



TESIS DOCTORAL

**NUEVAS ESTRATEGIAS MICROESTRUCTURALES PARA
LA MEJORA DE LA RESISTENCIA AL DESGASTE DE
CERÁMICOS AVANZADOS DE SiC**

ESTHER CIUDAD HIDALGO

**Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de los
Materiales**

Conformidad de los directores:

Fdo. Óscar Borrero López

Fdo. Ángel Luis Ortiz Seco

2014

Índice de contenidos

Índice de Figuras	I
Índice de Tablas.....	XI
Introduction	1
Capítulo 1. Antecedentes	5
1.1. Introducción a la tribología.....	6
1.1.1. Fricción.....	7
1.1.2. Lubricación	11
1.1.3. Desgaste.....	12
1.2. Caracterización experimental del desgaste de materiales	15
1.2.1. Ensayos estandarizados	15
1.2.1.1. Pin-on-disk (ASTM G99-05).....	15
1.2.1.2. Ball-on-flat (ASTM G133-05).....	17
1.2.1.3. Block-on-ring (ASTM G77-05).....	19
1.2.2. Ensayos no estandarizados	20
1.3. Modos básicos de desgaste	22
1.3.1. Desgaste corrosivo.....	22
1.3.2. Desgaste abrasivo	24
1.3.3. Desgaste adhesivo.....	28
1.3.4. Desgaste erosivo	30
1.3.5. Desgaste por frotación o “fretting”	31
1.4. Desgaste en materiales cerámicos policristalinos	31
1.5. Antecedentes en SiC.....	39
1.5.1. Efecto de la microestructura en la resistencia al desgaste de cerámicos de SiC.....	40
1.5.1.1. Efecto del tamaño de grano.....	40
1.5.1.2. Efecto del contenido de fase intergranular	44
1.5.1.3. Efecto de la composición química de la fase intergranular.....	48
1.5.1.4. Efecto del factor de aspecto de los grano de SiC	49

1.5.2. Efecto del tribosistema en la resistencia al desgaste de cerámicos de SiC	53
1.5.2.1. Lubricación externa mediante líquidos.....	53
1.5.2.2. Efecto de la carga aplicada	59
1.5.2.3. Efecto de la velocidad de deslizamiento	63
1.5.2.4. Efecto de la temperatura	65
1.5.2.5. Mapas de desgaste	70
1.6. Referencias	75
Capítulo 2. Material y método experimental.....	81
2.1. Fabricación de los materiales	82
2.1.1. Preparación de las mezclas de polvos	82
2.1.2. Sinterización	84
2.1.2.1. Sinterización con fase líquida sin presión.....	85
2.1.2.2. Sinterización por descarga eléctrica pulsada.....	88
2.1.2.3. Tratamientos de recocido.....	90
2.2. Preparación de las muestras	91
2.3. Caracterización microestructural de los materiales.....	92
2.3.1. Microscopía electrónica de barrido.....	92
2.3.2. Microscopía electrónica de transmisión	94
2.1.1. Difracción de rayos X.....	95
2.4. Caracterización mecánica de los materiales	95
2.4.1. Ensayos de indentación Vickers	96
2.4.2. Ensayos de indentación Hertz	97
2.4.3. Ensayos de desgaste por deslizamiento lubricado	99
2.5. Referencias	100
Capítulo 3. Resultados y discusión	103
3.1. Efecto de la composición química de la fase intergranular.....	104
3.1.1. Microestructura	104
3.1.2. Propiedades mecánicas.....	106
3.1.3. Análisis.....	111
3.2. Efecto del precursor de la fase intergranular.....	114
3.2.1. Microestructura	115
3.2.2. Propiedades mecánicas.....	117

3.2.3. Análisis.....	122
<i>3.3. Efecto del recocido en materiales nanoestructurados fabricados por SPS</i>	<i>124</i>
3.3.1. Microestructura	125
3.3.2. Propiedades mecánicas.....	132
3.3.3. Análisis.....	134
<i>3.4. Efectos microestructurales bajo lubricación con combustible diesel.</i>	<i>136</i>
3.4.1. Microestructura	136
3.4.2. Propiedades mecánicas.....	138
3.4.3. Análisis.....	147
<i>3.5. Referencias</i>	<i>151</i>
Conclusions	155

Índice de figuras

<i>Figura 1.1. Estimación del ahorro económico por efectos tribológicos en millones de libras (valores de 1965). Informe del Ministerio Británico de Educación y Ciencia, 1966 [1].</i>	6
<i>Figura 1.2. Modelo desarrollado por Tabor para explicar la deformación plástica de las asperezas [8].</i>	9
<i>Figura 1.3. Valores del coeficiente de fricción para varios materiales. Elaboración propia a partir de [3].</i>	10
<i>Figura 1.4. Geometría empleada en la definición de fuerza viscosa. Elaboración propia a partir de [9, 10].</i>	11
<i>Figura 1.5. Gráficas de Stribeck-Gumbel o McKee-Petroff. Elaboración propia a partir de [11, 12].</i>	12
<i>Figura 1.6. Mapa de Ashby que representa la velocidad de desgaste específica frente a la presión de contacto para un rango amplio de materiales. Los datos están referidos a deslizamiento sin lubricación frente a una superficie de acero. Elaboración propia a partir de [17].</i>	14
<i>Figura 1.7. Esquema de la geometría del ensayo pin-on-disk: d es el indente (pin), D el disco, P la carga aplicada sobre el indente, R la distancia del centro del indente al centro del disco y W la velocidad de rotación del disco [18].</i>	16
<i>Figura 1.8. Esquema de la geometría ball-on-flat. Elaboración propia a partir de [19].</i>	18
<i>Figura 1.9. Situaciones posibles al finalizar el ensayo en función de la resistencia al desgaste de la bola y el disco. Elaboración propia a partir de [19].</i>	18
<i>Figura 1.10. Esquema de la geometría block-on-ring. Elaboración propia a partir de [20].</i>	19
<i>Figura 1.11. Esquema del desgaste sufrido por el bloque. Elaboración propia a partir de [20].</i>	20
<i>Figura 1.12. Esquema de la geometría ball-on-three disks.</i>	21
<i>Figura 1.13. Ángulos de contacto en la geometría ball-on-three disks.</i>	22
<i>Figura 1.14. Posibles procesos durante la corrosión de un material sometido a deslizamiento: (a) formación de una película delgada de óxido duradera, (b) formación de una película de óxido gruesa de fácil eliminación, (c) eliminación y</i>	

<i>recrecimiento de capa de óxido y (d) formación de fisuras por oxidación y debilitamiento de las fronteras de grano. Elaboración propia a partir de [27].</i>	23
<i>Figura 1.15. Representación esquemática del proceso de formación de partículas de desgaste en el modo de desgaste abrasivo. Elaboración propia a partir de [16].</i>	24
<i>Figura 1.16. Representación gráfica del desgaste abrasivo frente a $H^{5/8}K_{IC}^{1/2}$. Elaboración propia a partir de [28].</i>	25
<i>Figura 1.17. Desgaste abrasivo en un material dúctil, dominado por la deformación plástica y arranque de viruta [16].</i>	26
<i>Figura 1.18. Desgaste abrasivo de un material dúctil por un abrasivo cónico [16].</i>	26
<i>Figura 1.19. Efecto de la dureza en la resistencia al desgaste en metales puros. Elaboración propia a partir de [30].</i>	27
<i>Figura 1.20. Tres tipos de respuesta en función de la profundidad de penetración del abrasivo. Elaboración propia a partir de [3].</i>	28
<i>Figura 1.21. Representación esquemática del proceso de transferencia observado en el modo de desgaste adhesivo [16].</i>	28
<i>Figura 1.22. Colapso de una burbuja de vapor, tal y como ocurre en la cavitación. Elaboración propia a partir de [3].</i>	30
<i>Figura 1.23. Evolución del diámetro de huella de desgaste con el tiempo de deslizamiento.</i>	32
<i>Figura 1.24. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alúmina (a) no sometida a contacto deslizante y (b) sometida a contacto deslizante [22].</i>	32
<i>Figura 1.25. Imagen de microscopía electrónica de barrido de un material cerámico policristalino de SiC durante el régimen de desgaste severo [35].</i>	33
<i>Figura 1.26. Diámetro de la huella de desgaste frente al tiempo de deslizamiento para materiales de Al_2O_3 monofásicos con tamaños de grano de 20, 8 y 4 μm. Elaboración propia a partir de [22].</i>	34
<i>Figura 1.27. Relación entre Sc y κ para varios materiales cerámicos [38].</i>	37
<i>Figura 1.28. Esquema del dispositivo experimental de esfera en contacto con un plano inclinado. Elaboración propia a partir de [39].</i>	37
<i>Figura 1.29. (a) Esquema del contacto deslizante y componentes de la tensión que actúa sobre un elemento diferencial; (b) distribución de tensiones σ_x normalizadas con la presión Hertziana a $y=0$ y $z=0$ con distintos valores de coeficiente de fricción; (c) distribución de tensiones σ_x normalizadas con la</i>	

<i>presión Hertziana en función de la distancia normalizada x/a con diferentes valores de z/a; (d) distribución tridimensional de tensiones σ_x normalizadas con la presión Hertziana en función de las distancias normalizadas x/a e y/a en la superficie ($z/a=0$) [39].</i>	38
<i>Figura 1.30. Comparación entre el volumen desgastado calculado mediante la ecuación 1.32 y medido experimentalmente en un material de Si_3N_4 desgastado en seco [39].</i>	40
<i>Figura 1.31. Velocidad de erosión de los tres cerámicos de SiC a distintos ángulos de impacto [44].</i>	41
<i>Figura 1.32. Velocidad de desgaste y coeficiente de fricción frente a velocidad de deslizamiento ($P=5$ MPa) -(a) y (b)- y carga aplicada ($V=7$ m/s) -(c) y (d)- para 1) SIAL-20, 2) SiAL-50, 3) SIAL-80, 4) SIAL-Z. SIAL-x son compuestos de SiC-Al_2O_3, con x el % en peso de Al_2O_3 y SIAL-Z es el compuesto SiC-$34Al_2O_3$-$16ZrO_2$ [46].</i>	42
<i>Figura 1.33. Diámetro de huella de desgaste en función del tiempo de deslizamiento para cerámicos de SiC sinterizados con un 3.6% en volumen fase líquida con tamaños de grano diferentes: $2 \mu m$ (SiC-3.6 YAG-7) y $0.8 \mu m$ (SiC-3.6YAG-2) [47].</i>	43
<i>Figura 1.34. Diámetro de huella de desgaste en función del tiempo de deslizamiento para cerámicos de SiC sinterizados con un 7.3% en volumen de fase líquida con tamaños de grano $0.5 \mu m$ (SiC-1) y $0.7 \mu m$ (SiC-2) [48].</i>	44
<i>Figura 1.35. Etapas del modelo desarrollado por Guo et al. (a) Etapa de pulido y (b) etapa de disolución de $CaCl_2$ y generación de porosidad superficial [49].</i>	45
<i>Figura 1.36. Evolución del coeficiente de fricción con el contenido de $CaCl_2$ en materiales de SiC sinterizados con $CaCl_2$, Y_2O_3 y Al_2O_3 [49].</i>	45
<i>Figura 1.37. Evolución de la dureza y resistencia a la flexión con el contenido de $CaCl_2$ en materiales de SiC sinterizados con $CaCl_2$, Y_2O_3 y Al_2O_3 [49].</i>	46
<i>Figura 1.38. Diámetro de la huella de desgaste frente al tiempo de deslizamiento en cerámicos de SiC sinterizados con 3.6% (SiC-3.6YAG-2), 7.3% (SiC-7.3YAG-2) y 23.2% (SiC-23.2YAG-2) en volumen de fase líquida de YAG [48].</i>	47
<i>Figura 1.39. Diámetro de la huella de desgaste frente al tiempo de deslizamiento en materiales de SiC sinterizados con un 7.3% en volumen fase líquida de YAG en atmósferas de Argón (SiC-Ar) y Nitrógeno (SiC-N_2) [51].</i>	49

<i>Figura 1.40. (a) Valores medios de los coeficientes de fricción y (b) velocidad de desgaste específica de los materiales de Si_3N_4 y los compuestos $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$.....</i>	49
<i>Figura 1.41. Microestructuras representativas de las superficies pulidas de los cerámicos (a) $\text{SiC}+3\%\text{AlN-Y}_2\text{O}_3$ (b)$\text{SiC}+3\%\text{AlN-Sc}_2\text{O}_3$ [50].....</i>	50
<i>Figura 1.42. Diámetro de la huella de desgaste frente al tiempo de deslizamiento en cerámicos de SiC sinterizados con fase líquida de YAG con microestructura de granos equiaxiados y de granos alargados [53].....</i>	51
<i>Figura 1.43. Velocidad de desgaste en función de la temperatura para materiales de SiC-Si con tamaño de grano grueso (SiC-Si/C), con tamaño de grano fino (SiC-Si/F) y con microestructura duplex (SiC-Si/M)[54].....</i>	52
<i>Figura 1.44. Esquema de los mecanismos de desgaste a temperatura elevada en materiales de (a) SiC-Si/C (b) SiC-Si/F y (c) SiC-Si/M [54].</i>	53
<i>Figura 1.45. Variación del coeficiente de fricción con el número de ciclos de deslizamiento para (a) Si_3N_4 sinterizado con Al_2O_3 y Y_2O_3 y (b) SiC sinterizado con B, C y Al en lubricación acuosa, en función de la rugosidad inicial (R_{RMS}) [55].....</i>	54
<i>Figura 1.46. Coeficiente de fricción de SiC y Si_3N_4 frente a distancia de deslizamiento y tiempos de inducción en ambos materiales [24].</i>	55
<i>Figura 1.47. Evolución del coeficiente de fricción en cerámicos de SiC bajo condiciones (a) una única parada y (b) paradas y arranques sucesivos [58].....</i>	56
<i>Figura 1.48. (a) Evolución de la velocidad de desgaste con la humedad relativa en el sistema (•) SiC/SiC (b) evolución del coeficiente de fricción con la distancia de deslizamiento en el sistema SiC/SiC para distintos valores de humedad relativa: (•) 20%, (■) 50% y (•) 90% [59].....</i>	57
<i>Figura 1.49. (a) Pistón y cilindro de SiC y (b) evolución de los coeficientes de fricción con el número de ciclos para el par SiC/SiC y Al_2O_3/acero [62].</i>	58
<i>Figura 1.50. Representaciones gráficas de (a) coeficiente de fricción y (b) velocidad de desgaste en función de la carga aplicada en materiales de SiC con aditivos de $\text{AlN-Sc}_2\text{O}_3$ (3% en peso: SCSc3 y 10% en peso: SCSc10) y $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3$ (3% en peso: SCY3) [50].....</i>	59
<i>Figura 1.51. Velocidad de desgaste específica de cerámicos de Si-SiC con respecto a la carga normal aplicada a una velocidad de deslizamiento de $1.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ [63].....</i>	60
<i>Figura 1.52. Coeficiente de fricción en cerámicos de Si-SiC frente a la carga central a $2.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y $4.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$[63].</i>	61

<i>Figura 1.53. (a) Diámetro de la huella de desgaste frente al tiempo de deslizamiento para tribosistemas con distintas cargas centrales en cerámicos de SiC y (b) coeficiente de fricción como función del tiempo de deslizamiento con una carga aplicada de 280 N. Las discontinuidades corresponden con las interrupciones en los ensayos de desgaste para medir el diámetro de huella y la flecha señala el aumento momentáneo en el coeficiente de fricción, indicativo de la transición [64].</i>	62
<i>Figura 1.54. (a) Coeficiente de fricción del material Silit Sk 308 y (b) velocidad de desgaste específica de los materiales Silit Sk 308 y Silit Sk 5311 en función de la velocidad de deslizamiento a temperatura ambiente (22 °C) [65].</i>	63
<i>Figura 1.55. Velocidad de desgaste específica de cerámicos de Si-SiC con respecto a la velocidad de deslizamiento a 20 N. Los puntos sin rellenar corresponden al régimen de oxidación con formación de tribocapa de SiO₂ y los puntos rellenos a los regímenes de oxidación con formación de tribocapa de SiO y fatiga [63].</i>	64
<i>Figura 1.56. Coeficiente de fricción en cerámicos de Si-SiC frente a la velocidad de deslizamiento a 10 y 80 N. Los puntos sin rellenar corresponden al régimen de oxidación con formación de tribocapa de SiO₂ y los puntos rellenos a los regímenes de oxidación con formación de tribocapa de SiO y fatiga [63].</i>	65
<i>Figura 1.57. Representación gráfica del coeficiente de fricción en función de la temperatura a distintas cargas aplicadas en materiales de SiC sinterizados en estado sólido [66].</i>	66
<i>Figura 1.58. Representación gráfica de la velocidad de desgaste específica en función de la temperatura a distintas cargas aplicadas en materiales de SiC sinterizados en estado sólido [66].</i>	67
<i>Figura 1.59. (a) Velocidad de desgaste específica y (b) coeficiente de fricción como función de la temperatura en materiales de Si-SiC [54].</i>	69
<i>Figura 1.60. (a) Coeficiente de fricción del material Silit Sk308 y (b) Velocidad de desgaste específica de los materiales Silit Sk308 y Silit Sk5311 en función de la velocidad de deslizamiento y la temperatura [65].</i>	69
<i>Figura 1.61. Mapas de desgaste y fricción para Al₂O₃ (izquierda) y Si-SiC (derecha) [63].</i>	70
<i>Figura 1.62. Mapas de desgaste para el SiC en aire seco, aceite de parafina y agua [23].</i>	72

<i>Figura 1.63. Diagramas de transiciones del SiC bajo: (a) desgaste en seco, (b) desgaste en aceite de parafina, y (c) desgaste en agua [16, 23].</i>	73
<i>Figura 2.1. Molino de rodillos empleado para la homogeneización de las mezclas de polvos.</i>	84
<i>Figura 2.2 (a) Recipiente de teflón y placa calefactora empleados para la eliminación del etanol de las mezclas de polvos, y (b) estufa calefactora empleada para el secado de las mezclas de polvos.</i>	84
<i>Figura 2.3 (a) Equipo de compactación uniaxial, y (b) equipo de compactación isostática utilizados para la preparación de pastillas a partir de los polvos.</i>	85
<i>Figura 2.4. (a) Crisol cilíndrico de grafito con cierre de rosca y, (b) disposición de los polvos empaquetadores (SiC y Al₂O₃) y de la muestra verde en el interior del crisol de grafito.</i>	86
<i>Figura 2.5. Horno de grafito de alta temperatura y atmósfera controlada utilizado para las sinterizaciones sin presión.</i>	86
<i>Figura 2.6. Ciclos de sinterización seguidos para α-SiC-3.6Y-Al-2 y α-SiC-23.2Y-Al-2 ($x=2h$), α-SiC-3.6-Y-Al-5 ($x=5h$), β-SiC-23.2Y-Al-7 ($x=7h$) y α-SiC-10La-Al-1, α-SiC-10Nd-Al-1 y α-SiC-10Yb-Al-1 ($x=1h$).</i>	87
<i>Figura 2.7. (a) Equipo de SPS utilizado en la fabricación de las muestras cerámicas y (b) detalle del interior de la cámara durante la sinterización.</i>	88
<i>Figura 2.8. Representación esquemática de la colocación de cada uno de los elementos en la cámara del equipo, y dimensiones de los mismos.</i>	89
<i>Figura 2.9. Ciclos de sinterización mediante SPS empleados en la densificación de los materiales β-nSiC-10YAG, β-nSiC-30YAG y β-nSiC-30YAP.</i>	90
<i>Figura 2.10. (a) Equipo utilizado para el corte de las piezas y (b) para el pulido de las mismas.</i>	91
<i>Figura 2.11. Marcador de Plasma utilizado para revelar las microestructuras.</i>	92
<i>Figura 2.12. Esquema de preparación de la muestra para las observaciones en los microscopios electrónicos de barrido.</i>	93
<i>Figura 2.13. (a) Microscopio electrónico de barrido (SEM) empleado para la caracterización microestructural de los materiales con tamaño de grano submicrométrico o micrométrico y (b) microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) empleado en la caracterización microestructural de los materiales con tamaño de grano ultrafino y nanométrico.</i>	93

<i>Figura 2.14. Microscopio electrónico de transmisión empleado en el análisis microestructural de los materiales nanométricos.</i>	94
<i>Figura 2.15. Difractómetro de rayos X empleado para la recogida experimental de los difractogramas de rayos X de las muestras cerámicas.</i>	95
<i>Figura 2.16. (a) Durómetro empleado en los ensayos de indentación Vickers, y (b) geometría superficial de la impronta residual en ensayos Vickers.</i>	96
<i>Figura 2.17. Microscopio óptico utilizado para capturar imágenes de las improntas residuales generadas mediante los ensayos de indentación Vickers, Hertz y de desgaste por deslizamiento lubricado.</i>	97
<i>Figura 2.18. Máquina de ensayos universal empleada para obtener la curva tensión-deformación de indentación Hertz.</i>	98
<i>Figura 2.19. (a) Tribómetro empleado en los ensayos de desgaste, y (b) geometría del contacto.</i>	99
<i>Figura 3.1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las microestructuras de los materiales fabricados (a) α-SiC-10Yb-Al-1, (b) α-SiC-10Nd-Al-1 y (c) α-SiC-10La-Al-1.</i>	105
<i>Figura 3.2. Curvas de desgaste de los cerámicos α-SiC-10La-Al-1, α-SiC-10Nd-Al-1 y α-SiC-10La-Yb-1. Diámetro de la huella de desgaste en función del tiempo de deslizamiento. Cada punto es la media de las tres muestras ensayadas; las barras de error representan la dispersión de los datos. Las líneas sólidas son ajustes de la función $A+B \cdot \log t$ a los datos experimentales, y sus discontinuidades indican la transición desde desgaste moderado a desgaste severo.</i>	107
<i>Figura 3.3. Micrografías ópticas del daño por desgaste de los materiales (a) α-SiC-10Yb-Al-1, (b) α-SiC-10Nd-Al-1 y (c) α-SiC-10La-Al-1 tras un tiempo de deslizamiento de 1000 min.</i>	108
<i>Figura 3.4. Micrografías del daño por desgaste obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido para los materiales (a) α-SiC-10Yb-Al-1, (b) α-SiC-10Nd-Al-1 y (c) α-SiC-10La-Al-1 tras un tiempo de deslizamiento de 1000 min.</i>	109
<i>Figura 3.5. Curvas tensión-deformación de indentación Hertz para los materiales α-SiC-10Yb-Al-1, α-SiC-10Nd-Al-1 y α-SiC-10La-Al-1. Los puntos son datos experimentales y las líneas sólidas sirven como guía. Las barras de error son más pequeñas que el tamaño de los puntos.</i>	112

