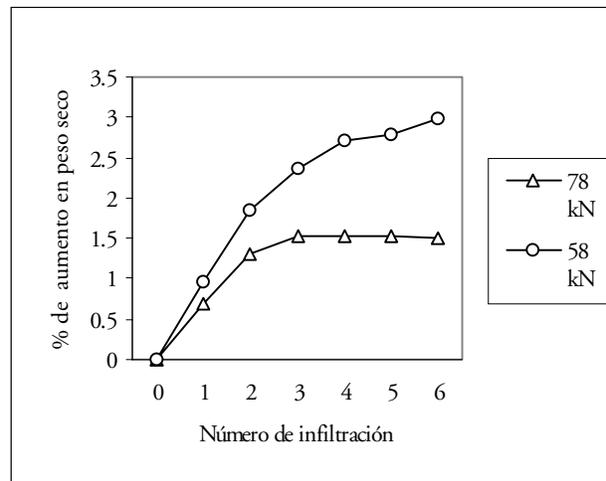


Figura 10. Comparación en la reinfiltración de probetas compactadas a diferente presión.

Terminada la inmersión o infiltración, las probetas fueron sinterizadas con un ciclo térmico de una hora a 200°C y tres horas a 610°C.

Las probetas sinterizadas fueron fracturadas para observar la manera en la cual se introdujo el gel.

Se tomaron micrografías del compuesto en un microscopio electrónico de barrido jeol JSM-35C. En estas micrografías se observa cómo y en qué cantidad se adsorbe la zirconia.

La figura 11 es una micrografía de SEM de una probeta de compuesto fabricada bajo las mejores condiciones de inmersión. En esta figura se observa que la zirconia ocupa los poros en la probeta. Sin embargo, existe un gradiente en la concentración de la zirconia presente en la probeta, el cual, disminuye hacia al centro de las probetas. Se estimó que la infiltración observada alcanza una profundidad de aproximadamente dos milímetros.

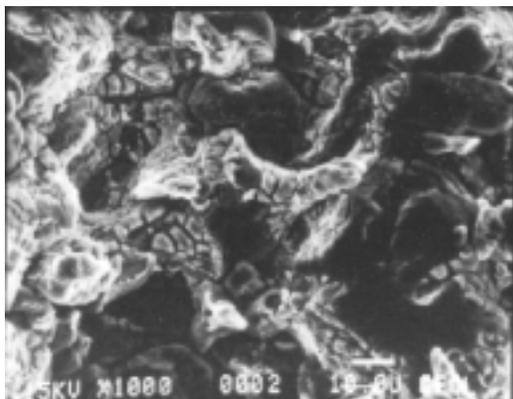


Figura 11. Micrografía de SEM de probeta reinfiltrada con las mejores condiciones de adsorción.

CONCLUSIONES

Con los resultados obtenidos durante la inmersión, es posible obtener las mejores condiciones para la infiltración bajo las siguientes recomendaciones:

Puede utilizarse la mezcla comercial grado R de polvo de aluminio.

Dado que a presiones bajas hay mayor infiltración, será conveniente usar 59 o quizá a 78 KN durante la compactación.

Es recomendable una altura pequeña con un tiempo de prensado entre 30 y 40 segundos en total. Para la inmersión puede utilizarse la solución con una viscosidad de 4.5 a 7 cp.

Se sugiere reinfiltrar las probetas hasta donde el peso tienda a un valor constante.

Podemos afirmar que la infiltración en las probetas toma un gradiente de concentración que disminuye de la superficie al centro de las mismas. Esto es interesante, ya que esta especie de capa protectora puede ser de gran utilidad para la propiedad de resistencia al desgaste.

AGRADECIMIENTOS:

Los análisis de DRX y las micrografías de SEM fueron realizadas en el Instituto de Geología de la UNAM, por la M.C. Ma Angélica del

C. Arias Herreras, y la M.C. Margarita Reyes Salas respectivamente. Las mediciones de viscosidad se hicieron en el Depto. de FATA, Instituto de Física de la UNAM por la M.C. Rosa María Lima.

REFERENCIAS

- Aikin, R. M. Jr. (1997). The mechanical properties of in-situ composites. *JOM* (Agosto), 35-39.
- Brinker, C. J., Scherer, G. W. (1990). *Sol-Gel Science*. New York, Academic Press.
- Devia, H., Geoffrey, A. (1981). Aqueous solution chemistry of zirconium(IV). 1. Kinetic studies on Hydrogen ion and general acid (HX) induced dissociations of the tetrameric ion $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$. *Inorganic Chemistry* 20(3), 910-913.
- García, S. (1999). *Incorporación de ZrO₂ como refuerzo en compósitos base aluminio*. Tesis de maestría, Facultad de Química, UNAM, México.
- Jiménez, S., Lima, R., and Castaño, V. M. (1999). Synthesis of an aluminium-zirconia composite through powder metallurgy and sol-gel. *Advanced Composites Letters* 8(4) 163-166.
- Jiménez, S., Rodríguez, R., Lima, R., Fuentes, R., Herrera, A., and Castaño, V. M. (2000). Tribological improvement of aluminium infiltrated with zirconia nanoparticles. *Materials Research Innovations*, 4(1) 42-44.
- Jirgensons, B., Straumanis, M.E. (1962). *Compendio de Química Coloidal*. México D.F., Cía. Editorial Continental S.A.
- Molera, P. (1977). *Introducción a la Pulvimetalurgia*. Ediciones Bellaterra S.A.
- Pradhan, S. K., Datta, A., Chatterjee, A., De, M., Chakravorty, D. (1994). Synthesis of aluminium matrix composites containing nano-crystalline oxide phases. *Bulletin Material Science*. (India) 17 (6), 849-853.
- Shee, S. K., Pradhan, S. K. and De, M. (1998). Effect of thermal stress on the microstructures of aluminium metal matrix composites. *Materials Chemistry and Physics* 52, 228-234.