<i>Figura 3.6. Micrografías de SEM correspondientes a las microestructuras de los materiales (a) β-nSiC-30YAP y (b) β-nSiC-30YAG.</i>	115
<i>Figura 3.7. Espectros de difracción de rayos X de los materiales β-nSiC-30YAG y β-nSiC-30YAP.</i>	116
<i>Figura 3.8. Micrografía de SEM de la superficie de fractura de (a) β-nSiC-30YAG y (b) β-nSiC-30YAP.</i>	118
<i>Figura 3.9. Curvas de desgaste de los materiales β-nSiC-30YAG y β-nSiC-30YAP. Las transiciones desde desgaste moderado a desgaste severo son suaves y están representadas por las líneas punteadas. Las líneas sólidas son ajustes a los datos experimentales llevados a cabo para obtener el tiempo de transición y las velocidades de desgaste.</i>	119
<i>Figura 3.10. Imágenes de microscopía óptica de las huellas de desgaste en el régimen moderado (con un tiempo de deslizamiento de 2 minutos) para (a) β-nSiC-30YAG y (b) β-nSiC-30YAP.</i>	120
<i>Figura 3.11. Imágenes de microscopía óptica de las huellas de desgaste en el régimen severo (con un tiempo de deslizamiento de 500 minutos) para (a) β-nSiC-30YAG y (b) β-nSiC-30YAP.</i>	121
<i>Figura 3.12. Micrografías de SEM del daño generado dentro de las huellas de desgaste con un tiempo de deslizamiento de 500 minutos para (a) β-nSiC-30YAG y (b) β-nSiC-30YAP.</i>	122
<i>Figura 3.13. Micrografía de SEM de la superficie de fractura de β-nSiC-10YAG.</i>	125
<i>Figura 3.14. Micrografía de SEM de la superficie de fractura de β-nSiC-10YAG-r.</i>	126
<i>Figura 3.15. Espectros de difracción de rayos X de los nanocerámicos β-nSiC-10YAG y β-nSiC-10YAG-r.</i>	126
<i>Figura 3.16. Micrografía de TEM de campo claro del nanocerámico de SiC denominado β-nSiC-10YAG.</i>	127
<i>Figura 3.17. (a) Imagen de TEM de campo claro de alta resolución del cerámico β-nSiC-10YAG. Los recuadros amarillos indican las áreas donde se hizo el análisis de la transformada rápida de Fourier. Las flechas señalan a faltas de apilamiento. (b) y (c) muestran los resultados del análisis de la transformada de Fourier de las zonas 1 y 2 respectivamente. La orientación de las partículas está cerca del eje de</i>	

zona $B=[001]$. Los máximos centrales están en los anillos blancos. Aparecen máximos adicionales debidos a las faltas de apilamiento denotados por flechas.....	127
Figura 3.18. (a) Imagen de TEM de alta resolución de campo claro del cerámico β -nSiC-10YAG. El recuadro amarillo indica el área donde se hizo el análisis de la transformada de Fourier que se muestra en (b) y (c) presenta el patrón teórico esperado para el YAG.	128
Figura 3.19. Micrografía de TEM de campo claro del nanocerámico de SiC denominado β -nSiC-10YAG-r.....	129
Figura 3.20. Imagen de TEM de campo oscuro anular de alto ángulo del cerámico β -nSiC-10YAG-r. Las zonas brillantes en las fronteras de grano corresponden a la fase de YAG.....	129
Figura 3.21. (a) Imagen de TEM de campo claro sin apertura de objetivo y (b) imagen de TEM de alta resolución del cerámico β -nSiC-10YAG-r.....	130
Figura 3.22. Micrografía de TEM de campo claro que muestra la microestructura del nanocerámico de SiC denominado β -nSiC-10YAG-r2.	130
Figura 3.23. Imagen de TEM de campo claro de β -nSiC-10YAG-r2.	131
Figura 3.24. Imagen de TEM de campo oscuro anular de alto ángulo de β -nSiC-10YAG-r2.....	131
Figura 3.25. Curvas de desgaste de los materiales β -nSiC-10YAG y β -nSiC-10YAG-r. Las líneas sólidas son ajustes a los datos experimentales llevados a cabo para obtener el tiempo de transición y velocidades de desgaste.	132
Figura 3.26. Micrografías de SEM del daño dentro de las huellas de desgaste al final de los ensayos de desgaste por deslizamiento en los nanocerámicos de SiC (a) β -nSiC-10YAG y (b) β -nSiC-10YAG-r.....	133
Figura 3.27. Micrografías ópticas de las huellas de desgaste por deslizamiento (tiempo de deslizamiento 500 min) en los nanocerámicos de SiC (a) β -nSiC-10YAG y (b) β -nSiC-10YAG-r.	134
Figura 3.28. Microestructura de los cuatro materiales fabricados: (a) α -SiC-3.6Y-Al-2; (b) α -SiC-23.2Y-Al-2; (c) α -SiC-3.6Y-Al-5; y (d) β -SiC-23.2Y-Al-7.....	137
Figura 3.29. Curvas de desgaste del cerámico α -SiC-3.6Y-Al-2 para diferentes cargas centrales aplicadas, a velocidad de 100 rpm. Las líneas sólidas son ajustes de funciones $A+\text{blogt}$ a los datos experimentales en cada régimen de desgaste.	139

<i>Figura 3.30. Curvas de desgaste del cerámico α-SiC-3.6Y-Al-2 para diferentes velocidades de rotación de la bola, a 130 N de carga central. Las líneas sólidas son ajustes de funciones A+Blogt a los datos experimentales en cada régimen de desgaste.....</i>	<i>140</i>
<i>Figura 3.31. Imágenes de microscopía óptica del cerámico α-SiC-3.6Y-Al-2 durante el régimen de desgaste moderado (con un tiempo de deslizamiento de 0.5 minutos) carga central de 130 N y velocidades de deslizamiento de (a) 100 rpm, (b) 50 rpm y (c) 25 rpm.....</i>	<i>141</i>
<i>Figura 3.32. Micrografías del daño generado en α-SiC-3.6Y-Al-2 al final de los ensayos de desgaste (tiempo de deslizamiento de 500 min, carga central de 130 N, velocidad de deslizamiento de 25 rpm) a nivel macroscópico (microscopía óptica, arriba) y microestructural (microscopía electrónica de barrido, abajo).....</i>	<i>142</i>
<i>Figura 3.33. Curvas de desgaste de los cerámicos α-SiC-3.6Y-Al-2 y α-SiC-23.2Y-Al-2. Carga central de 130 N y velocidad de rotación de 25 rpm. Las líneas sólidas son ajustes de funciones A+Blogt a los datos experimentales en cada régimen.....</i>	<i>144</i>
<i>Figura 3.34. Curvas de desgaste de los cerámicos α-SiC-3.6Y-Al-2 y α-SiC-3.6Y-Al-5. Carga central de 130 N y velocidad de rotación de 25 rpm. Las líneas sólidas son ajustes de funciones A+Blogt a los datos experimentales en cada régimen.....</i>	<i>145</i>
<i>Figura 3.35. Curvas de desgaste de los cerámicos α-SiC-23.2Y-Al-2 y β-SiC-23.2Y-Al-7. Carga central de 130 N y velocidad de rotación de 25 rpm. Las líneas sólidas son ajustes de funciones A+Blogt a los datos experimentales en cada régimen.....</i>	<i>146</i>
<i>Figura 3.36. Micrografía de microscopía electrónica de barrido del daño por desgaste en (a) α-SiC-23.2Y-Al-2 y en (b) β-SiC-23.2Y-Al-7.....</i>	<i>147</i>

Índice de tablas

Tabla 1.1. Valores típicos de K en distintos tribosistemas.	13
Tabla 1.2. Regímenes de desgaste en función del volumen desgastado (deslizamiento en seco)[16].	13
Tabla 1.3. Modelos de predicción de desgaste [39].....	36
Tabla 2.1. Nomenclatura y composición de los lotes de polvos.	83
Tabla 2.2. Condiciones de sinterización para los materiales fabricados mediante sinterización sin presión.	87
Tabla 2.3. Condiciones de procesado para los materiales sinterizados mediante SPS.	90
Tabla 3.1. Propiedades mecánicas de los materiales α -SiC-10La-Al-1, α -SiC-10Nd- Al-1, α -SiC-10Yb-Al-1.....	106
Tabla 3.2. Velocidades de desgaste moderado y severo, y tiempos de transición para los cerámicos α -SiC-10La-Al-1, α -SiC-10Nd-Al-1 y α -SiC-10Yb-Al-1.	108
Tabla 3.3. Presión de límite elástico para los cerámicos α -SiC-10La-Al-1, α -SiC- 10Nd-Al-1 y α -SiC-10Yb-Al-1.	112
Tabla 3.4. Tensiones residuales para los cerámicos α -SiC-10La-Al-1, α -SiC-10Nd- Al-1y α -SiC-10Yb-Al-1.	113
Tabla 3.5. Tenacidades y factores de abrasión para los cerámicos α -SiC-10La-Al- 1, α -SiC-10Nd-Al-1 y α -SiC-10Yb-Al-1.....	114
Tabla 3.6. Valores de dureza y tenacidad de los materiales β -nSiC-30YAP y β - nSiC-30YAG.	118
Tabla 3.7. Velocidades de desgaste moderado y severo y tiempos de transición para los cerámicos β -nSiC-30YAP y β -nSiC-30YAG.	120
Tabla 3.8. Valores de dureza y tenacidad de los materiales β -nSiC-10YAG y β - nSiC-10YAG-r.	132
Tabla 3.9. Valores de dureza y tenacidad de los materiales.	138
Tabla 3.10. Velocidades de desgaste moderado y severo de los materiales procesados y tiempos de transición.	144
Tabla 3.11. Valores de l , H_V y q para los materiales fabricados.	148

Introduction

There are multiple engineering applications involving materials in contact in relative movement. Some examples are bearings, mechanical seals, brake disks, valves and engine pistons and cylinders, widely used in sectors such as the car, railway, aerospace and biomedical industries. One undesirable consequence of the friction involved in these kinds of dynamic contacts may be the loss of material by physical separation, that is to say, material wear.

Wear of materials is one of the main causes of performance degradation of machine components in industry and its importance is even greater if we take into account the fact that modern industry working requirements are increasingly demanding: high loads, relative speeds and temperatures, and chemically aggressive environments. The improvements in energetic and economical efficiency demanded by industry require engineering components to be as durable as possible. The term “tribomaterial”, or “tribocomponent”, is used to express those structural materials which, being subjected to severe operating conditions, have high wear resistance (wear coefficients K preferably under $\sim 10^{-5}$, that is, mild wear).

In this context, traditional engineering materials —metallic alloys— are relatively low wear resistant and as a result have a short durability. In particular, metallic bond makes them prone to corrosive and adhesive wear (dry friction coefficients between 0.5 and 1.5), and a moderate hardness to abrasive wear. In fact, in a first approximation Archard’s Law establishes that the worn volume in a material subjected to prolonged sliding against another, harder material is directly proportional to applied load and sliding distance and inversely proportional to its hardness. Furthermore, typically, the hardness of metals quickly degrades with increasing temperature, and many of them have relatively low melting points.

Because of this, for certain applications it has been suggested that the use of tribomaterials based on advanced ceramics and composites, which present a more suitable combination of properties —compared to metallic alloys— for resisting

frictional contacts is more appropriate. In particular, ceramic tribomaterials are typically hard and stiff, resistant to high temperatures and chemically stable, although they have the drawback of being inherently brittle, which in principle makes it difficult to machine complex-shaped components.

Silicon Carbide (SiC) stands out among ceramic tribomaterials due to its excellent mechanical (elastic modulus $\sim 390\text{--}402$ GPa; hardness $\sim 13\text{--}34$ GPa) and thermal properties (melting temperature $\sim 3103^\circ\text{C}$, and thermal conductivity $\sim 3.6\text{--}4.9$ $\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$). In addition, it is possible to produce near net-shaped SiC components (with no need for machining) with relatively complex shapes using the liquid phase sintering technique. The main advantage of liquid phase sintering is that it can be carried out without applying external pressure, and therefore at a relatively low cost, in high-temperature “conventional” furnaces.

The Achilles’ heel of SiC-based tribomaterials is their brittleness. In fact, contacts with sharp asperities may generate cracks, whose interconnection, and/or propagation from volume to surface could in turn give rise to the generation of wear debris. Additionally, the slow propagation of microcracks may result in fatigue failures with prolonged use. In particular, previous studies have demonstrated that over time, polycrystalline ceramics subjected to prolonged sliding contacts undergo an abrupt transition from an initial mild wear regime, controlled by deformation and relatively safe to use, to a subsequent severe wear regime, controlled by fracture (propagation of grain boundary located defects), and which leads to a loss of structural integrity in the material.

Wear behaviour, and especially mild-to-severe wear transition is notably dependent upon materials’ microstructure, as has been revealed by previous studies which are compiled and analysed in detail in chapter 1 of this doctoral thesis. This makes it possible to improve wear properties via microstructural design. Grain size stands out among the microstructural variables that govern the behaviour of triboceramics. In particular, it is well known that reducing grain size in liquid phase sintered SiC ceramics (LPS-SiC) down to submicrometer scale increases wear resistance. On the basis of this, it is expected that subsequent grain size reductions down to ultrafine (250–500 nm) or nanometric (≤ 250 nm) scales will give rise to successive improvements which, if indeed they do take place, would add to the improvement in the rest of the mechanical properties (hardness and fracture strength) that has been observed in nanostructured ceramics. A new generation of triboceramics with superior mechanical properties would allow the range of

technological applications to be broadened.

Unfortunately, the processing of LPS-SiC ceramics with grain sizes below 500 nm presents serious difficulties. Primarily, dense nanostructured materials cannot be achieved using conventional techniques (i.e. pressureless sintering), as the required prolonged sintering times inevitably leads to grain coarsening. Consequently, more expensive and complex advanced techniques must be resorted to, such as Spark Plasma Sintering (SPS), in which the sintering time is drastically reduced. However, microstructural evolution under non-equilibrium conditions in SPS should be expected to differ from conventional liquid phase sintering, with the differences more pronounced in the intergranular (less refractory) phase and in the grain boundaries. It is necessary to consider how these possible differences will affect the sliding wear behaviour of materials.

Finally, it is important to note that most previous studies on sliding-wear of SiC based triboceramics' have been carried out with inert and viscous lubricants (for example, paraffin oil) or low-viscosity reactive lubricants (water). However, in many technological applications the lubricant is not reactive and has low viscosity, as occurs in engine parts subjected to sliding contacts and lubricated by the fuel alone (diesel, for example). It is therefore important to ensure whether the microstructural effects established under viscous lubricants will be the same under lubrication with other fluids.

On the basis of the above, this doctoral thesis aims to contribute to a better knowledge of the microstructure-properties relationship on the sliding-wear resistance of advanced SiC-based triboceramics, with the ultimate objective of extracting processing guidelines for obtaining a new generation of materials with improved properties. To this end, the following specific objectives are set forth:

- To investigate new microstructural effects on the sliding-wear resistance of LPS-SiC triboceramics. Primarily, the effect of intergranular phase chemical composition will be studied.
- To investigate the effect of annealing treatments on the sliding-wear resistance of LPS-SiC nanostructured triboceramics processed by SPS.
- To investigate the effect of the intergranular phase source on the sliding-wear resistance of LPS-SiC nanostructured triboceramics processed by SPS.
- To investigate microstructural effects on the sliding-wear resistance of LPS-SiC triboceramics under diesel fuel lubrication.

Structure of the Doctoral Thesis

This doctoral thesis has been structured in the following way:

In chapter 1 previous studies on wear of SiC are presented and analysed within the framework of tribology. Firstly, necessary concepts are summarized in order to describe the wear of materials on a theoretical level. Secondly, experimental techniques for wear characterization are discussed, and the choice of ball-on-three-disks is justified in this thesis. Lastly, previous studies in wear of SiC are compiled, discussing the effect of microstructural and tribosystem variables.

In chapter 2 applied materials and experimental methods used in the course of this study are described. At the outset, the details of the materials processing are presented (powder preparation and sintering steps). Next, the methodology followed in order to characterize materials' microstructure using microscopy and X-ray diffractometry is explained. Finally, a description of the methodology applied for the mechanical and tribological characterization of the materials fabricated is given.

In chapter 3 the experimental results obtained in this doctoral thesis are presented, analysed and discussed. Firstly, the effect of intergranular phase chemical composition on the sliding wear resistance of pressureless sintered LPS-SiC with secondary phase of $RE_3Al_5O_{12}$ (*RE*: rare earth) is analysed, using three RE^{3+} cations with different cation sizes (Yb^{3+} , Nd^{3+} , La^{3+}). Secondly, the effect of the intergranular phase source on sliding-wear resistance of ultrafine-grained LPS-SiC densified by SPS is studied, using the additives' mixture $3Y_2O_3+5Al_2O_3$ or directly $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) additives as a starting point. Thirdly, the effect of annealing treatments on the sliding-wear resistance of LPS-SiC nanoceramics sintered by SPS with intergranular phase of YAG is analysed. Lastly, the microstructure-properties relationship in particular sliding-wear resistance of pressureless sintered LPS-SiC ceramics with intergranular phase of YAG under diesel fuel lubrication is analysed.

Finally, the main conclusions extracted from this study are presented.

Capítulo 1

Antecedentes

Este capítulo comienza con una breve descripción de los conceptos centrales de la tribología. En particular, se analiza la evolución histórica de tres campos relacionados entre sí como son la fricción, el desgaste y la lubricación. Posteriormente se describen algunos ensayos empleados asiduamente para la caracterización experimental del desgaste, así como los posibles mecanismos por los que puede tener lugar la pérdida de material (o modos de desgaste). Asimismo, se muestran varios modelos de predicción del desgaste, con especial atención a los desarrollados para materiales cerámicos y, entre ellos, el modelo micromecánico que se utilizará para analizar los resultados experimentales obtenidos en esta Tesis Doctoral. Finalmente, se presenta una revisión de la bibliografía existente sobre caracterización tribológica de cerámicos de SiC.

1.1 Introducción a la tribología

La tribología (del griego “tribos”, frotar o deslizar y “logos”, estudio) puede definirse como la disciplina que estudia la fricción, la lubricación y el desgaste de materiales en contacto en movimiento relativo, de acuerdo con el glosario publicado por el Ministerio Británico de Educación y Ciencia en 1966, en el denominado “Informe Jost” [1]. En este informe se aseguraba que se podían ahorrar unos 515 millones de libras, en valores de 1965, al tener en cuenta los fenómenos tribológicos (Figura 1.1). Este informe dio lugar a que países como Alemania, Canadá o China elaborasen el suyo propio, produciéndose así una toma de conciencia sobre la importancia de tener en cuenta la tribología y de sus consecuencias económicas [2].

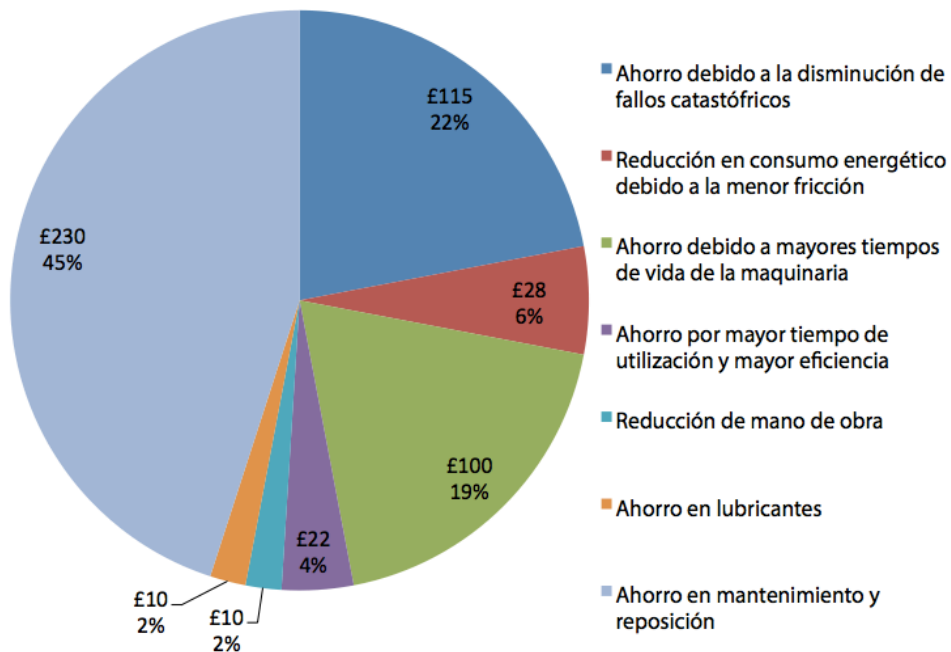


Figura 1.1. Estimación del ahorro económico por efectos tribológicos en millones de libras (valores de 1965). Informe del Ministerio Británico de Educación y Ciencia, 1966 [1].

Se ha señalado que las consecuencias más importantes que tiene el desgaste de los materiales son, entre otras [3]:

- Coste económico debido a pérdidas materiales y energéticas. Se estima que el gasto del desgaste por persona y año oscila entre 25 y 250 \$ en valores de 1966.

- Pérdida de la productividad nacional. Si los materiales producidos por un país son menos resistentes al desgaste que los de otro, se tenderá a la importación de los mismos perdiéndose en consecuencia empleos y ocupando el tiempo de otros trabajadores en la reparación de dichos materiales.
- Efectos en la seguridad nacional. En determinadas condiciones el desgaste de materiales militares puede condicionar la viabilidad de una operación. Cabe destacar como ejemplo el desarrollo de herramientas de corte de alta velocidad que permitieron a los Estados Unidos perfeccionar el mecanizado de cerámicos, lo que contribuyó a su superioridad tecnológica durante la Segunda Guerra Mundial.
- Efectos en la calidad de vida. Por ejemplo, asociados al desgaste de empastes dentales, articulaciones óseas y válvulas cardíacas.
- Causa de accidentes de tráfico por desgaste de ciertas partes del automóvil o descargas eléctricas por la presencia de cables desgastados.

A continuación, se describen más detalladamente los conceptos centrales de la tribología.

1.1.1 Fricción

Cuando un cuerpo sólido desliza con respecto a otro aparece una resistencia al movimiento llamada rozamiento. En un principio el rozamiento se consideró un inconveniente, por lo que todos los esfuerzos se dedicaron a eliminarlo. Sin embargo, muchas veces el rozamiento resulta útil. En particular, por debajo de un límite inferior de rozamiento el movimiento sería imposible, o se necesitarían sistemas de engranajes o ventosas para conseguirlo. Por el contrario, un nivel de rozamiento muy alto impediría el movimiento. Por tanto, el objetivo debe ser reducir el rozamiento hasta niveles en los que no aparezcan (o sean mínimos) los efectos perjudiciales derivados del mismo.

Se define la fuerza de fricción como aquella que se opone al deslizamiento entre dos superficies. Normalmente se describe a través de un coeficiente de fricción (μ) que se suele asumir constante y específico de cada material.

No fue hasta hace unos 500 años cuando Leonardo da Vinci propuso las leyes empíricas que gobernaban el movimiento de un bloque rectangular deslizando sobre una superficie plana. En particular, estableció que la fuerza de fricción era proporcional a la carga normal aplicada sobre el cuerpo. Fue el físico francés Guillaume Amontons quien publicó por primera vez en 1699 las leyes clásicas de la fricción [4, 5], que describían sus observaciones sobre el contacto entre superficies sólidas. Amontons encontró en sus investigaciones que la relación aproximada entre la fuerza de fricción (F) y carga aplicada (P) era $F \approx P/3$, y que la fuerza de fricción era independiente del área de contacto entre los cuerpos deslizantes.

Posteriormente, en el siglo XVIII el físico francés De Coulomb [6] añadió que la fricción se debía al entrelazado de asperezas. Midió las fuerzas electrostáticas atractivas entre superficies y obtuvo que éstas estaban relacionadas inversamente con el cuadrado de la distancia entre las mismas. Finalmente, descartó que la adhesión estuviera relacionada con la fricción debido a que ésta era independiente del área de contacto aparente.

La teoría de la adhesión partió del desacuerdo de algunos autores con el trabado de asperezas que proponía Coulomb como causa de la fricción. Se basaban en la observación de Hardy [7], según la cual una monocapa de lubricante que no modificaba la estructura superficial del material conseguía reducir la fricción entre superficies en un orden de magnitud. Sin embargo, el trabajo más destacable en la teoría de la adhesión fue el desarrollado por Bowden y Tabor en la Universidad de Cambridge durante los años 30, que postularon que el coeficiente de fricción venía expresado por [8]:

$$\mu = \frac{F}{P} = \frac{A_r S_s}{A_r P_f} = \frac{S_s}{P_f} \quad \text{Ecuación 1.1}$$

donde A_r es el área real de contacto, S_s es la resistencia a la cizalladura en esa región y P_f es la presión de contacto media en condiciones de plasticidad total (como ocurre en un ensayo de dureza). El hecho de que S_s y P_f sean propiedades del material (ambas son proporcionales a la tensión de límite elástico a tracción) sugirió por primera vez la importancia de las propiedades mecánicas en la fricción.

Bowden y Tabor mostraron además que el área real de contacto aumentaba debido a la deformación plástica sufrida por las asperezas durante el contacto, incluso para cargas estáticas reducidas. Tabor desarrolló un modelo sobre el comportamiento plástico de las asperezas en el que un metal era presionado

contra un material rígido, tal y como se esquematiza en la Figura 1.2. Según el modelo, al aplicar una carga inicial P suficiente para deformar plásticamente las asperezas se genera una tensión normal igual a la tensión de límite elástico P_y en la aspereza y un área de contacto A_o . En condiciones de reposo la tensión de cizalladura (τ) es nula. Sin embargo, si se aplica una fuerza F se produce deformación con el objetivo de mantener un flujo plástico continuo. Tabor usó el

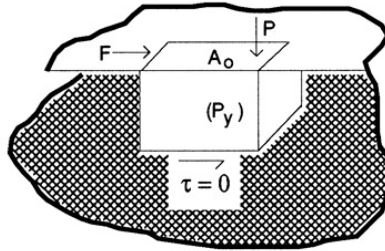


Figura 1.2. Modelo desarrollado por Tabor para explicar la deformación plástica de las asperezas [8].

criterio de Von Mises, según el cual se produce deformación plástica cuando:

$$\sigma^2 + 3\tau^2 \geq K^2 \quad \text{Ecuación 1.2}$$

siendo σ la tensión normal, τ la tensión de cizalladura y K una constante comparable a la tensión de límite elástico uniaxial en metales. Al inicio se cumple que $\tau=0$, y en consecuencia $K=\sigma_y=P_y$. Debido a que el material se encuentra en el régimen plástico, al aplicar una fuerza F sobre el material aumenta τ y se produce una disminución de σ , lo que se traduce en un aumento del área de contacto real. Esta ecuación se corrigió posteriormente para extender su aplicación a materiales no metálicos no endurecidos, según se muestra en la ecuación 1.3:

$$\sigma^2 + \alpha\tau^2 = K^2 \quad \text{Ecuación 1.3}$$

siendo α un factor de corrección a determinar para cada material.

La teoría anterior presenta ciertas limitaciones. En primer lugar, la determinación de α está aún por resolver y en consecuencia no es posible predecir valores exactos de μ . Además, no se explica el efecto de la rugosidad superficial en la fricción, y la ecuación 1.3 sólo puede usarse cuando las cargas aplicadas son bajas. Por otra parte, es necesario tomar en consideración que la fuerza necesaria para iniciar el deslizamiento es normalmente mayor que la necesaria para mantenerlo.

1.1.2 Lubricación

La lubricación consiste en la introducción de una película de fluido (o sólido) de baja resistencia a la cizalladura al objeto de reducir la fricción. En efecto, en base a la ecuación 1.1, una disminución de la resistencia a la cizalladura entre las superficies deslizantes (S_s) ocasiona la reducción de μ . Los lubricantes pueden presentarse en forma de líquidos, grasas o sólidos. La ventaja que tiene emplear lubricantes líquidos es que producen capas de menor espesor, lo que permite separar las superficies en contacto sin alterar significativamente la geometría del contacto. El estudio de la lubricación mediante líquidos empezó con el empleo de aceites en la lubricación de cojinetes [9, 10]. Hirn y posteriormente Petroff midieron la fricción entre dos superficies separadas por una capa de lubricante y llegaron a la conclusión de que lo que medían era la resistencia a la cizalladura de dicha capa en lugar de la fricción entre las superficies sólidas. Definieron la fuerza viscosa (F) mediante la ecuación 1.4, esto es, como la fuerza necesaria para conseguir el movimiento de un bloque de área A con velocidad v separado de otro bloque fijo mediante una capa de lubricante de espesor h y viscosidad dinámica η (Figura 1.4). La viscosidad dinámica η es característica del lubricante.

$$F = \frac{\eta Av}{h} \quad \text{Ecuación 1.4}$$

Según la ecuación 1.4, un aumento de η supone un aumento de la fuerza necesaria para que las superficies deslicen, mientras que un mayor espesor de la capa lubricante supone una disminución de la misma.

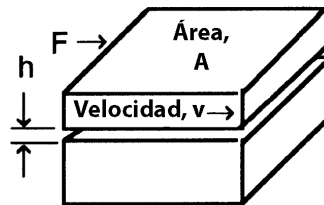


Figura 1.4. Geometría empleada en la definición de fuerza viscosa. Elaboración propia a partir de [9, 10].

Además, con el objetivo de estudiar la relación existente entre η y μ entre dos superficies –concretamente un eje y un cojinete– Stribeck y Gumbel [11, 12] construyeron la curva de la Figura 1.5. Para ello representaron el coeficiente de fricción frente al cociente $\eta N/P$ conocido como número de Sommerfeld, siendo N la

velocidad de giro del eje y $P=W/DL$ un parámetro denominado área proyectada (W es la carga vertical aplicada, D el diámetro del eje y L la longitud del cojinete). En función del μ medido, para cada número de Sommerfeld se representan en la Figura 1.5 los distintos regímenes de lubricación [13].

- *Lubricación hidrodinámica:* en ella se forma una película gruesa entre las dos superficies sólidas, permaneciendo separadas incluso con cargas aplicadas considerables. Se da para números de Sommerfeld mayores a 1 y por tanto viscosidades dinámicas de lubricante altas.
- *Lubricación límite:* tiene lugar el contacto entre las asperezas superficiales, incrementándose la fricción. Ocurre cuando la viscosidad dinámica del lubricante o bien la velocidad de giro del eje es baja, o cuando el área proyectada es alta.
- *Lubricación mixta:* es una combinación de las dos anteriores.

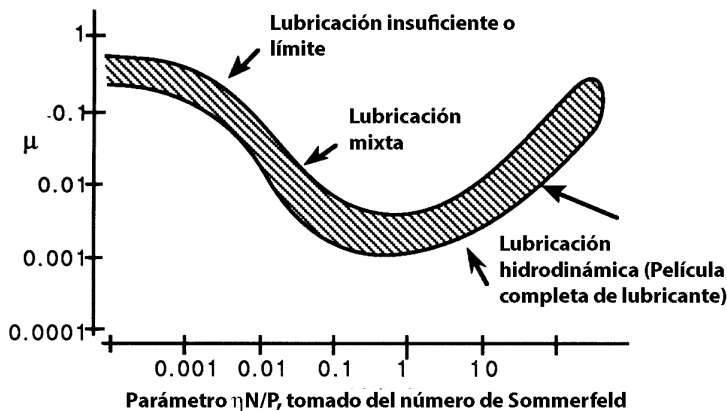


Figura 1.5. Gráficas de Stribeck-Gumbel o McKee-Petroff. Elaboración propia a partir de [11, 12].

1.1.3 Desgaste

Se define el desgaste como la pérdida progresiva de material por separación física debida a la fricción entre dos superficies en contacto en movimiento relativo. La magnitud más sencilla para caracterizar el desgaste sufrido por un material es el volumen desgastado (ΔV), o de forma equivalente la pérdida de masa (Δm).

Los primeros investigadores en el campo del desgaste se centraron en evaluar su extensión sin atender a sus causas. La primera ecuación que permite

predecir el volumen desgastado (ΔV) en relación a la carga aplicada (P), la distancia de deslizamiento (L) y la dureza del material (H) fue desarrollada en 1953 por Archard, y tiene la forma [14]:

$$\Delta V = K \frac{P}{H} L \quad \text{Ecuación 1.5}$$

En esta ecuación K es adimensional y se define como coeficiente de desgaste. Puede usarse para comparar la severidad del desgaste tanto de un mismo material en distintas condiciones, como de distintos materiales en las mismas condiciones. Experimentalmente puede obtenerse midiendo el volumen desgastado en un material con una dureza H dada aplicando distintas cargas y/o distancias de deslizamiento. En la Tabla 1.1 se muestran algunos órdenes de magnitud de K representativos para distintos tipos de materiales en condiciones de contacto de interés [15].

Tabla 1.1. Valores típicos de K en distintos tribosistemas.

Desgaste por deslizamiento, metales y cerámicos	K (adimensional)
Lubricación hidrodinámica	$< 10^{-13}$
Lubricación elastohidrodinámica	$10^{-13} - 10^{-9}$
Lubricación marginal	$10^{-10} - 10^{-6}$
Lubricación con lubricantes sólidos	$\sim 10^{-6}$
Sin lubricación: Desgaste moderado	$10^{-6} - 10^{-4}$
Sin lubricación: Desgaste severo	$10^{-4} - 10^{-2}$
Desgaste abrasivo, metales	K (adimensional)
Tres cuerpos	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$
Dos cuerpos	$5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$
Desgaste erosivo: metales	$5 \cdot 10^{-3} - 10^{-1}$

Por otra parte, los ingenieros clasifican el desgaste de los materiales en función del volumen desgastado como: moderado, severo o ultra severo. Los rangos en cada régimen se recogen en la Tabla 1.2 [16].

Tabla 1.2. Regímenes de desgaste en función del volumen desgastado (deslizamiento en seco)[16].

Régimen de desgaste	Volumen desgastado, ΔV (mm³)
Desgaste moderado	$10^{-7} - 10^{-4}$
Desgaste severo	$10^{-5} - 10^{-2}$
Desgaste ultra-severo	$10^{-3} - 1$

En ocasiones, además del volumen (o la masa) desgastados o el coeficiente K se utiliza una magnitud alternativa para caracterizar el desgaste. Esta magnitud se representa normalmente por la letra κ y se denomina velocidad de desgaste específica. Hace referencia al volumen desgastado por unidad de carga vertical aplicada sobre la superficie deslizante y por unidad de distancia recorrida por la misma. Se expresa tradicionalmente en $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Los valores típicos de κ para distintos materiales se presentan en el mapa de Ashby de la Figura 1.6 [17], donde puede observarse que incluso soportando mayores cargas, la velocidad de desgaste específica en los materiales cerámicos es menor o igual a la de los materiales metálicos o poliméricos. En primera aproximación esto puede explicarse atendiendo a la ley de Archard (ecuación 1.5), considerando simplemente que la mayor dureza de los materiales cerámicos resultará en un menor volumen desgastado y en consecuencia en una menor velocidad de desgaste específica al estar ambas magnitudes relacionadas.

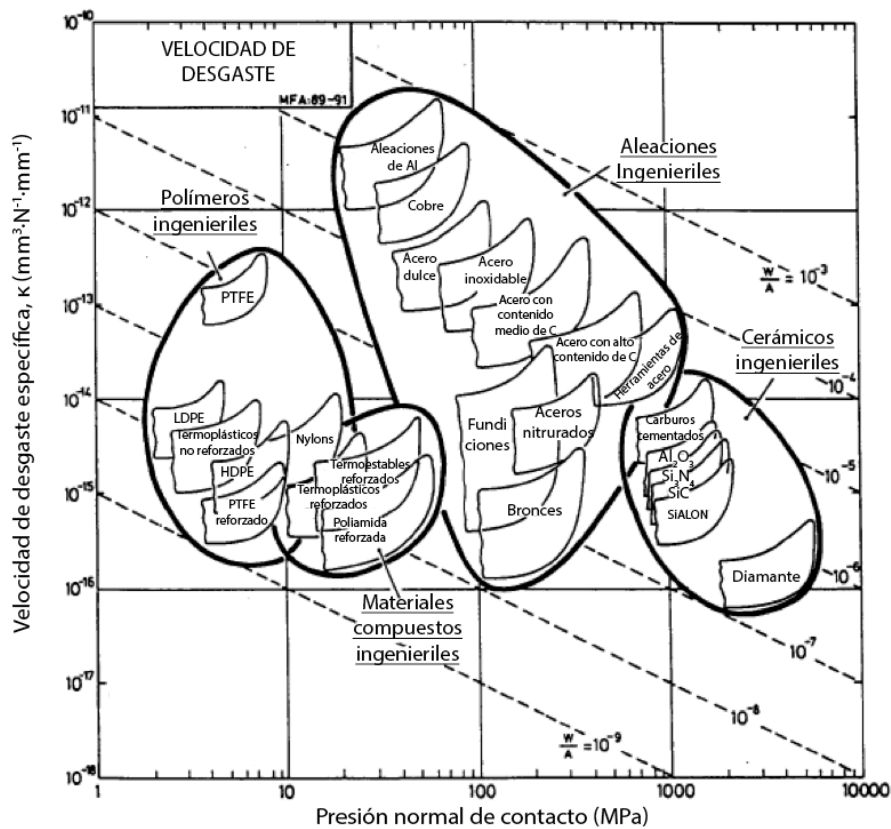


Figura 1.6. Mapa de Ashby que representa la velocidad de desgaste específica frente a la presión de contacto para un rango amplio de materiales. Los datos están referidos a deslizamiento sin lubricación frente a una superficie de acero. Elaboración propia a partir de [17].

Experimentalmente, las magnitudes que se utilizan para cuantificar el desgaste de materiales (ΔV , Δm , K , κ) se pueden obtener a partir de distintos ensayos, que se describen en la siguiente sección.

1.2 Caracterización experimental del desgaste de materiales

Debido a la heterogeneidad experimental que existe en el campo de la tribología los investigadores se enfrentan en numerosas ocasiones a la falta de comparabilidad de los resultados. Sin embargo, existen diversos ensayos estandarizados, entre los cuales los más empleados son los denominados *pin-on-disk*, *ball-on-flat* y *block-on-ring*. Además, existe una multitud de dispositivos no estándares que permiten estudiar aspectos que de otro modo no quedarían cubiertos. Este es el caso, por ejemplo, de la geometría *ball-on-three-disks*, muy empleada en el estudio de efectos microestructurales ya que mantiene fija la “zona de contacto” durante el deslizamiento.

1.2.1 Ensayos estandarizados

1.2.1.1 *Pin-on-disk (ASTM G99-05)*

En este ensayo la geometría del contacto (Figura 1.7) consiste en una pieza fija, normalmente un indenter romo (de diámetro d), sobre la que se aplica una carga (P) y que está en contacto con un disco plano (con diámetro D) que gira a una velocidad determinada (w). El indenter se coloca a una cierta distancia del centro (R) del disco, de forma que al girar éste tiene lugar el contacto deslizante entre ambos. Con el transcurso del tiempo el indenter se va desgastando, mientras que en el disco aparece una huella residual en forma de circunferencia, con espesor y profundidad crecientes a medida que progresa el deslizamiento [18].

Para llevar a cabo la caracterización del desgaste sufrido por el material se fijan la carga aplicada sobre el indenter y la velocidad de rotación del disco, y se mide el desgaste a distintas distancias de deslizamiento mediante microscopía (óptica, de fuerza atómica) o pesada en una balanza de alta sensibilidad (≥ 0.1 mg). Además, es recomendable que el material objeto de estudio actúe, en distintos

ensayos, como indentor y como disco. Una vez hecho esto se representa el volumen desgastado frente a la distancia de deslizamiento. El desgaste dependerá de los siguientes parámetros: carga aplicada, velocidad de rotación relativa, distancia de deslizamiento, temperatura y atmósfera empleada en el ensayo.

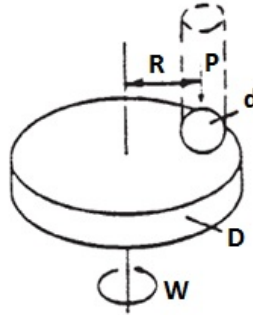


Figura 1.7. Esquema de la geometría del ensayo pin-on-disk: d es el indentor (pin), D el disco, P la carga aplicada sobre el indentor, R la distancia del centro del indentor al centro del disco y W la velocidad de rotación del disco [18].

Las ecuaciones para calcular el volumen desgastado en el indentor ($V_{\text{desgastadoI}}$) y en el disco ($V_{\text{desgastadoD}}$) son las siguientes:

$$V_{\text{desgastadoI}} (\text{mm}^3) = \frac{\pi \cdot D_{\text{huella}}}{64 \cdot R_{\text{esfera}}} \quad \text{Ecuación 1.6}$$

$$V_{\text{desgastadoD}} (\text{mm}^3) = \frac{\pi \cdot R_{\text{huella}} \cdot W_{\text{huella}}}{6 \cdot R_{\text{esfera}}} \quad \text{Ecuación 1.7}$$

En ellas, D_{huella} es el diámetro de la huella de desgaste en el indentor, R_{esfera} es el radio del indentor esférico al inicio del ensayo, R_{huella} es el radio de la huella en el disco y W_{huella} es la anchura de la misma, todos en milímetros. Estas ecuaciones asumen que el desgaste sólo se produce en el disco ($V_{\text{desgastadoD}}$) o bien en el indentor ($V_{\text{desgastadoI}}$), y no son exactas. Por ejemplo, para una razón $D_{\text{huella}}/R_{\text{esfera}}$ igual a 0.3 se comete un error de en torno a un 1%, mientras que cuando esta razón es de 0.7 el error oscila alrededor de un 5%.

Las ecuaciones exactas para calcular el volumen desgastado en el indentor (V_{exactoI}) y el disco (V_{exactoD}) válidas cuando ambos se desgastan son más complejas y obedecen a las siguientes fórmulas:

$$V_{\text{exactoI}} (\text{mm}^3) = \left(\frac{\pi h}{6} \right) \left[\frac{3d_1^2}{4} + h^2 \right] \quad \text{Ecuación 1.8}$$

$$V_{exactoD}(mm^3) = 2\pi R \left[r^2 \operatorname{sen}^{-1} \left(\frac{d_2}{2r} \right) - \left(\frac{d_2}{4} \right) (4r^2 - d_2^2)^{1/2} \right] \quad \text{Ecuación 1.9}$$

donde d_1 es el diámetro de la huella de desgaste en el indenteor, r el radio del indenteor al final del ensayo, R el radio de la huella de desgaste en el disco, d_2 la anchura de la huella de desgaste en el disco y h tiene la siguiente expresión, estando expresados todos los parámetros en milímetros:

$$h = r - \left[r^2 - \frac{d_1^2}{4} \right]^{1/2} \quad \text{Ecuación 1.10}$$

El cálculo de κ , tanto en el indenteor como en el disco se puede realizar de manera sencilla a partir de los volúmenes desgastados (V : $V_{desgastadoI}$, $V_{desgastadoD}$, $V_{exactoI}$, $V_{exactoD}$), la distancia recorrida por el indenteor ($w = 2\pi R \cdot t$, siendo t el tiempo de deslizamiento) y la fuerza normal (P), a través de la ecuación 1.11:

$$\kappa = \frac{V}{Pw2\pi Rt} \quad \text{Ecuación 1.11}$$

1.2.1.2 Ball-on-flat (ASTM G133-05)

Esta geometría de ensayo (Figura 1.8) es especialmente adecuada para simular el desgaste ocasionado en componentes sujetos a contactos deslizantes con movimientos periódicos de pequeña amplitud, como ocurre en el desgaste por frotación o “fretting” (ver apartado 1.3.5). Consiste en un material plano fijo sobre el que se desliza una bola a la que se aplica una carga normal y que efectúa un movimiento lineal periódico hacia delante y hacia atrás. Las variables del ensayo son las siguientes: carga aplicada sobre la bola (P), longitud recorrida por el indenteor en cada ciclo (l), frecuencia y tipo de oscilación, temperatura durante el ensayo, duración del ensayo y ambiente (humedad relativa, lubricación) [19].

Al finalizar el ensayo se puede cuantificar el desgaste tanto en la bola como en el disco (Figura 1.9) mediante microscopía (cambios en el volumen) o pesada (cambios en la masa). En la bola pueden darse los siguientes casos:

- La base de la bola es completamente plana (Figura 1.9 (a)). Es posible calcular el diámetro de la huella (D) tomando una imagen mediante microscopía y midiendo con un programa de análisis de imagen. El volumen desgastado se obtiene mediante las ecuaciones 1.8, 1.9 y 1.10.

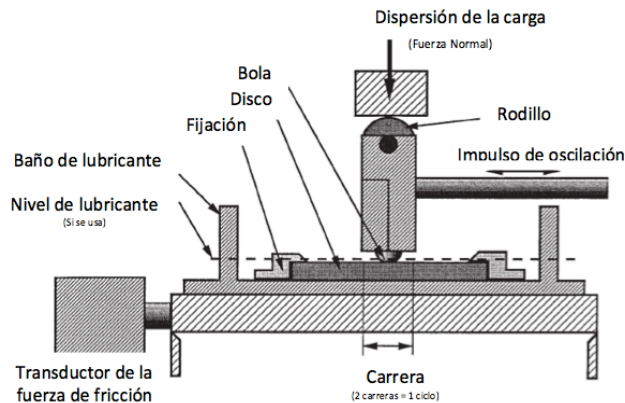


Figura 1.8. Esquema de la geometría ball-on-flat. Elaboración propia a partir de [19].

- La base de la bola aparece desgastada pero no es completamente plana (Figura 1.9 (c)). En este caso sería necesario usar un método alternativo para medir la cantidad de material eliminada o bien no sería posible dar un resultado.

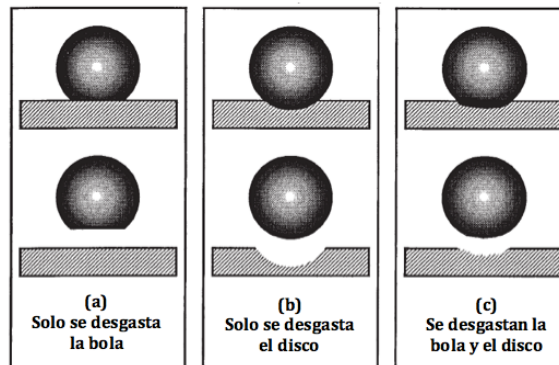


Figura 1.9. Situaciones posibles al finalizar el ensayo en función de la resistencia al desgaste de la bola y el disco. Elaboración propia a partir de [19].

Para cuantificar el desgaste sufrido por el disco (V_f) en mm^3 es necesario usar un perfilómetro al objeto de obtener el área de perfil de la huella de desgaste (A , mm^2) o bien un modelo geométrico que relacione la medida del diámetro de huella con el volumen desgastado o con el área de perfil de la huella de desgaste. Una vez calculada el área, el volumen desgastado se calcula empleando la ecuación:

$$V_f = A \cdot L$$

Ecuación 1.12

con L la longitud de la huella de desgaste en mm.

En cuanto al cálculo de κ , se determina el volumen desgastado (V) mediante las ecuaciones 1.8, 1.9 y 1.10 o 1.12 y se aplica la ecuación 1.13:

$$\kappa = \frac{V}{N^{\circ} \text{ ciclos} \cdot l \cdot P} \quad \text{Ecuación 1.13}$$

1.2.1.3 Block-on-ring (ASTM G77-05)

En este ensayo (Figura 1.10) se aplica una carga normal a un bloque que permanece fijo sobre un anillo que rota a una velocidad dada durante un número de revoluciones determinado [20].

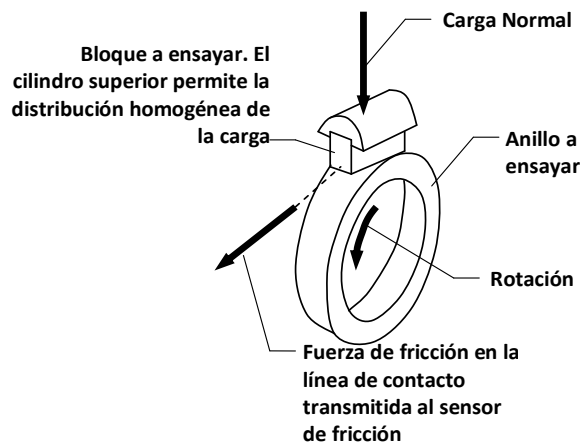


Figura 1.10. Esquema de la geometría block-on-ring. Elaboración propia a partir de [20].

El volumen de la huella de desgaste en el bloque se calcula a partir de la anchura de la misma. Esto puede hacerse de dos formas diferentes. En primer lugar puede estimarse a través de valores tabulados [20] que correlacionan la anchura de la huella de desgaste con el volumen desgastado. Estas tablas sólo son aplicables si el diámetro del anillo es 34.99 ± 0.025 mm y la longitud de la huella $6.35 + 0.000 - 0.025$ mm.

Una forma de cálculo del volumen desgastado mucho más general es la llevada a cabo como se indica en la Figura 1.11. En ella t es la anchura del bloque en mm, r el radio del anillo en mm, D el diámetro del anillo en mm, b la anchura media de la huella, α su profundidad y θ el ángulo que forman sus extremos desde el centro de anillo. A partir de la Figura 1.11 se obtienen las siguientes expresiones para el volumen de bloque desgastado:

$$V_{\text{bloque}} = \frac{D^2 t}{8} (\theta - \text{sen}\theta) \quad \text{Ecuación 1.14}$$

donde $\theta = 2 \cdot \text{sen}^{-1} \frac{b}{D}$, y por lo tanto:

$$V_{\text{bloque}} = \frac{D^2 t}{8} \left[2 \text{sen}^{-1} \frac{b}{D} - \text{sen} \left(2 \text{sen}^{-1} \frac{b}{D} \right) \right] \quad \text{Ecuación 1.15}$$

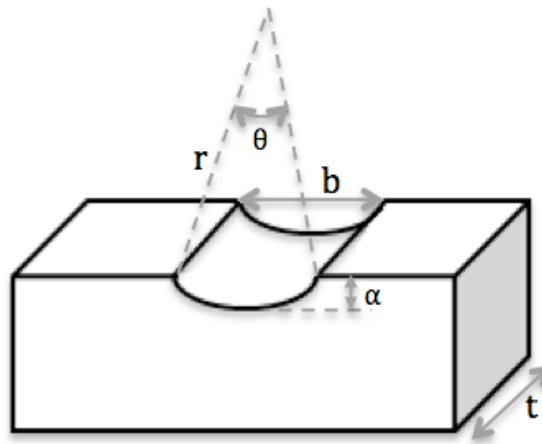


Figura 1.11. Esquema del desgaste sufrido por el bloque. Elaboración propia a partir de [20].

En cuanto al anillo, el volumen desgastado suele calcularse a partir de la masa perdida por el mismo. Finalmente, el cálculo de κ puede hacerse empleando la ecuación 1.15 para calcular el volumen desgastado y posteriormente aplicando la ecuación 1.11, siendo R ahora el radio del anillo.

1.2.2 Ensayos no estandarizados

De entre los ensayos no estandarizados destaca el ensayo en la geometría *ball-on-three-disks*. La geometría del contacto (Figura 1.12) consiste en una bola sobre la que se aplica una carga P , en coordinación tetraédrica con tres discos planos sobre los cuales desliza con velocidad de rotación ω . La diferencia de este ensayo con respecto a los anteriores es que el punto de contacto es fijo, lo que implica que la acumulación de daño es muy localizada. Esto permite estudiar la evolución del daño en una zona específica de la microestructura y la posible aparición de efectos de fatiga.

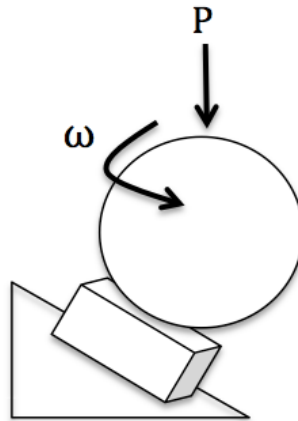


Figura 1.12. Esquema de la geometría ball-on-three disks.

Los ensayos se interrumpen a intervalos para poder determinar el diámetro medio de las huellas de desgaste (d) a partir de microfografías ópticas y un programa de análisis de imágenes. De esta manera se evalúa el tamaño de la zona desgastada como función del tiempo de deslizamiento. El tamaño de la huella se utiliza en este estudio para cuantificar el daño por desgaste [21, 22]. En efecto, el diámetro de la zona desgastada se relaciona con el volumen desgastado (V) a través de la siguiente expresión [23]:

$$V = \frac{\pi h}{6} \left(\frac{3}{4} d^2 + h^2 \right) \quad \text{Ecuación 1.16}$$

donde d el diámetro de la zona desgastada, y h la profundidad de la huella de desgaste, que viene dada a su vez por la expresión:

$$h = \frac{D}{2} - \frac{1}{2} (D^2 - d^2)^{1/2} \quad \text{Ecuación 1.17}$$

siendo D el diámetro de la bola utilizada en el ensayo.

Para calcular el coeficiente κ se hace uso del volumen (V) calculado a través de la ecuación 1.16, la carga central aplicada (P) y la distancia de deslizamiento lineal, calculada en base a la geometría de contacto (Figura 1.13) como $w \cdot R \cdot \text{sen} \beta \cdot t$, con w la velocidad de rotación de la bola, R el radio de la misma, β el ángulo indicado en la Figura 1.13 y t el tiempo de deslizamiento.

En base a lo anterior, la expresión para el cálculo de κ es:

$$\kappa = \frac{3V}{P \omega R \text{sen} \beta t} \quad \text{Ecuación 1.18}$$

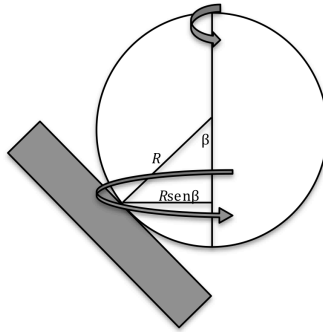


Figura 1.13. Ángulos de contacto en la geometría ball-on-three disks.

1.3 Modos básicos de desgaste

Más allá de la cuantificación del desgaste (ΔV , Δm , K) y de la velocidad de desgaste (κ), es esencial también determinar los mecanismos responsables de la pérdida de material. El entendimiento adecuado de los modos y mecanismos de desgaste es lo que permite diseñar materiales con microestructuras más resistentes y con mayor tolerancia al daño por desgaste en el contexto de la Ciencia de los Materiales. Además, mediante el desarrollo de modelos teóricos basados en los mecanismos de desgaste dominantes se pueden realizar predicciones del desgaste de componentes reales. A continuación se clasifican los modos básicos de desgaste de los materiales en función de las causas físicas y químicas que lo ocasionan.

1.3.1 Desgaste corrosivo

El desgaste corrosivo es el desgaste dominado por los productos de reacción formados como consecuencia de la interacción de los materiales en contacto con el ambiente. El desgaste corrosivo puede darse en una amplia variedad de situaciones, tanto en condiciones de lubricación como en aire. En aire el elemento corrosivo dominante es el oxígeno, de forma que el desgaste corrosivo en aire se denomina en ocasiones desgaste oxidativo. Los efectos triboquímicos pueden llegar a tener un papel muy importante en el desgaste de los materiales cerámicos, incluso aunque éstos son supuestamente muy estables químicamente [24–26].

En ocasiones la formación de una capa con productos de reacciones químicas puede conducir a una disminución de la fricción, mitigando el desgaste de

los materiales. No obstante, frecuentemente las reacciones triboquímicas aceleran la pérdida de material. Por ejemplo, si se considera el caso de un material que experimenta corrosión sujeto a contacto por deslizamiento puede ocurrir alguno de los siguientes procesos: (1) formación de una capa lubricante duradera que reduce la fricción e inhibe el desgaste (Figura 1.14. (a)), (2) formación de una capa lubricante gruesa y perecedera que conduce a desgaste debido a su destrucción con el contacto deslizante (Figura 1.14. (b)), (3) formación de una capa lubricante débil y perecedera que conduce a desgaste debido a su continua formación y destrucción (Figura 1.14. (c)), y (4) oxidación y debilitamiento de las fronteras de grano, lo que sumado a la introducción de tensiones durante el contacto da lugar a la generación de grietas que pueden coalescer para formar desechos de desgaste (Figura 1.14. (d)).

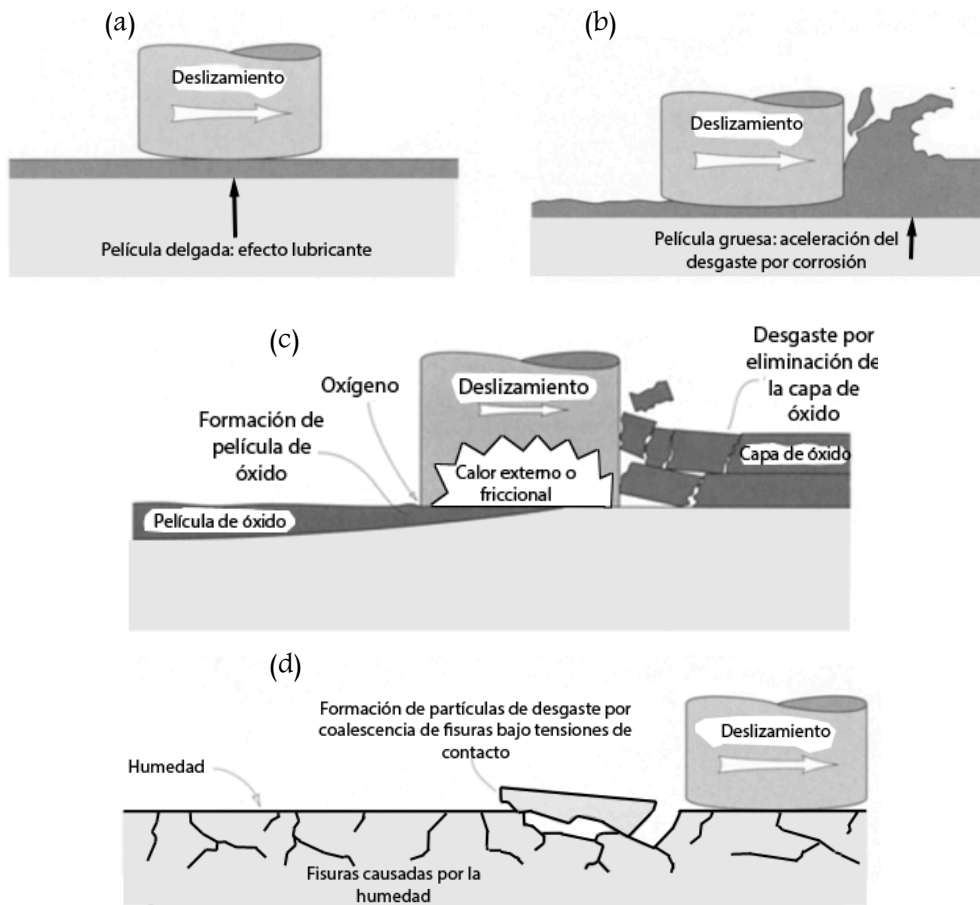


Figura 1.14. Posibles procesos durante la corrosión de un material sometido a deslizamiento: (a) formación de una película delgada de óxido duradera, (b) formación de una película de óxido gruesa de fácil eliminación, (c) eliminación y recrecimiento de capa de óxido y (d) formación de fisuras por oxidación y debilitamiento de las fronteras de grano. Elaboración propia a partir de [27].

En el caso de materiales metálicos la mayoría de las capas lubricantes producto de la corrosión (usualmente óxidos frágiles) son poco duraderas, de manera que el segundo proceso es la forma más común de desgaste corrosivo. En cambio, en el caso de materiales cerámicos es algo más frecuente la formación de capas lubricantes duraderas, como por ejemplo las de SiO_2 y $\text{Si}(\text{OH})_4$ que se forman durante el deslizamiento en cerámicos de SiC y Si_3N_4 en agua [24, 26], las cuales mejoran su resistencia al desgaste.

1.3.2 Desgaste abrasivo

El desgaste abrasivo se genera cuando una partícula dura es forzada y deslizada contra una superficie sólida de dureza inferior. En el caso de un material frágil, como es el caso de los materiales cerámicos, la indentación y rayado por un abrasivo duro genera partículas de desgaste fundamentalmente debido a fractura frágil (iniciación y propagación de fisuras medianas y laterales), de acuerdo con el modelo propuesto por Evans y colaboradores [28, 29], que se esquematiza en la Figura 1.15.

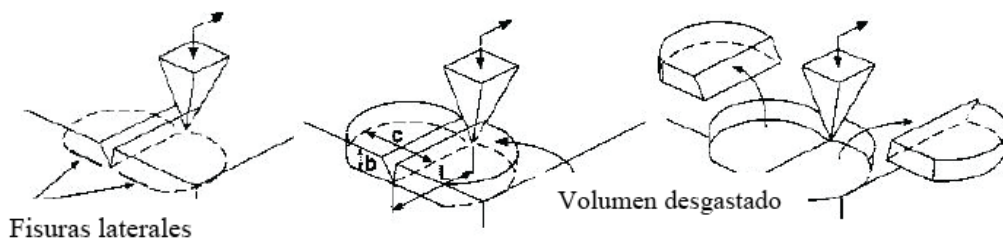


Figura 1.15. Representación esquemática del proceso de formación de partículas de desgaste en el modo de desgaste abrasivo. Elaboración propia a partir de [16].

La longitud de las fisuras laterales puede estimarse a partir de la mecánica de la indentación usando la siguiente expresión (a partir de la carga normal (P), de la tenacidad (K_{IC}), de la dureza (H) y del módulo de Young (E)):

$$c = \alpha_1 \frac{P^{5/8}}{K_{IC}^{1/2} H^{1/8}} \left(\frac{E}{H} \right)^{3/5} \quad \text{Ecuación 1.19}$$

siendo α_1 una constante dependiente de la forma del abrasivo. La profundidad de la fisura lateral (b) puede estimarse a partir del radio de la zona de contacto plástico mediante la expresión [28]:

$$b = \alpha_2 \left(\frac{E}{H} \right)^{2/5} \left(\frac{P}{H} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación 1.20}$$

siendo α_2 una constante independiente del material. De acuerdo con estas dos expresiones, el volumen desgastado al rayar el material con una aspersion o partícula dura viene dado por:

$$V = (b \cdot c) \cdot L = \alpha_3 \frac{P^{9/8}}{K_{IC}^{1/2} H^{5/8}} \left(\frac{E}{H} \right)^{4/5} L \quad \text{Ecuación 1.21}$$

siendo L la distancia deslizada y α_3 una constante que depende del material.

La ecuación 1.21 se desvía con respecto a la ley de Archard, por lo que se concluye que esta última no es adecuada para describir el desgaste abrasivo de cerámicos. A partir de la ecuación 1.21 está claro que la velocidad de desgaste abrasivo depende tanto de la dureza como de la tenacidad de los materiales. Además, esta expresión consigue describir razonablemente bien los resultados experimentales, tal y como se muestra en la Figura 1.16 [28]. No obstante, el modelo

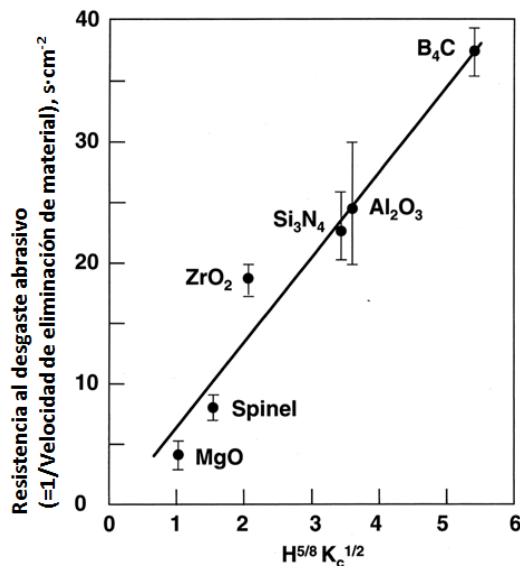


Figura 1.16. Representación gráfica del desgaste abrasivo frente a $H^{5/8} K_c^{1/2}$. Elaboración propia a partir de [28].

de Evans es un modelo simplista, y por ello se han desarrollado otros múltiples modelos para describir el desgaste abrasivo de cerámicos, generalmente más complejos que el de Evans. Algunos de estos modelos se estudian en mayor detalle en la sección 1.4.

Los mecanismos de desgaste en materiales metálicos dúctiles, dependen de la curvatura y la dureza del abrasivo, de la dureza del material y de las condiciones de carga y velocidad bajo las que tenga lugar el contacto deslizante. En general, cuando un material dúctil se desgasta se forma una partícula de desgaste larga con forma de viruta, tal y como se muestra en la Figura 1.17.

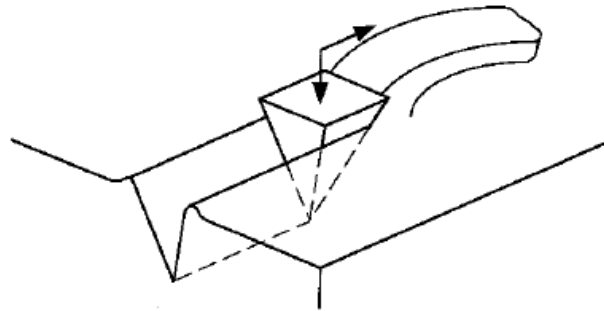


Figura 1.17. Desgaste abrasivo en un material dúctil, dominado por la deformación plástica y arranque de viruta [16].

Si se tiene en cuenta un material abrasivo cónico de ángulo θ (Figura 1.18), que penetra una profundidad d en un material metálico, y desliza una distancia L , el volumen desgastado V debido a la deformación del metal será igual a:

$$V = d^2 \cdot \tan \theta \cdot L$$

Ecuación 1.22

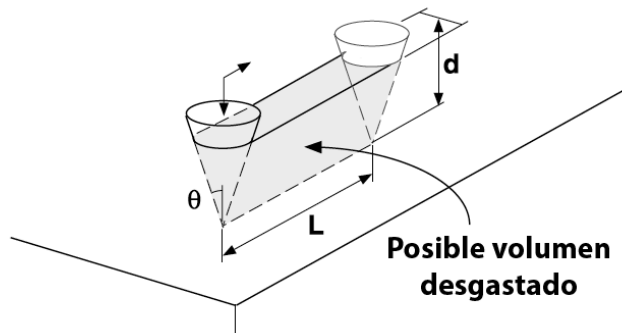


Figura 1.18. Desgaste abrasivo de un material dúctil por un abrasivo cónico [16].

Teniendo en cuenta que $\frac{1}{2} \pi (d \cdot \tan \theta)^2 = \frac{W}{H}$, donde W es la carga aplicada sobre el abrasivo y H la dureza del material, se llega a [16]:

$$V = \frac{2}{\pi \cdot \tan \theta} \frac{W \cdot L}{H}$$

Ecuación 1.23

Como puede apreciarse, esta ecuación si que es consistente con la ley de Archard. De esta forma, la ley de Archard si permite describir el desgaste abrasivo de los materiales metálicos, tal y como se observa en la Figura 1.19.

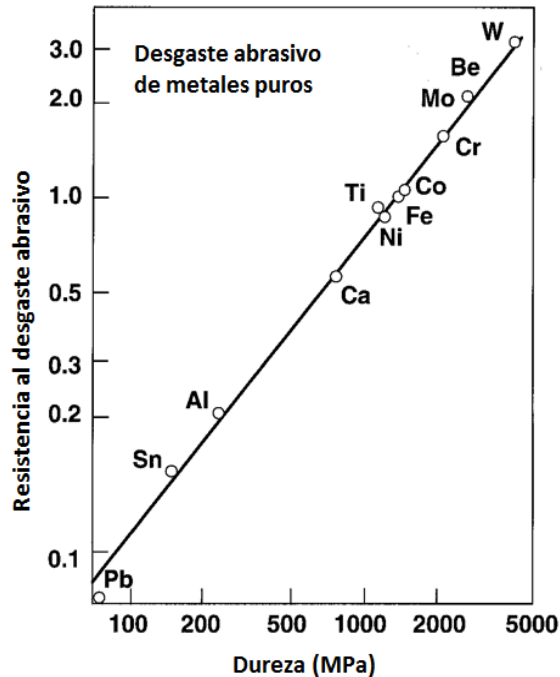


Figura 1.19. Efecto de la dureza en la resistencia al desgaste en metales puros. Elaboración propia a partir de [30].

La velocidad de pérdida de material por abrasión depende fuertemente de la forma, orientación y modo en que se presiona el abrasivo sobre la superficie. En cuanto a la forma del abrasivo, raramente tiene una forma perfectamente afilada y suelen presentar abultamientos cuya geometría puede considerarse cilíndrica o esférica. Asumiendo una geometría cilíndrica, las consecuencias generadas por el contacto deslizante del abrasivo sobre la superficie dependen de la profundidad de penetración del abrasivo, tal y como muestra la Figura 1.20. En primer lugar, la severidad del daño causado por un abrasivo esférico es mucho menor que la causada por uno puntiagudo, pues la presión de contacto actuando sobre el material es menor. La severidad del daño y con ello la profundidad de penetración dependerá de la carga que se aplique sobre el abrasivo. En la Figura 1.20 se muestran tres niveles de profundidad de penetración. En el menor nivel la huella de desgaste se debe sólo a la acumulación de deformación plástica mientras que en el nivel

intermedio comienzan a producirse algunas partículas de desgaste; en el nivel de mayor profundidad se elimina material a gran velocidad.

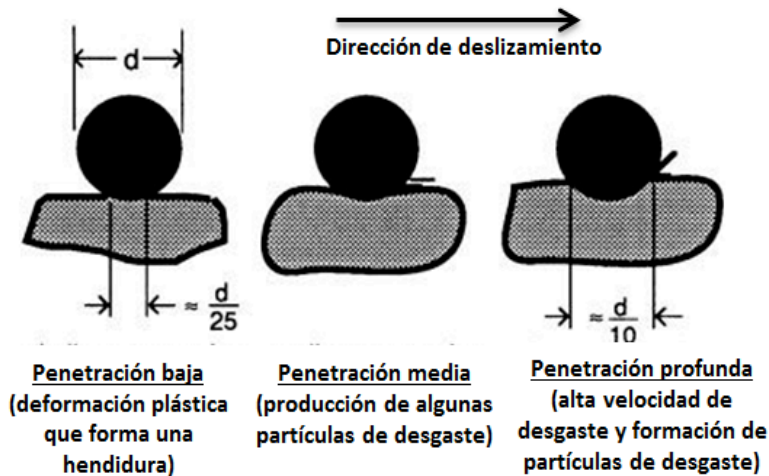


Figura 1.20. Tres tipos de respuesta en función de la profundidad de penetración del abrasivo. Elaboración propia a partir de [3].

1.3.3 Desgaste adhesivo

El desgaste adhesivo tiene lugar cuando la unión resistente y localizada entre superficies sólidas en condiciones de contacto plástico (es decir, adhesión) conduce a transferencia de material entre ambas. Los materiales metálicos son los más propensos a experimentar desgaste por adhesión debido a la naturaleza de su enlace. La tensión tangencial en la interfase de contacto entre las dos superficies fuertemente adheridas genera defectos de deslizamiento en la región de contacto, de manera que cuando se supera la resistencia a cizalladura se inician fisuras [31]. Esas fisuras se propagan en modo mixto I+II, de forma que cuando una de estas fisuras alcanza la superficie se forma una partícula de desgaste y se completa la transferencia de material por adhesión (Figura 1.21).



Figura 1.21. Representación esquemática del proceso de transferencia observado en el modo de desgaste adhesivo [16].

Si se asume que el contacto real consiste en n zonas de contacto de igual tamaño y que tras la desaparición de una zona de contacto por adhesión se forma una nueva, entonces el número total n de contactos permanece constante durante el deslizamiento. Además, considerando a cada zona de contacto como un círculo de radio a puede asumirse que el volumen de partículas de desgaste generadas tras el deslizamiento durante una distancia $2a$ viene dado por el volumen de una semiesfera de radio a . Bajo estas circunstancias, el volumen desgastado (V) tras una distancia de deslizamiento L puede estimarse mediante la expresión [16]:

$$V = \frac{n\pi a^2 L}{3a} \quad \text{Ecuación 1.24}$$

Puesto que en condiciones de contacto plástico la presión normal de contacto (P) es prácticamente igual a la dureza del material (H), el área de contacto real para n zonas de contacto viene dada por la ecuación:

$$n\pi a^2 = \frac{P}{H} \quad \text{Ecuación 1.25}$$

Sustituyendo la ecuación 1.25 en la ecuación 1.24 se obtiene:

$$V = \frac{1}{3} \frac{PL}{H} \quad \text{Ecuación 1.26}$$

Esta expresión, obtenida de forma teórica, coincide cualitativamente con la ley de Archard (ecuación 1.5) con un valor de K igual a $1/3$.

Para dotar de una mayor generalidad a la ecuación 1.26 se ha propuesto la introducción de un parámetro K_{ad} [32]. El término K_{ad} se denomina coeficiente de desgaste adhesivo y representa la fracción de volumen desgastado en la zona de contacto plástico. Por consiguiente, el factor K_{ad} es específico de un par de materiales. De esta forma, el volumen desgastado viene dado mediante la expresión:

$$V = K_{ad} \frac{PL}{H} \quad \text{Ecuación 1.27}$$

Este modo de desgaste es más característico de materiales metálicos. Esto se debe a que durante el deslizamiento las temperaturas alcanzadas provocan microsoldaduras entre las superficies deslizantes fruto de la transferencia de electrones, y por lo tanto la formación de enlaces metálicos que dan lugar a la unión entre ambas. Por el contrario, el enlace iónico/covalente dominante en cerámicos

hace que su adhesión sea baja, por lo que el desgaste adhesivo de cerámicos es muy poco común.

1.3.4 Desgaste erosivo

El desgaste erosivo consiste en la pérdida de material sin la necesidad de que exista contacto entre dos superficies sólidas. El desgaste erosivo puede producirse por cavitación de un líquido sobre la superficie sólida [33], erosión de la misma mediante un flujo de líquido en el que se encuentren partículas sólidas abrasivas en suspensión o por impactos repetidos de una gota de fluido sobre la citada superficie, que acabe produciendo un efecto de fatiga en la misma.

Si se considera, por ejemplo, un flujo de líquido laminar, turbulento o una combinación de ambos, que circula por una tubería en dirección perpendicular al eje del cilindro, el momento del líquido genera una depresión en la interfase sólido-líquido. Si el radio de curvatura de la tubería es pequeño o la velocidad del líquido es alta, la presión en la interfase puede llegar a ser menor que la presión de vapor del líquido. Si se da esta situación se formarán burbujas o cavidades de vapor muy rápidamente y colapsarán (Figura 1.22). Normalmente las deformaciones locales producidas por el colapso de estas burbujas están por debajo de la tensión de límite elástico. Sin embargo, si se producen millones de colapsos podría darse fallo del material por fatiga (elástica).

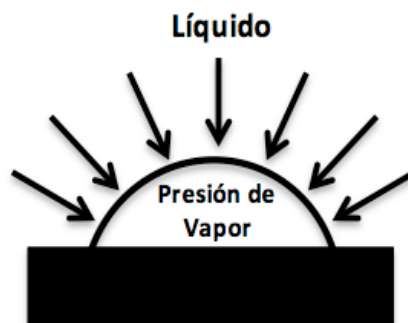


Figura 1.22. Colapso de una burbuja de vapor, tal y como ocurre en la cavitación. Elaboración propia a partir de [3].

Otra forma de desgaste erosivo es el desgaste ocasionado por partículas sólidas abrasivas contenidas en un fluido en movimiento. Esta forma de desgaste se

emplea en ocasiones como herramienta de corte en superficies duras y en hormigón.

La última forma de desgaste erosivo es aquella en la que unas gotas de un líquido impactan sobre una superficie sólida ocasionando en ella un desgaste progresivo mediante fenómenos de fatiga.

1.3.5 Desgaste por frotación o “fretting”

Tomlinson [34] acuñó el término inglés “fretting” en 1927. Hace referencia al movimiento oscilatorio de pequeña amplitud y alta frecuencia de dos superficies sólidas en contacto. La amplitud de las oscilaciones puede ser desde fracciones de μm hasta cientos de μm . Lo que distingue a este tipo de movimiento de un deslizamiento unidireccional es que las partículas de desgaste permanecen en la región de contacto. Normalmente las superficies en contacto en movimientos oscilatorios de baja amplitud son muy rugosas, lo que por una parte puede inducir la formación de fisuras que den lugar a fatiga en los materiales y por otra puede ser una vía de escape para las partículas de desgaste. Durante la frotación pueden estar presentes mecanismos de desgaste corrosivo, adhesivo o abrasivo, dependiendo de la naturaleza de los materiales y las condiciones de contacto.

1.4 Desgaste en materiales cerámicos policristalinos

Como ya se ha mencionado anteriormente, debido a la naturaleza del enlace iónico/covalente dominante, las superficies cerámicas por lo general presentan una baja adhesión y son químicamente inertes. De esta forma, de entre los modos básicos de desgaste los cerámicos son susceptibles principalmente a la abrasión. La abrasión de cerámicos se ve incrementada en gran parte porque las propias partículas de material desprendidas actúan como abrasivos, introduciendo daño adicional. Conviene mencionar que el desgaste abrasivo es una forma de desgaste severo, por involucrar la pérdida de material por arranque masivo de granos. De esta manera, los ingenieros tienden a emplear condiciones de contacto moderadas, al objeto de evitar la abrasión. Aún así, los materiales cerámicos pueden presentar efectos de fatiga con el transcurso del tiempo, con cambios repentinos en el desgaste (ΔV , Δm , K , κ) conocidos como transiciones. Los efectos de fatiga en el desgaste por contactos deslizantes prolongados en materiales cerámicos se ilustran en la Figura 1.23.

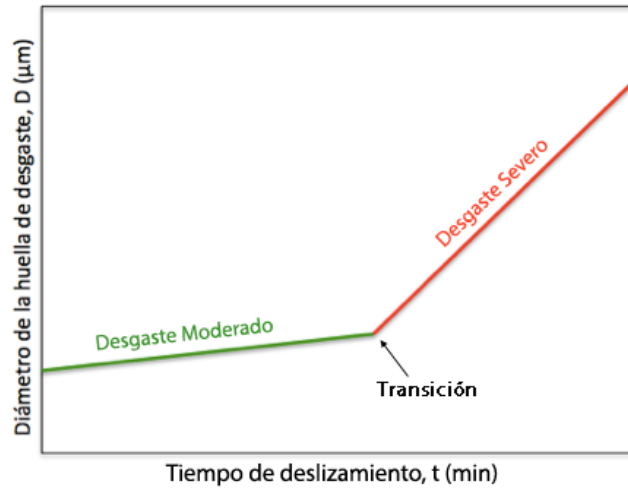


Figura 1.23. Evolución del diámetro de huella de desgaste con el tiempo de deslizamiento.

Típicamente, cuando las condiciones de contacto son moderadas el daño es bajo. Este primer régimen se denomina entonces desgaste moderado. El mecanismo responsable del desgaste del material es la deformación plástica debido a la fricción del contacto deslizante (ver Figura 1.24). Tras un tiempo de deslizamiento dado, tiene lugar una transición a un segundo régimen con mayor daño, denominado por lo tanto régimen de desgaste severo, y en el que el principal mecanismo es la fractura de las fronteras de grano, con el consiguiente arranque de material (ver Figura 1.25). Este último régimen (desgaste severo) se corresponde con el modo de desgaste abrasivo descrito, por ejemplo, por el modelo de Evans *et al.* [28, 29] (ecuación 1.21).

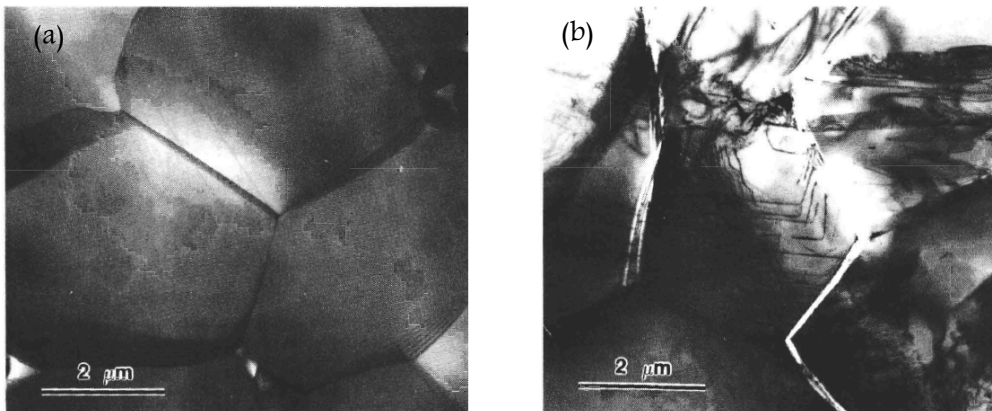


Figura 1.24. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alúmina (a) no sometida a contacto deslizante y (b) sometida a contacto deslizante [22].

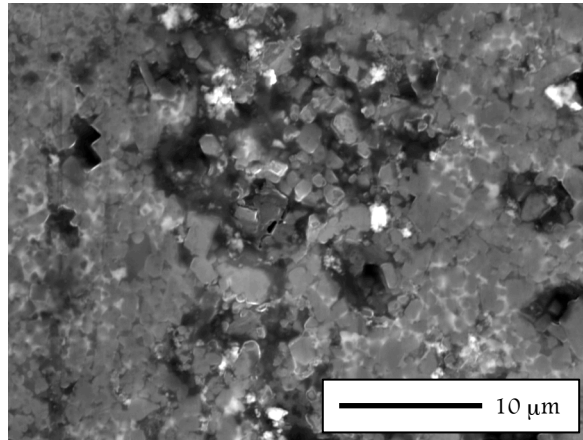


Figura 1.25. Imagen de microscopía electrónica de barrido de un material cerámico policristalino de SiC durante el régimen de desgaste severo [35].

La transición entre el régimen de desgaste moderado y el régimen de desgaste severo puede explicarse en base a un modelo sencillo de mecánica de la fractura [22], que se planteará inicialmente para cerámicos monofásicos sin transformaciones de fase. Según este modelo, el desgaste severo se origina porque el material tiene defectos pre-existentes, localizados fundamentalmente en las fronteras de grano. Durante el régimen de desgaste moderado la deformación plástica ocurre principalmente debido a la introducción y el movimiento de dislocaciones que se apilan sobre las fronteras de grano, induciendo tensiones de tracción ($\sigma_D(t)$) sobre los defectos que aumentarán con el tiempo de deslizamiento. Por otra parte, hay que tener en consideración la presencia de tensiones residuales de tracción (q) debido a la anisotropía en el coeficiente de expansión térmica del material monofásico (en el caso de materiales monofásicos con estructura cristalina cúbica $q=0$), que se acumularán también sobre los defectos preexistentes en el material y que no varían con el tiempo de deslizamiento.

En el marco de la mecánica de la fractura, el factor de intensidad de tensiones $K(t)$ sobre los defectos preexistentes en el material se puede expresar como:

$$K(t) = \varphi(\beta l)^{1/2}(\sigma_D(t) + q) \quad \text{Ecuación 1.28}$$

siendo φ un factor que depende de la geometría de las fisuras, β un factor de escala ≤ 1 y l el tamaño de grano. Por tanto, $K(t)$ irá aumentando con el tiempo de deslizamiento hasta llegar a un valor crítico tal que:

$$K(t) = {}^{FG}K_{IC}$$

Ecuación 1.29

siendo ${}^{FG}K_{IC}$ la tenacidad de las fronteras de grano. En este momento las fisuras crecen inestablemente y coalescen dando lugar a la fractura de las fronteras de grano en el material, y entonces a la transición al régimen de desgaste severo.

El modelo descrito anteriormente explica cualitativamente los resultados experimentales obtenidos en cerámicos de alúmina monofásicos [22] con distintos tamaños de grano (l) dentro del régimen micrométrico. Como puede apreciarse, una disminución de l provoca un retraso en la transición al régimen de desgaste severo (Figura 1.26), pues una reducción de l supone una disminución del valor de $K(t)$.

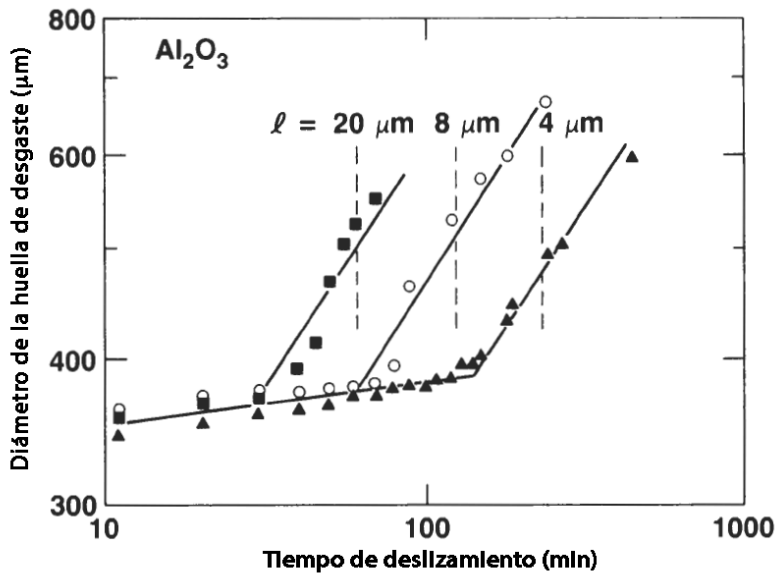


Figura 1.26. Diámetro de la huella de desgaste frente al tiempo de deslizamiento para materiales de Al_2O_3 monofásicos con tamaños de grano de 20, 8 y 4 μm . Elaboración propia a partir de [22].

Posteriormente este modelo ha sido extendido al caso de materiales cerámicos bifásicos, también sin transformaciones de fase. En ellos las tensiones residuales de tracción procedentes del procesado (q) emanan principalmente de los distintos coeficientes de expansión térmica de las diferentes fases. El valor efectivo de estas tensiones residuales para materiales cerámicos bifásicos viene dado entonces por la siguiente expresión [36, 37]:

$$q = V_f(1 - V_f) \frac{\Delta\alpha E \Delta T}{2}$$

Ecuación 1.30

donde V_f es el volumen de fase secundaria, $\Delta\alpha$ la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de las distintas fases, E el módulo elástico del material polifásico y ΔT el intervalo de temperaturas en el que se desarrollan las tensiones residuales. Por tanto, en materiales cerámicos bifásicos, la ecuación del factor de intensidad de tensiones sobre los defectos preexistentes en el material vendrá dada por la ecuación 1.28, con el valor de q calculado mediante la ecuación 1.30.

Para dar cuenta del desgaste abrasivo en el régimen severo existen en la literatura numerosos modelos disponibles. Por su relativa simplicidad, en este trabajo se va a emplear el modelo de Evans y Marshall [28]. De acuerdo con este modelo la velocidad de desgaste severo depende de dos factores con efectos opuestos. Por un lado, un aumento de la tenacidad del material supone una disminución de la velocidad de desgaste severo, pues aumenta la resistencia a la propagación de fisuras largas en el material. Por otro, un incremento del factor de abrasión $E^{0.8}/K_{IC}^{0.5}H^{1.425}$ supone una mayor capacidad abrasiva de las partículas de desgaste, y por tanto un aumento de la velocidad de desgaste severo. Si bien este modelo permite comparar de forma cualitativa el desgaste abrasivo de materiales frágiles en función de sus propiedades mecánicas, debe emplearse con precaución pues sobreestima el volumen desgastado al asumir que las fisuras laterales se propagan hasta la superficie del material al deslizar el abrasivo una única vez.

El modelo de Evans y Marshall [28] se recoge en la Tabla 1.3 junto con otros modelos tanto teóricos como empíricos que merece la pena mencionar, si bien son significativamente más complicados dado que consideran un número mayor de variables. Dentro de los modelos que se recogen en la Tabla 1.3 se puede destacar el propuesto por Kato [38], que introduce un parámetro muy utilizado en tribología para caracterizar la severidad del contacto y que se define como severidad del daño, S_c , función de la carga central aplicada (P_0), la máxima rugosidad dentro de la huella de desgaste (R_{max}) y la tenacidad del material (K_{IC}). En este modelo, S_c se ajusta de forma muy satisfactoria con los resultados empíricos de velocidad de desgaste específica obtenidos en varios materiales cerámicos, entre ellos el SiC (Figura 1.27). Pese al buen ajuste a los resultados experimentales la mayor desviación se tiene para severidades de contacto bajas (dentro del régimen de desgaste moderado), probablemente debido a que el modelo no tiene en cuenta el mecanismo de daño por deformación plástica que puede llegar a ser el dominante cuando la severidad en el contacto es reducida.

Tabla 1.3. Modelos de predicción de desgaste [39]

Referencia	Ecuación de desgaste	Base científica	Materiales ensayados y ambiente	Aplicación del modelo
[28] (1981)	$V = C \frac{F_n^{9/8}}{K_{IC}^{1/2} H_V^{5/8}} \left(\frac{E}{H_V} \right)^{4/5} D$	Mecánica lineal elástica y de la fractura Fractura lateral	Si ₃ N ₄ , Al ₂ O ₃ , MgO, B ₄ C Refrigerantes de corte	Mecanizado abrasivo Desgaste ultra severo Predicción de transición
[38] (1986)	$V = CSC^{5.46}$ $Sc = \frac{P_0^2 \sqrt{R_{max}}}{K_{IC}} \quad Sc^* = \frac{7}{1+10\mu}$	Mecánica lineal elástica y de la fractura	Si ₃ N ₄ , SiC, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , TiO ₂ Vacío	Desgaste abrasivo Predicción de transición
[40] (1989)	$Gt = \frac{E\alpha_l}{k(1-\nu)} \eta \mu v \alpha$	Contacto elástico lineal	PSZ Condiciones ambiente y alta temperatura	Contacto hertziano deslizando
[22] (1988)	$\sigma_D(d) = \sigma_l \left[\left(\frac{d^*}{d} \right)^{1/2} - 1 \right]$	Modelo termomecánico Mecánica lineal elástica y de la fractura	Al ₂ O ₃ Aceite de parafina	Contacto hertziano deslizando
[41] (1990)	$V = \frac{\gamma F_n D d}{6\sigma_s}$ $V = C \frac{\sigma_{max}}{\sigma_D} \frac{D F_n}{H_V}$	Balace de energía Mecánica lineal elástica y de la fractura	Si ₃ N ₄ , SiC, Al ₂ O ₃ Aire seco, agua, aceite de parafina	Contacto hertziano deslizando
[42] (1993)	$V = Ct + \frac{d}{d^*} \left[\frac{\sigma_T + \sigma_D + \sigma_R}{\sigma_R} - \left(\frac{d^*}{d} \right)^{1/2} \right]$	Análisis dimensional Mecánica lineal elástica y de la fractura Criterio de fisuras generadas por tensiones de tracción	Al ₂ O ₃	Contacto hertziano deslizando Predicción de transición
[43] (1962)	$V = 1.58 \mu^{1.10} R^{-1.29} \kappa^{-0.73} (\rho c)^{0.76} (1 + 3.76 \chi)$	Empírica	SiC-Si ₃ N ₄ , Al ₂ O ₃ , MgO, etc. Alta temperatura y gas natural	Contacto hertziano deslizando Predicción de transición

Nota: V = volumen desgastado; F_n =carga normal; K_{IC} =tenacidad de fractura; H_V =dureza; E =módulo elástico; D =distancia de deslizamiento; R_{max} =rugosidad superficial máxima; v =velocidad; c =calor específico; k =conductividad térmica; a =radio de contacto; d =tamaño de grano; d_n =tamaño de partícula equivalente; t =tiempo; ρ =densidad; $C, \gamma, \chi, \lambda, M$ =constantes; σ_T =tensión crítica de daño externo; σ_{max} =máxima tensión de tracción; σ_r =tensión residual interna.

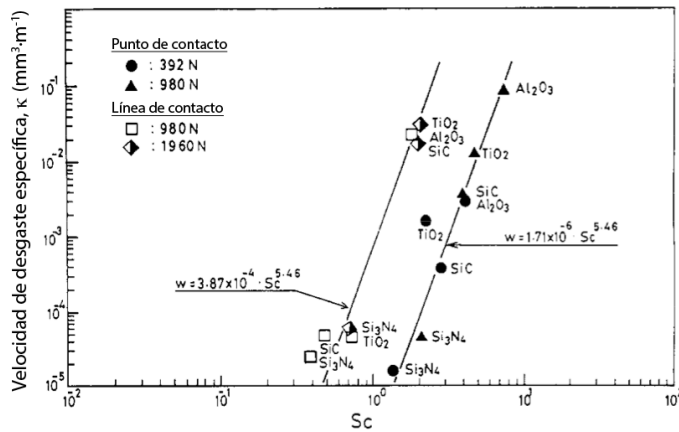


Figura 1.27. Relación entre Sc y κ para varios materiales cerámicos [38].

Por otra parte, Wang *et al.* [39] desarrollaron un modelo de predicción del desgaste basándose en el campo de tensiones que se generaba durante contacto Hertziano deslizante, que simularon de acuerdo con la Figura 1.28. Mediante un

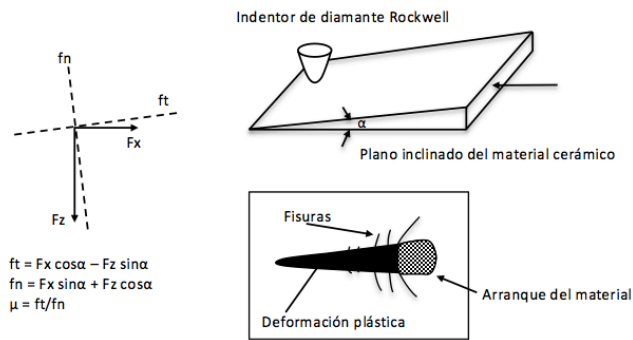


Figura 1.28. Esquema del dispositivo experimental de esfera en contacto con un plano inclinado. Elaboración propia a partir de [39].

análisis de mecánica de la fractura obtuvieron la siguiente expresión para la tensión crítica a la que se iniciaba la propagación de las fisuras (σ_D):

$$\sigma_D = \sigma_I^* \left(\frac{d^*}{d} \right)^{1/2} - \sum_i \sigma_{II_i} \tag{Ecuación 1.31}$$

donde σ_{II_i} son las tensiones residuales procedentes del procesamiento del material y por tanto internas, d es el tamaño de grano del material y $\sigma_{II_i}^*$ y d^* son las tensiones

residuales internas críticas y el tamaño de grano crítico a los cuales el material sufre microfractura espontanea en ausencia de contacto deslizante, respectivamente. Sin embargo, los parámetros críticos pueden resultar difíciles de medir. Asimismo puede obtenerse σ_D de forma experimental con el dispositivo de la Figura 1.28 como la tensión de inicio de fisuras.

Además, modelizaron las tensiones generadas en el contacto y obtuvieron que la máxima tensión (σ_{max}) se producía en el extremo posterior del punto de contacto, a la carga crítica (Figura 1.29). Según el modelo, cuando $\sigma_D = \sigma_{max}$ se producía la aparición de la primera fisura en la superficie y tenía lugar la transición entre el régimen dominado por la deformación plástica y el régimen dominado por la fractura.

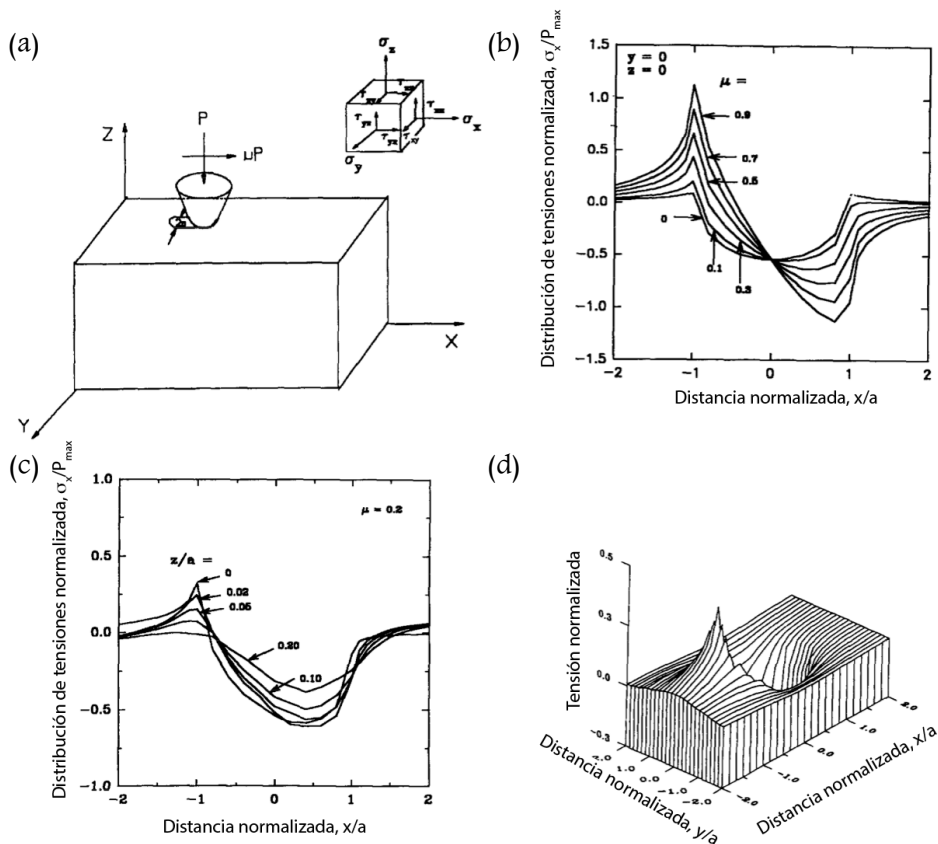


Figura 1.29. (a) Esquema del contacto deslizante y componentes de la tensión que actúa sobre un elemento diferencial; (b) distribución de tensiones σ_x normalizadas con la presión Hertziana a $y=0$ y $z=0$ con distintos valores de coeficiente de fricción; (c) distribución de tensiones σ_x normalizadas con la presión Hertziana en función de la distancia normalizada x/a con diferentes valores de z/a ; (d) distribución tridimensional de tensiones σ_x normalizadas con la presión Hertziana en función de las distancias normalizadas x/a e y/a en la superficie ($z/a=0$) [39].

Por otra parte, los autores llegaron a la siguiente expresión para el volumen desgastado:

$$V = C \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_D} \frac{DP}{H} \quad \text{Ecuación 1.32}$$

donde P es la carga normal, H la dureza del material, D la distancia de deslizamiento y C es un coeficiente que puede determinarse experimentalmente. Esta expresión coincide con la ley de Archard (ecuación 1.5), con $K = C \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_D}$. En ella, el cociente σ_{\max}/σ_D da la razón entre la tensión crítica de daño y la máxima tensión de tracción, dependiente tanto de las propiedades del material como de las condiciones de operación.

El modelo de Wang *et al.* [39] presenta ciertas limitaciones. De la aplicación experimental del modelo (en alúmina monofásica) se extrae que el coeficiente C varía al pasar de desgaste moderado a desgaste severo, lo que indica que su valor es dependiente del mecanismo de desgaste dominante. Por otra parte, los experimentos se llevan a cabo en ausencia de lubricación, con lo que los materiales serán susceptibles al desgaste corrosivo y este modo de desgaste no se considera en el modelo. Finalmente, para el cálculo de C en el modelo se asume que sólo actúa un mecanismo de desgaste por lo que las predicciones no serán válidas cuando actúen varios mecanismos simultáneamente.

En contraposición, los autores obtuvieron correlaciones lineales con coeficientes mayores a 0.9 entre el volumen desgastado calculado mediante la ecuación 1.32 y el medido experimentalmente (Figura 1.30), lo que indica que la bondad de los resultados dependerá en mayor medida del cálculo de C y de la no actuación simultánea de varios mecanismos de desgaste en cada régimen. De ser así, el modelo ciertamente se ajustará a los resultados experimentales de forma satisfactoria.

1.5 Antecedentes en SiC

Dado que la presente Tesis Doctoral se dedica al desgaste de cerámicos policristalinos de SiC, en este apartado se revisa la bibliografía referente al desgaste en este material. En particular, los estudios se clasifican en aquellos centrados en variables microestructurales y en los que estudian efectos relativos al tribosistema.

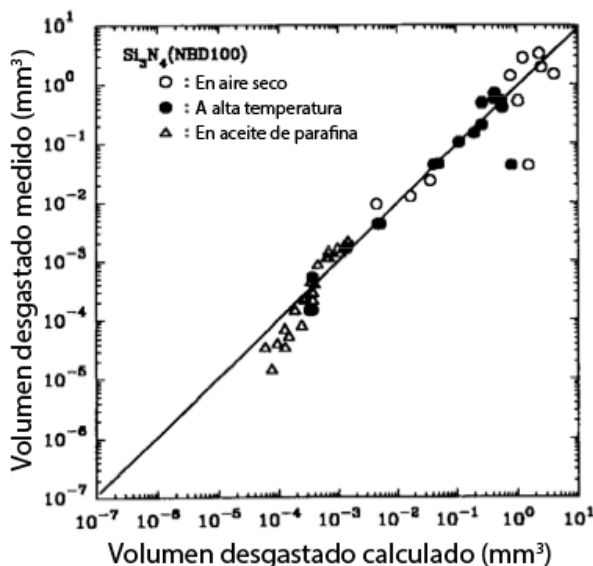


Figura 1.30. Comparación entre el volumen desgastado calculado mediante la ecuación 1.32 y medido experimentalmente en un material de Si_3N_4 desgastado en seco [39].

1.5.1 Efecto de la microestructura en la resistencia al desgaste de cerámicos de SiC

1.5.1.1 Efecto del tamaño de grano

El efecto beneficioso en las propiedades mecánicas de la reducción del tamaño de grano en materiales cerámicos de SiC ha sido mostrado en numerosos estudios en la literatura, tanto en materiales de SiC sinterizados en estado sólido (microestructura esencialmente monofásica) o con fase líquida (microestructura bifásica), además de aquellos materiales compuestos en los que el SiC es una fase minoritaria.

Con respecto al SiC sinterizado en estado sólido utilizando como aditivo de sinterización B_4C , Wang *et al.* [44] llevaron a cabo ensayos de erosión por impacto de partículas sólidas de SiC (dureza 25 GPa y tamaño medio 54 mesh) inmersas en un flujo de N_2 que chocaban con el material objeto de análisis localizado a 3–5 mm de distancia. El material estudiado se posicionó inclinado 15, 45, 60 y 90°, y se introdujeron en el equipo $10 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ de partículas de SiC que emergieron con velocidades de 35, 65 y $90 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. La velocidad de erosión se calculó como pérdida de peso del material que recibía el impacto dividido por el peso de partículas de SiC

inmersas en la corriente de gas ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Encontraron que la disminución del tamaño de grano del material desde 20.0–30.0 μm (sinterizado sin presión) hasta 2.0–3.0 μm (sinterizado con presión isostática en caliente) daba como resultado una reducción de la velocidad de desgaste (Figura 1.31.) que estaba controlada por la propagación de microfisuras, en un factor 4.8. Atribuyeron la mejora principalmente a la mayor tenacidad de fractura del material, pues sus resultados estaban en concordancia con Wiederhorn y Hockey [45]. Estos autores proponían que la velocidad de erosión de un material frágil (W) era directamente proporcional a la velocidad (v), tamaño (R) y densidad (ρ) de las partículas que impactan y a la dureza del material sobre el que impactan (H) e inversamente proporcional a la tenacidad del material que recibe el impacto (K_{IC}), de acuerdo con la expresión.

$$W \propto v^{2.8} R^{3.9} \rho^{1.4} K_{IC}^{-1.9} H^{0.48} \quad \text{Ecuación 1.33}$$

Según la ecuación 1.33 y las observaciones experimentales del estudio se concluyó que, de las empleadas (sinterización sin presión, presado uniaxial en caliente y presado isostático en caliente) la mejor técnica para sinterizar este tipo de materiales era la presión isostática en caliente, debido a menor porosidad, tamaño de grano más pequeño y mayor tenacidad a fractura del material resultante.

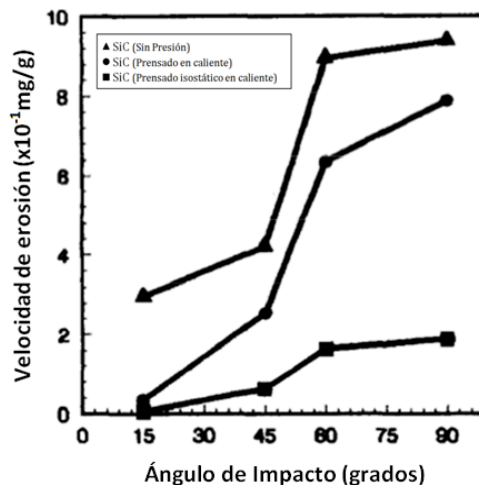


Figura 1.31. Velocidad de erosión de los tres cerámicos de SiC a distintos ángulos de impacto [44].

Dentro del campo de los materiales compuestos de SiC–Al₂O₃, Umanskii *et al.* [46] fabricaron materiales de SiC con contenidos de Al₂O₃ de entre un 20 y un 80%

en peso (con nomenclatura SIAL-x, donde x es el contenido de Al_2O_3) y en uno de ellos añadieron ZrO_2 en composición eutéctica con Al_2O_3 (16% en peso de ZrO_2 +34% en peso de Al_2O_3 ; nomenclatura SIAL-Z). Mientras que los compuestos SIAL-x presentaron tamaño de grano de SiC desde 12-16 μm , en SIAL-Z éste se redujo hasta 7-10 μm . Llevaron a cabo ensayos de desgaste en seco en geometría plano sobre plano (similar a la geometría *ball-on-flat* sustituyendo la bola indentora por un disco plano), donde el plano superior fue de acero Kh16N4, con velocidades de deslizamiento de entre 2 y 7 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ y cargas aplicadas de 1-7 MPa. La reducción del tamaño de grano de SiC en SIAL-Z resultó en una disminución de la velocidad de desgaste de hasta un factor 5 cuando la velocidad de deslizamiento fue 7 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ y la carga aplicada 5 MPa, y hasta un factor 2.5 en el coeficiente de fricción para una velocidad de deslizamiento 7 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ y una carga aplicada de 7 MPa (Figura 1.32) con respecto a los compuestos SIAL-x. Esto se atribuyó a la mejor adhesión entre SIAL-x y el plano de acero con respecto a SIAL-Z, que resultó en la formación de tribocapas gruesas con estructura laminar. Sin embargo, la microestructura de grano fino de SiC en SIAL-Z hizo que la tribocapa generada presentara un aspecto menos rugoso dando lugar a menor fricción y por tanto menores presiones locales y menor desgaste del material.

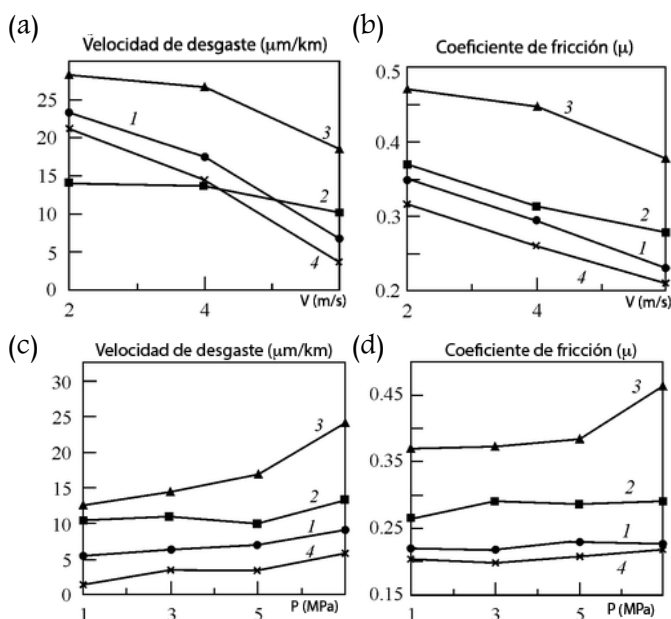


Figura 1.32. Velocidad de desgaste y coeficiente de fricción frente a velocidad de deslizamiento ($P=5$ MPa) - (a) y (b)- y carga aplicada ($V=7$ m/s) - (c) y (d)- para 1) SIAL-20, 2) SIAL-50, 3) SIAL-80, 4) SIAL-Z. SIAL-x son compuestos de $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3$, con x el % en peso de Al_2O_3 y SIAL-Z es el compuesto $\text{SiC}-34\text{Al}_2\text{O}_3-16\text{ZrO}_2$ [46].

Finalmente, Borrero-López *et al.* [47, 48] estudiaron, a través de ensayos de desgaste en la geometría de bola sobre tres discos, aplicando una carga central de 210 N y una velocidad de rotación de 100 rpm y con las muestras sumergidas en aceite de parafina, el efecto de la reducción del tamaño de grano en cerámicos de SiC de granos equiaxiados sinterizados con fase líquida de $Y_3Al_5O_{12}$, esto es, con microestructuras bifásicas. En particular, demostraron que al pasar de un tamaño de grano de 2 a $0.8 \mu\text{m}$ la transición al régimen de desgaste severo se retrasaba en un factor 2.6 (Figura 1.33) y por debajo de este tamaño el efecto era aun más pronunciado, pues al disminuir el tamaño de grano tan sólo en $0.2 \mu\text{m}$, desde 0.7 a $0.5 \mu\text{m}$, la transición se retrasaba en un factor 2.1 (Figura 1.34). Los autores justificaron este efecto en base al modelo de mecánica de la fractura descrito al inicio de la sección 1.4 [22]. Según el citado modelo, para materiales polifásicos un aumento del tamaño de grano de SiC (l en la ecuación 1.28) provoca un incremento en el factor de intensidad de tensiones sobre los defectos preexistentes en el material. Por otra parte, los autores encontraron que al aumentar el tamaño de grano la dureza del material, y por tanto su resistencia a la deformación plástica, disminuye. Esto provoca un aumento en la tensión inducida por plasticidad al incrementar el tamaño de grano ($\sigma_D(t)$; ecuación 1.28) y por lo tanto una mayor velocidad de desgaste moderado en el material de grano grueso. La combinación de estos dos factores hace que los materiales con tamaños de grano mayores alcancen antes la transición al régimen de desgaste severo.

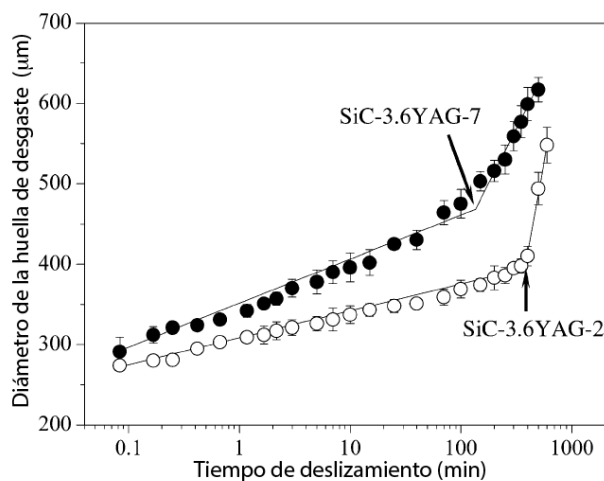


Figura 1.33. Diámetro de huella de desgaste en función del tiempo de deslizamiento para cerámicos de SiC sinterizados con un 3.6% en volumen fase líquida con tamaños de grano diferentes: $2 \mu\text{m}$ (SiC-3.6 YAG-7) y $0.8 \mu\text{m}$ (SiC-3.6 YAG-2) [47].

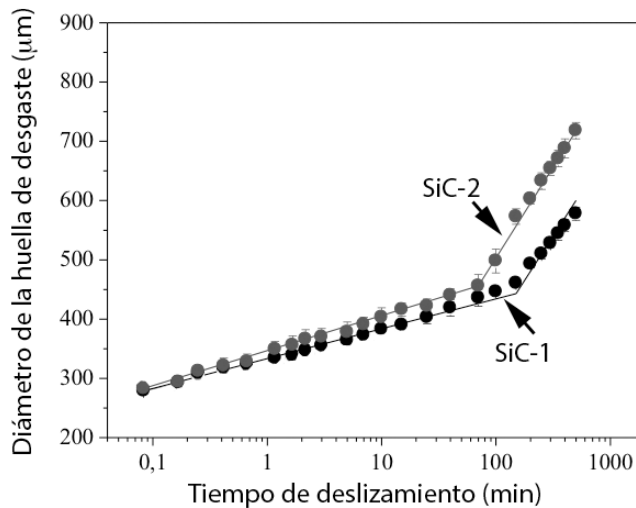


Figura 1.34. Diámetro de huella de desgaste en función del tiempo de deslizamiento para cerámicos de SiC sinterizados con un 7.3% en volumen de fase líquida con tamaños de grano $0.5 \mu\text{m}$ (SiC-1) y $0.7 \mu\text{m}$ (SiC-2) [48].

1.5.1.2 Efecto del contenido de fase intergranular

Para densificar cerámicos refractarios, generalmente no óxidos como el SiC, es común emplear aditivos de sinterización. Esto permite obtener muestras densas a temperaturas de sinterización más bajas. No obstante, el uso de aditivos conlleva la formación de una fase intergranular en la microestructura con propiedades distintas a los granos de SiC. Además, la presencia de dos fases dará lugar a tensiones residuales. De esta forma, la fase intergranular tiene un efecto importante sobre las propiedades mecánicas y la respuesta al desgaste de estos materiales, lo que ha motivado diferentes estudios que se resumen a continuación.

Guo *et al.* [49] sinterizaron materiales de SiC con fase intergranular de $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ y empleando como formador de poros CaCl_2 , que tenía capacidad para disolverse en solventes acuosos. Estudiaron la evolución del coeficiente de fricción al aumentar el contenido de CaCl_2 a través de un espectrómetro especial para medir fricción y desgaste (WTM-1E) operado con carga de 100 g, velocidad de fricción de 300 rad/min y radio de órbita de 6 mm. Obtuvieron una disminución en el coeficiente de fricción al aumentar el contenido de CaCl_2 que los autores atribuyeron a sus propiedades lubricantes. Modelizaron el proceso de formación de poros y posterior disolución de CaCl_2 según se muestra en la Figura 1.35. En ella se aprecia una primera etapa de pulido que tiene como objetivo reducir la rugosidad

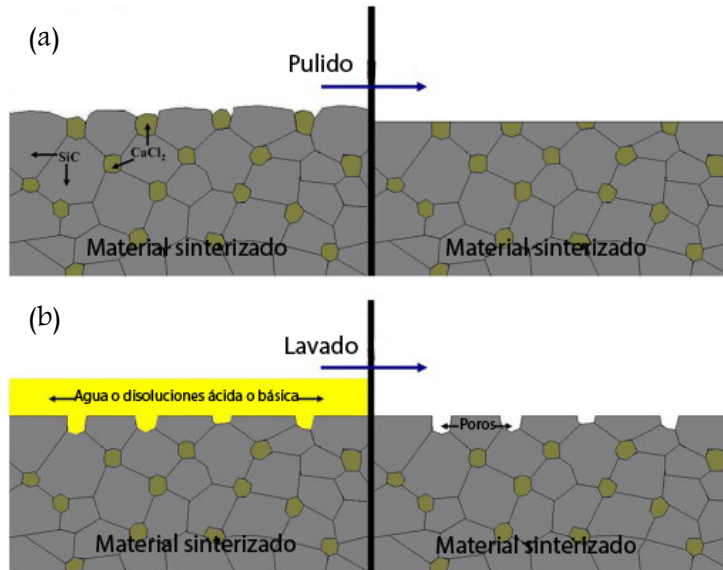


Figura 1.35. Etapas del modelo desarrollado por Guo et al. (a) Etapa de pulido y (b) etapa de disolución de CaCl₂ y generación de porosidad superficial [49].

superficial del material y exponer al exterior los cristales de CaCl₂ localizados en las fronteras de grano, así como una segunda etapa de lavado con solventes acuosos con objeto de disolver el CaCl₂ (una molécula de CaCl₂ es capaz de absorber seis moléculas de agua) y generar así una superficie porosa. Como puede verse en la Figura 1.36, un incremento de CaCl₂ mejoró la respuesta del material a la fricción

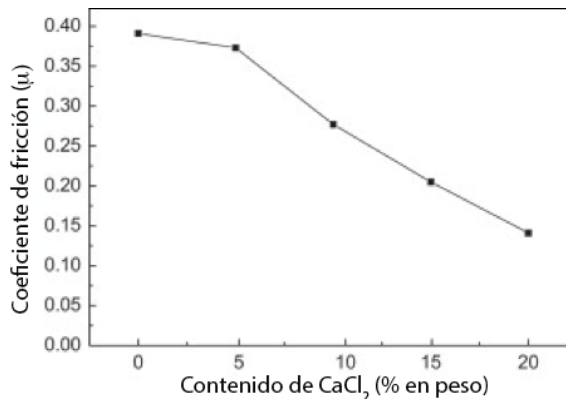


Figura 1.36. Evolución del coeficiente de fricción con el contenido de CaCl₂ en materiales de SiC sinterizados con CaCl₂, Y₂O₃ y Al₂O₃ [49].

en un factor 2.8 al pasar de un 0 a un 20% en peso de CaCl₂. No obstante, la principal limitación que presenta la adición de CaCl₂ es el empeoramiento de las

propiedades mecánicas (la dureza Vickers pasó de 22 GPa con un 0% en peso de CaCl_2 a ~ 14 GPa con un 20% en peso de CaCl_2 ; en las mismas condiciones la resistencia a flexión pasó de ~ 375 a ~ 225 MPa; Figura 1.37), por lo que a pesar de que disminuir el coeficiente de fricción puede ser beneficioso, el CaCl_2 previsiblemente no mejorará la resistencia a desgaste. Por otra parte la presencia de poros en el material supone la generación de zonas de concentración de tensiones que, sin duda, limitarán la aplicación estructural del material.

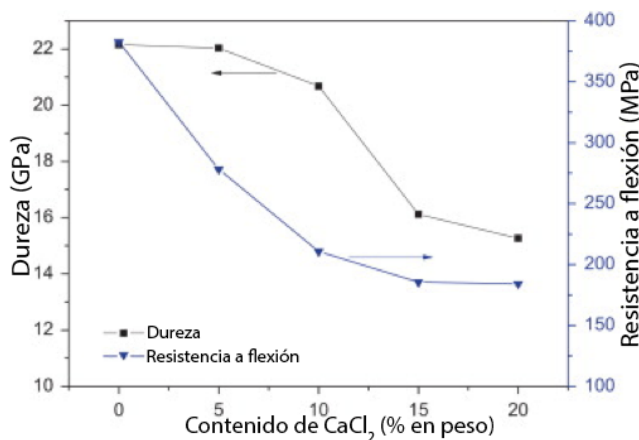


Figura 1.37. Evolución de la dureza y resistencia a la flexión con el contenido de CaCl_2 en materiales de SiC sinterizados con CaCl_2 , Y_2O_3 y Al_2O_3 [49].

Este empeoramiento en la resistencia al desgaste con el aumento del contenido de fase intergranular en los materiales de SiC también ha sido señalado por Kumar *et al.* [50]. Realizaron ensayos en la geometría *ball-on-flat* sin lubricación externa y a temperatura ambiente empleando como indentores bolas de SiC comercial de dureza 25–28 GPa que se mantuvieron fijas mientras que el disco del material a estudiar giró a velocidad 1000 rpm con un radio de 2 mm respecto al eje de rotación. Aplicaron cargas de 1, 6 y 13 N que resultaron en presiones máximas de contacto de 1.1, 1.9 y 2.5 GPa durante un tiempo de 15 minutos. Compararon materiales de SiC sinterizados con aditivos de $\text{AlN-Sc}_2\text{O}_3$ y obtuvieron un aumento en la velocidad de desgaste específica de hasta $\sim 12 \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ al aumentar el contenido en fase intergranular del 3% (denominado SCSc3) al 10% (denominado SCSc10) en peso. Atribuyeron sus resultados a las distintas microestructuras de los materiales: duplex con granos alargados y equiaxiados en SCSc3, y de grano equiaxiado en SCSc10. Por una parte, la propagación de fisuras

en la microestructura duplex de SCSc3 ocurre de una forma tortuosa debido a la presencia de granos de SiC alargados, mientras que la microestructura equiaxiada de SCSc10 no presenta este mecanismo de refuerzo ante la propagación de fisuras. En consecuencia, la tenacidad a fractura disminuye al aumentar el contenido en fase intergranular, pasando de un valor de $\sim 6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para SCSc3 a $\sim 3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para SCSc10. Debido a que los autores proponen como causa del desgaste la fractura y formación de tribocapas compuestas principalmente por SiO_2 , una mayor tenacidad resulta en una mayor resistencia a la propagación de fisuras responsables del arranque de material y por tanto en un menor desgaste del mismo. Por otra parte, el aumento en el contenido de fase intergranular supone un incremento en la proporción de interfases, lo que inevitablemente da lugar a mayores tensiones residuales. Esto también contribuye al mayor desgaste del material.

Borrero-López *et al.* [48] estudiaron el efecto del contenido de fase intergranular sobre la transición desgaste moderado/severo en cerámicos de SiC sinterizados con un 3.6% (SiC-3.6YAG-2), 7.3% (SiC-7.3YAG-2) y 23.2% (SiC-23.2YAG-2) en volumen de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Para ello realizaron ensayos en la geometría de bola sobre tres discos aplicando una carga central de 210 N, velocidad de rotación de 100 rpm y lubricación de aceite de parafina. Obtuvieron que una reducción de fase secundaria desde un 23.2 a un 7.3% en volumen resulta en un retraso en el tiempo de transición de un factor 2.8, y desde un 7.3 a un 3.6% en volumen un retraso de un factor 5 (Figura 1.38). Explicaron sus resultados en base a

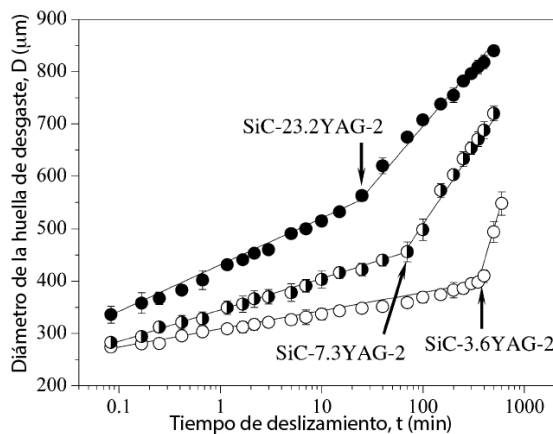


Figura 1.38. Diámetro de la huella de desgaste frente al tiempo de deslizamiento en cerámicos de SiC sinterizados con 3.6% (SiC-3.6YAG-2), 7.3% (SiC-7.3YAG-2) y 23.2% (SiC-23.2YAG-2) en volumen de fase líquida de YAG [48].

un modelo micromecánico expuesto en la sección 1.4 y en base a las ecuaciones 1.28 y 1.30. En particular, de acuerdo con la ecuación 1.30 la tensión residual en los materiales (q) aumenta al aumentar el contenido de fase intergranular. Por otra parte, un aumento de fase secundaria ocasiona una reducción en la dureza del material que da lugar a una mayor tensión inducida por plasticidad (σ_D). En conjunto, los mayores valores de q y σ_D que se obtienen al aumentar el contenido en fase intergranular suponen un incremento en el valor de $K(t)$ de acuerdo con la ecuación 1.28, y con ello un acortamiento en el tiempo de transición.

1.5.1.3 Efecto de la composición química de la fase intergranular

Por ser generalmente la fase intergranular la fase más pobre en cuanto a propiedades mecánicas, algunos autores han estudiado la influencia de su composición y propiedades mecánicas en la resistencia al desgaste del material.

Borrero-López *et al.* [51] mostraron que una forma de modificar la composición química de la fase secundaria en el sistema SiC-Y₃Al₅O₁₂ es mediante la sinterización con fase líquida en atmósfera de N₂, que consigue incorporar in situ nitrógeno al líquido durante el tratamiento térmico. Esto resulta en endurecimiento por solución sólida. Midieron la resistencia al desgaste del material a través de un tribómetro configurado en la geometría de bola sobre tres discos empleando una carga normal de 210 N, una velocidad de rotación de 100 rpm y con las probetas totalmente sumergidas en aceite de parafina viscoso (Figura 1.39). Los resultados se compararon con los obtenidos en un material sinterizado en atmósfera de Ar (SiC-Ar) con el mismo polvo de partida, observando que la transición al régimen de desgaste severo ocurrió con un adelanto de un factor 2.9 respecto al sinterizado en atmósfera de N₂ (SiC-N₂). Atribuyeron el mayor tiempo de transición en SiC-N₂ a la mayor dureza de la fase intergranular (23 GPa) con respecto a la de SiC-Ar (19 GPa) que, de acuerdo con el modelo propuesto por Cho *et al.* [22] descrito al inicio de la sección 1.4, da lugar a una tensión inducida por plasticidad ($\sigma_D(t)$; ecuación 1.28) menor en SiC-N₂, lo que supone una menor velocidad de desgaste moderado y un retraso en el tiempo de transición en este material.

Tatarko *et al.* [52] procesaron materiales compuestos de Si₃N₄/SiC y monofásicos de Si₃N₄, y los sinterizaron con fase líquida de varios óxidos de tierra rara (RE₂O₃) con tamaño de catión decreciente (RE³⁺). Hicieron ensayos en la

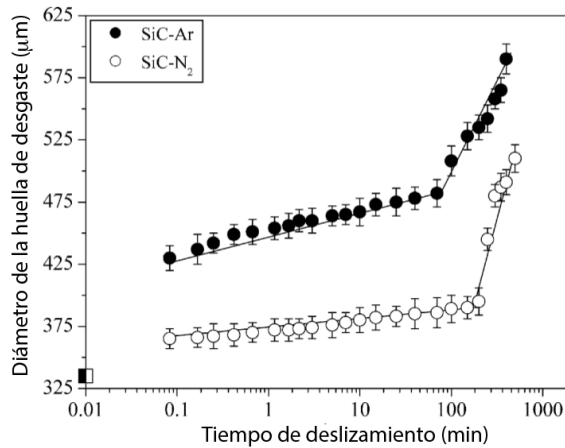


Figura 1.39. Diámetro de la huella de desgaste frente al tiempo de deslizamiento en materiales de SiC sinterizados con un 7.3% en volumen fase líquida de YAG en atmósferas de Argón (SiC-Ar) y Nitrógeno (SiC-N₂) [51].

geometría *ball-on-flat* sin lubricación externa utilizando como indentores bolas comerciales de Si₃N₄, carga aplicada de 5 N, distancia de deslizamiento de 500 m y velocidad de deslizamiento de 0.1 m·s⁻¹. Obtuvieron que al disminuir el tamaño del RE³⁺ se reducía la velocidad de desgaste específica de los materiales (tanto de Si₃N₄ como de Si₃N₄-SiC) y el coeficiente de fricción de los mismos (Figura 1.40). Demostraron que esto se debía a una mayor fortaleza del enlace RE-O al disminuir el tamaño del RE³⁺, lo cual aumentaba la dureza del material.

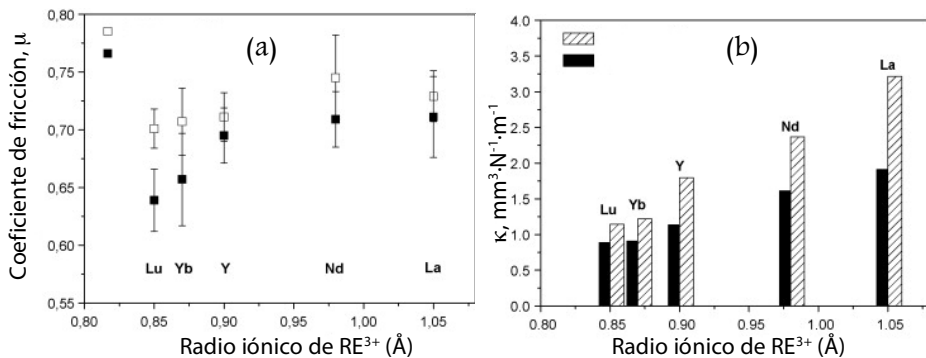


Figura 1.40. (a) Valores medios de los coeficientes de fricción y (b) velocidad de desgaste específica de los materiales de Si₃N₄ y los compuestos Si₃N₄-SiC.

1.5.1.4 Efecto del factor de aspecto de los granos de SiC

Por lo general, cuando se habla de microestructuras bimodales éstas pueden estar formadas por granos con factores de aspecto elevados, bien en su totalidad o

bien parcialmente, o puede tratarse de microestructuras de grano equiaxiado aunque con tamaños dispares dentro del mismo material. Estas microestructuras suelen presentar valores de tenacidad mayores a los que presentaría un material monomodal debido a la mayor efectividad de los mecanismos de refuerzo de la tenacidad como el puentado de fisuras. Previsiblemente la resistencia al desgaste también se verá afectada por la morfología y distribución de los granos, que además suelen constituir la fase más dura del material.

Kumar *et al.* [50] compararon materiales con microestructura de granos equiaxiados con materiales que presentaban una microestructura de granos equiaxiados y granos alargados, esto es, microestructuras bimodales (Figura 1.41).

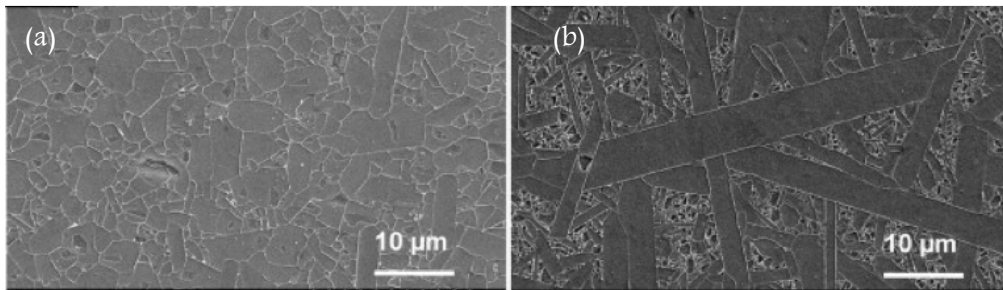


Figura 1.41. Microestructuras representativas de las superficies pulidas de los cerámicos (a) SiC+3%AlN-Y₂O₃ (b) SiC+3%AlN-SrO₃ [50].

Realizaron ensayos en la geometría *ball-on-flat* sin lubricación externa y en condiciones ambientales empleando como indentores bolas de SiC comercial que se mantuvieron fijas mientras que el disco del material a estudiar giraba a velocidad 1000 rpm, con un radio de 2 mm respecto al eje de rotación. Aplicaron cargas de 1, 6 y 13 N que resultaron en presiones máximas de contacto de 1.1, 1.9 y 2.5 GPa durante un tiempo de 15 minutos. Obtuvieron que el material con microestructura bimodal fue más resistente al desgaste (velocidad de desgaste específica del material bimodal $\sim 8 \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ menor que el material de grano equiaxiado). Identificaron como mecanismo de desgaste dominante la fractura, lo que da lugar a la generación de un gran volumen de partículas de desgaste. Posteriormente, estas partículas localizadas en la zona de contacto (en la que se alcanzan altas temperaturas) sufren oxidación, formando una tribocapa compuesta principalmente por SiO₂. Al ser el mecanismo de desgaste dominante la fractura, la propiedad mecánica más relevante a la hora de limitar la pérdida de material es la tenacidad a fractura. El material con

microestructura bimodal presentó una tenacidad de $6.4 \pm 0.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, frente a los $3.4 \pm 0.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ del material con grano equiaxiado. Esta mayor tenacidad supone una mayor resistencia a la propagación de fisuras y por lo tanto al desgaste del material.

Borrero-López *et al.* [53] estudiaron la resistencia al desgaste de materiales de SiC sinterizados con $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ con grano fino y equiaxiado (tamaño de grano $l=0.5 \mu\text{m}$; factor de aspecto $l/d=1.4$) y grano grueso y alargado ($l=3.1$; $l/d=4.0$) a partir de ensayos en la geometría de bola sobre tres discos aplicando una carga central de 210 N, velocidad de rotación de 100 rpm y lubricación de aceite de parafina. El material de grano equiaxiado presentó una velocidad de desgaste moderado un factor 2 mayor que el material de grano elongado. Por otra parte, en el material de grano elongado el tiempo de transición fue un factor 4.4 más tardío que en el material de grano equiaxiado (Figura 1.42). Los autores atribuyeron la drástica

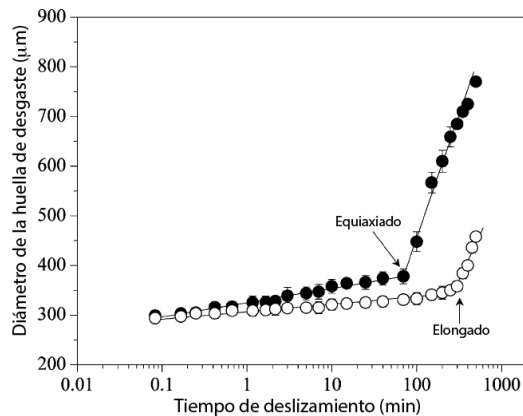


Figura 1.42. Diámetro de la huella de desgaste frente al tiempo de deslizamiento en cerámicas de SiC sinterizadas con fase líquida de YAG con microestructura de granos equiaxiados y de granos alargados [53].

mejora en la resistencia al desgaste moderado al aumentar el factor de aspecto de los granos de SiC a la diferente distribución de las fases en ambos materiales. Mientras que en el material con granos equiaxiados la fase conectada, y que por lo tanto controla la acumulación de deformación plástica es $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), en el material con granos de SiC alargados éstos forman una red interconectada que controla el proceso de deformación. Dado que la dureza del YAG ($\sim 17 \text{ GPa}$) es inferior a la de los granos de SiC ($\sim 30 \text{ GPa}$), el material de grano alargado es más resistente a la deformación y en consecuencia al desgaste moderado, lo que provoca el retraso de

la transición al régimen de desgaste severo. Finalmente, obtuvieron una reducción de factor 1.4 en la velocidad de desgaste severo al aumentar el factor de aspecto desde 1.4 (granos equiaxiados) hasta 4 (granos alargados). Al ser el mecanismo de desgaste dominante en este régimen la fractura, la mayor tenacidad del material de granos alargados da como resultado una menor velocidad de desgaste severo con respecto al material con granos equiaxiados.

Por otra parte, Sang *et al.* [54] procesaron mediante sinterización por reacción materiales de SiC con fase intergranular de Si con distintas microestructuras: granos finos y equiaxiados (SiC-Si/F, tamaño de grano de $\sim 50 \mu\text{m}$), granos gruesos y equiaxiados (SiC-Si/C, tamaño de grano de $\sim 90 \mu\text{m}$) y granos finos y gruesos equiaxiados (SiC-Si/M, microestructura bimodal con tamaños de grano de $\sim 50 \mu\text{m}$ y $\sim 90 \mu\text{m}$ en relación 1:1). Llevaron a cabo ensayos de desgaste a diferentes temperaturas (15–600 °C) en la geometría de *pin-on-disk*, en ausencia de lubricación externa, y empleando como indector y como disco el mismo material. La velocidad de deslizamiento fue $0.45 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, la carga aplicada 20 N y la distancia de deslizamiento 800 m. Los mecanismos de desgaste dominantes cambian al incrementar la temperatura: desde deformación a 15 °C hasta fractura a 600 °C (causada por acumulación de dislocaciones y corrosión en las fronteras de grano). A 600 °C la microestructura bimodal presenta una resistencia al desgaste un orden de magnitud mayor que las microestructuras unimodales ($\kappa_{\text{SiC-Si/M}} = 10^{-4} \text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, $\kappa_{\text{SiC-Si/F(SiC-Si/C)}} = 10^{-3} \text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, Figura 1.43), debido a la mayor capacidad del material bimodal para evitar la propagación de fisuras en un régimen dominado por la fractura, como se muestra en la Figura 1.44. En ella puede observarse como la

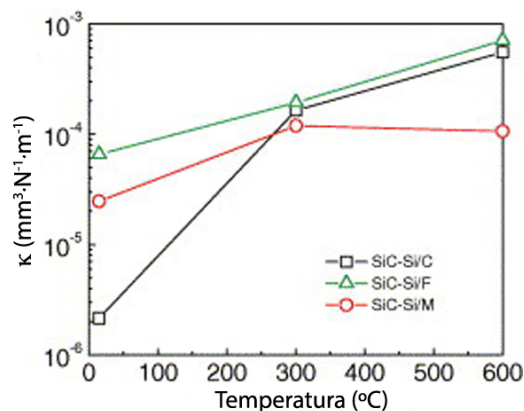


Figura 1.43. Velocidad de desgaste en función de la temperatura para materiales de SiC-Si con tamaño de grano grueso (SiC-Si/C), con tamaño de grano fino (SiC-Si/F) y con microestructura duplex (SiC-Si/M)[54].

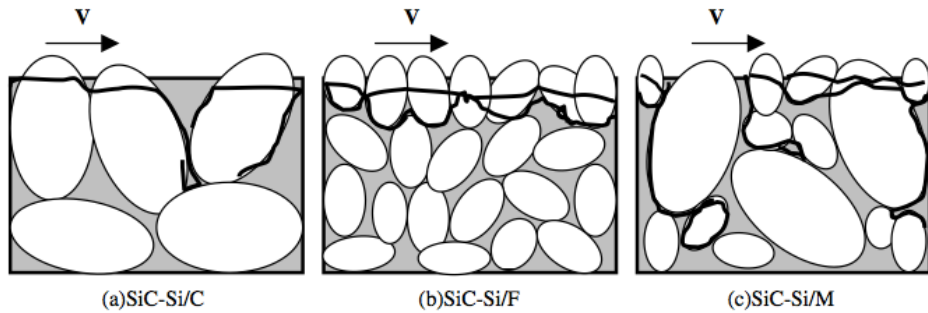


Figura 1.44. Esquema de los mecanismos de desgaste a temperatura elevada en materiales de (a) SiC-Si/C (b) SiC-Si/F y (c) SiC-Si/M [54].

evolución de las fisuras sigue un camino más tortuoso en el material bimodal, reduciéndose así el número de granos arrancados en el deslizamiento. Por el contrario, la coalescencia de fisuras en los materiales unimodales facilita la pérdida de granos de SiC por contacto deslizante.

Los estudios anteriores permiten extraer directrices de procesamiento básicas para la mejora de la resistencia al desgaste de cerámicos de SiC sinterizados con fase líquida vía control microestructural: la reducción del tamaño de grano y del contenido en fase intergranular, y el aumento del factor de aspecto de los granos de SiC y de la dureza de la fase intergranular. No obstante, queda por estudiar el efecto de variables adicionales relevantes. En particular, el efecto de la composición química de la fase intergranular sobre las transiciones desgaste moderado/desgaste severo, así como efectos microestructurales en el rango ultra-fino y nanométrico. La presente Tesis Doctoral se centra en estos aspectos, que serán presentados en el apartado de resultados y discusión.

1.5.2 Efecto del tribosistema en la resistencia al desgaste de cerámicos de SiC

1.5.2.1 Lubricación externa mediante líquidos

Los estudios sobre la resistencia al desgaste de cerámicos de SiC pueden llevarse a cabo bien en ausencia de lubricación externa o en presencia de la misma. Los lubricantes externos líquidos más usados son el agua, el aceite de parafina, de mayor viscosidad que el agua y, finalmente, hidrocarburos de baja viscosidad como la gasolina o el combustible diesel.

El SiC es un material ampliamente empleado en elementos mecánicos como cojinetes y sellos mecánicos presentes en bombas de impulsión. Estas aplicaciones se desarrollan en ambientes acuosos, y por ello es de suma importancia el conocimiento del tribosistema SiC-H₂O, lo que ha motivado diferentes estudios. Chen *et al.* [55] obtuvieron los valores de μ de la Figura 1.45 mediante la geometría

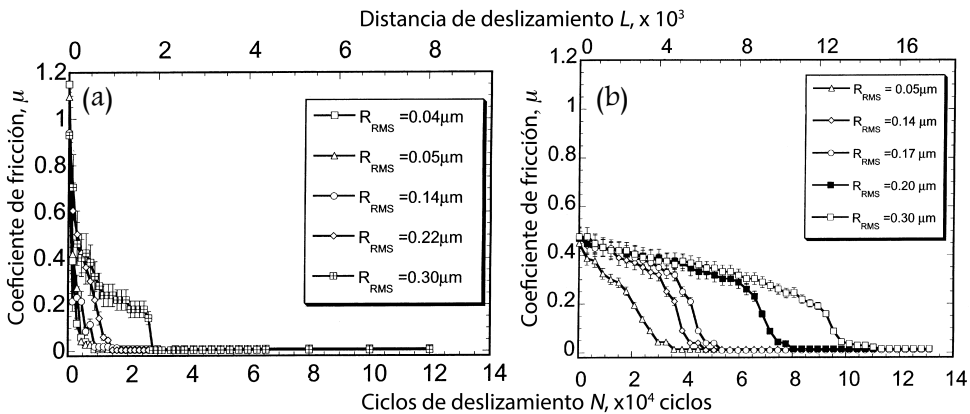
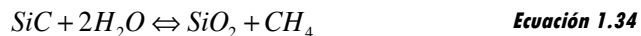
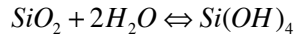


Figura 1.45. Variación del coeficiente de fricción con el número de ciclos de deslizamiento para (a) Si₃N₄ sinterizado con Al₂O₃ y Y₂O₃ y (b) SiC sinterizado con B, C y Al en lubricación acuosa, en función de la rugosidad inicial (R_{RMS}) [55].

pin-on-disk, utilizando el mismo material en el indente y en el disco (SiC sinterizado con un 3% en peso de B, C y Al, Si₃N₄ procesado con un 10% en peso de Al₂O₃/Y₂O₃), empleando como lubricante externo agua desionizada y aplicando una carga y velocidad de deslizamiento de 5 N y 120 mm·s⁻¹, respectivamente [55]. Para el SiC sinterizado con B, C y Al (Figura 1.45 (b)) se aprecia un primer periodo en el que los valores de coeficiente de fricción están en torno a 0.4, seguido de un rápido descenso hasta un valor estacionario. El descenso de μ se explica debido a que en las condiciones ensayadas el modo de desgaste inicial es la abrasión. Dado un determinado número de ciclos (10000–30000, en función de la rugosidad inicial) se forman productos de reacción que dan lugar a la aparición de una tribocapa lubricante de gel de sílice que ocasiona la disminución del coeficiente de fricción. En particular, se ha demostrado que las reacciones que tienen lugar entre el SiC, H₂O y sus productos de reacción son los siguientes [24, 55–57]:





Ecuación 1.36

No obstante, el tiempo necesario para alcanzar el régimen de baja fricción (tiempo de inducción) en SiC es muy prolongado si se compara con otro cerámico como es el Si_3N_4 cuya química con el agua es similar [24], como se ilustra en las Figuras 1.45 y 1.46. Los autores atribuyen las diferencias a los mecanismos de desgaste que actúan al inicio del deslizamiento en cada material bajo lubricación acuosa. Mientras que en Si_3N_4 el principal mecanismo es la oxidación durante todo el tiempo de deslizamiento, el SiC pasa por una primera etapa de desgaste abrasivo (superficie rugosa) debida a su menor tenacidad, que causa el desprendimiento de partículas de desgaste, y su mayor dureza que hace que las partículas desprendidas en el contacto sean más abrasivas con respecto al Si_3N_4 (dureza 31 GPa frente a 20–24 GPa y tenacidad $3.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ frente a $5.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Al ser el SiC más susceptible a la abrasión en la etapa inicial del deslizamiento en ambientes acuosos, se genera cierta turbulencia en la zona de contacto que no permite alcanzar el régimen triboquímico. En consecuencia, el pulido superficial progresivo es lo que permite que se alcance el régimen triboquímico en menos tiempo.

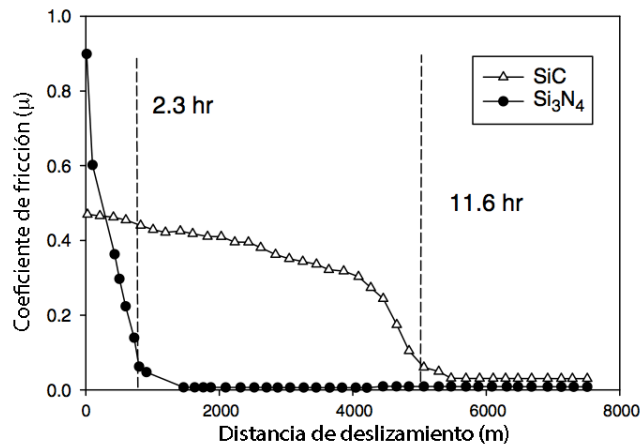


Figura 1.46. Coeficiente de fricción de SiC y Si_3N_4 frente a distancia de deslizamiento y tiempos de inducción en ambos materiales [24].

Con el objeto de reducir el tiempo de inducción en el SiC bajo lubricación acuosa, Gates *et al.* [24] introdujeron partículas de diamante en el lubricante acuoso en los instantes iniciales de deslizamiento (que posteriormente eliminaron para limitar el desgaste abrasivo). De esta manera se produce una aceleración en el

pulido superficial que permite reducir la turbulencia en la zona de contacto y generar una capa estacionaria de SiO_2 que reduce el valor de μ .

Sin embargo, el funcionamiento real en la industria implica numerosas paradas y arranques que dificultan que se alcance el régimen triboquímico cuando el lubricante empleado es agua. Anderson *et al.* [58] estudiaron la evolución del coeficiente de fricción en cojinetes de SiC lubricados con agua en ciclos de parada y arranque (Figura 1.47). Para ello llevaron a cabo ensayos en prototipos formados

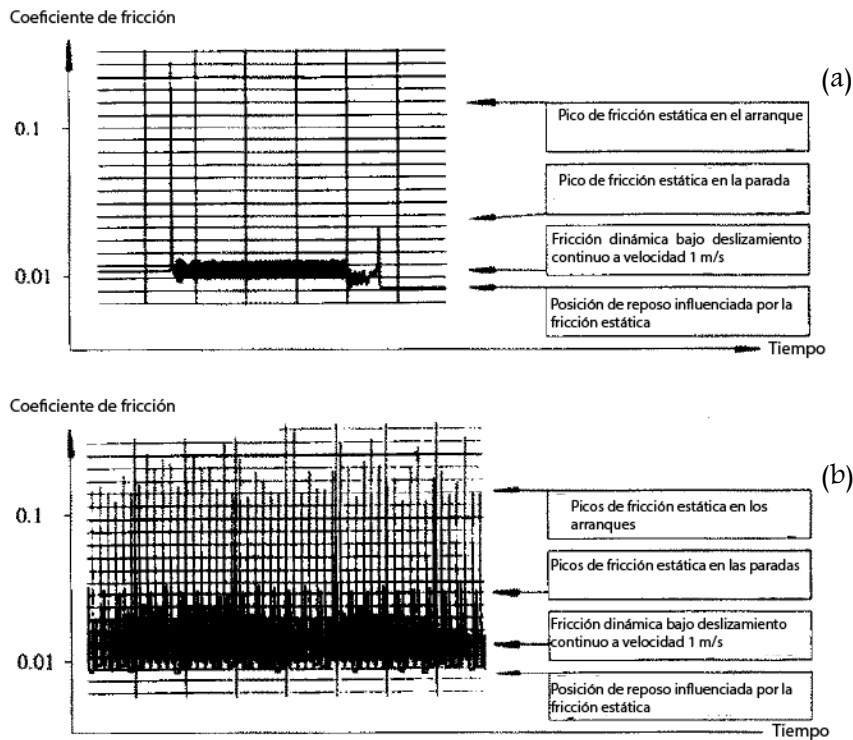
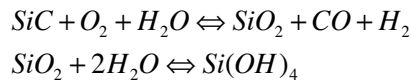


Figura 1.47. Evolución del coeficiente de fricción en cerámicos de SiC bajo condiciones (a) una única parada y (b) paradas y arranques sucesivos [58].

por cojinetes de acero recubiertos con camisas de SiC que giraban en el interior de soportes de SiC, bajo cargas en el rango 2.5–4 kN y velocidades de deslizamiento máximas de $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Encontraron que los cerámicos de SiC (durezas $\sim 20\text{--}30 \text{ GPa}$, tenacidades $2.9\text{--}6.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ y tamaños de grano $2\text{--}15 \mu\text{m}$) eran muy adecuados en estas condiciones (volúmenes desgastados de $\sim 10^{-9}\text{--}10^{-8} \text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) y que los parámetros de diseño más importantes eran la rugosidad superficial (a menor rugosidad mayor superficie de contacto, y por tanto menor presión y mejor

funcionamiento del cojinete), la porosidad (perjudicial pues empeora las propiedades mecánicas y puede dar lugar a la aparición de fisuras) y el uso de fases intergranulares resistentes al desgaste por corrosión (evitar usar una fase intergranular de Si).

El desgaste triboquímico SiC-H₂O también se produce al realizar ensayos de desgaste sin lubricación, gracias a la humedad relativa presente en el ambiente. Takadoun *et al.* [59] estudiaron el efecto de la humedad relativa en la velocidad de desgaste y en el coeficiente de fricción en cerámicos de SiC (dureza 27 GPa, tenacidad 3.3 MPa·m^{1/2} y módulo elástico 420 GPa) mediante ensayos en la geometría de *pin-on-disk*, aplicando cargas en el rango 30-50 N, velocidad de deslizamiento de 2 mm·s⁻¹, distancias de deslizamiento totales de 2-4 m, atmósfera controlada con humedades relativas de 20%, 50% y 90%, y temperatura de 19 °C. Obtuvieron una disminución en la velocidad de desgaste específica desde ~10⁻³ mm³·m⁻¹·N⁻¹ hasta ~5·10⁻⁵ mm³·m⁻¹·N⁻¹ al incrementar la humedad relativa de un 20% a un 50%, mientras que el coeficiente de fricción en estado estacionario disminuyó desde ~0.7 hasta ~0.2 (Figura 1.48). Esta disminución ha sido asociada por varios autores a la formación de una capa lubricante de gel de sílice, que se genera a través del siguiente mecanismo de reacción [59-61]:



Ecuación 1.37

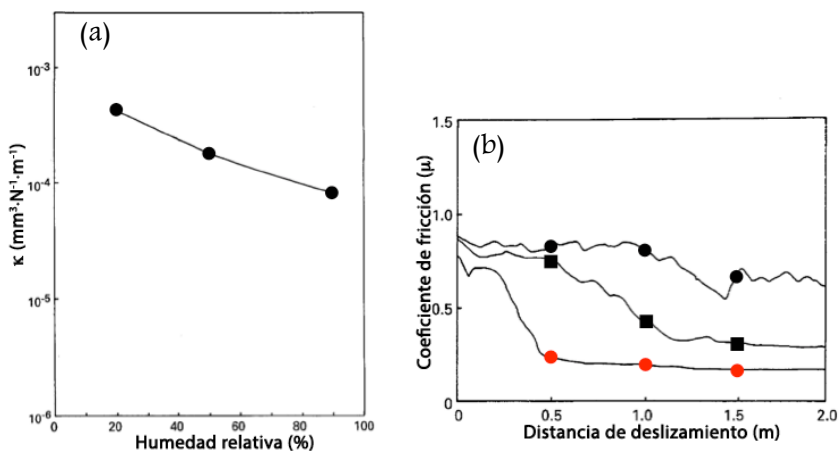


Figura 1.48. (a) Evolución de la velocidad de desgaste con la humedad relativa en el sistema (•) SiC/SiC (b) evolución del coeficiente de fricción con la distancia de deslizamiento en el sistema SiC/SiC para distintos valores de humedad relativa: (•) 20%, (■) 50% y (●) 90% [59].

Las propiedades mecánicas que presentan los materiales cerámicos y en concreto el SiC los hacen también adecuados para ciertas partes de los motores de inyección directa como las bombas de inyección o los pistones y cilindros, que están sometidas a contactos deslizantes y soportan presiones de hasta 300 bares lubricados únicamente por el combustible. Tradicionalmente estas piezas han sido fabricadas a partir de materiales metálicos que, sin embargo, sufren desgaste severo a esas cargas. Hänstschke y Spicher [62] estudiaron la resistencia al desgaste de materiales comerciales de Al_2O_3 (F99.7, Friatec) y SiC (EKasic F, ESK) bajo lubricación con iso-octano y gasolina libre de sulfuro, y los compararon con un material de referencia de acero endurecido. En el ensayo de desgaste simulaban condiciones cercanas a la realidad, fabricando pistones y cilindros de los materiales (Figura 1.49), con velocidades de deslizamiento de entre 300–2900 rpm y cargas aplicadas de 100–300 bares. En SiC y Al_2O_3 estas presiones de contacto se encuentran dentro del régimen elástico, a pesar de lo cual el deslizamiento prolongado puede dar lugar a la aparición de efectos de fatiga con un modo de desgaste dominado por la fractura y la pérdida de integridad estructural del material. Estudiaron la evolución de los coeficientes de fricción con el número de ciclos y obtuvieron valores más bajos para el par SiC/SiC (~ 0.2) que para el par $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (~ 0.3). (Figura 1.49). Los autores encontraron más adecuado el uso de SiC en este tipo de aplicaciones debido a su menor coeficiente de fricción, aunque obtuvieron mucha variabilidad en el mismo. Además sugirieron que era necesario un mayor estudio del periodo de arranque y la simulación de etapas sucesivas parada–arranque, así como un conocimiento más exhaustivo del efecto de las condiciones de operación sobre la transición al régimen de desgaste severo.

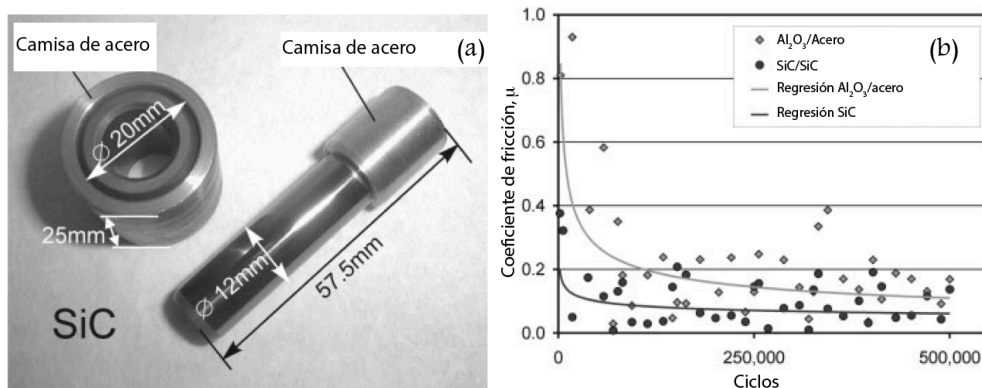


Figura 1.49. (a) Pistón y cilindro de SiC y (b) evolución de los coeficientes de fricción con el número de ciclos para el par SiC/SiC y $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{acero}$ [62].

1.5.2.2 Efecto de la carga aplicada

Kumar *et al.* [50] evaluaron el efecto de la carga aplicada sobre el coeficiente de fricción y la velocidad de desgaste específica en cerámicos de SiC sinterizados con un 3% en peso de aditivos de $\text{AlN-Sc}_2\text{O}_3$ (SCSc3) o $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3$ (SCY3) y un 10% en peso de $\text{AlN-Sc}_2\text{O}_3$ (SCSc10). Realizaron ensayos en la geometría de *ball-on-flat* sin lubricación externa y en condiciones ambientales empleando como indentores bolas de SiC comercial de dureza 25–28 GPa que se mantuvieron fijas mientras que el disco del material a estudiar giró a velocidad 1000 rpm con un radio de 2 mm respecto al eje de rotación, generando una huella residual en forma de circunferencia. Aplicaron cargas de 1, 6 y 13 N que resultaron en presiones máximas de contacto de 1.1, 1.9 y 2.5 GPa durante un tiempo de 15 minutos. Obtuvieron una reducción en el coeficiente de fricción (desde ~ 0.55 hasta ~ 0.25) y un aumento de la velocidad de desgaste específica ($\sim 10^{-5}$ a $\sim 55 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) al aumentar la carga aplicada de 1 a 13 N (Figura 1.50), además de un cambio en los modos de desgaste al incrementarse la carga: desde desgaste por fatiga a desgaste corrosivo. Cuando aplicaron una carga de 1 N, el desgaste de los

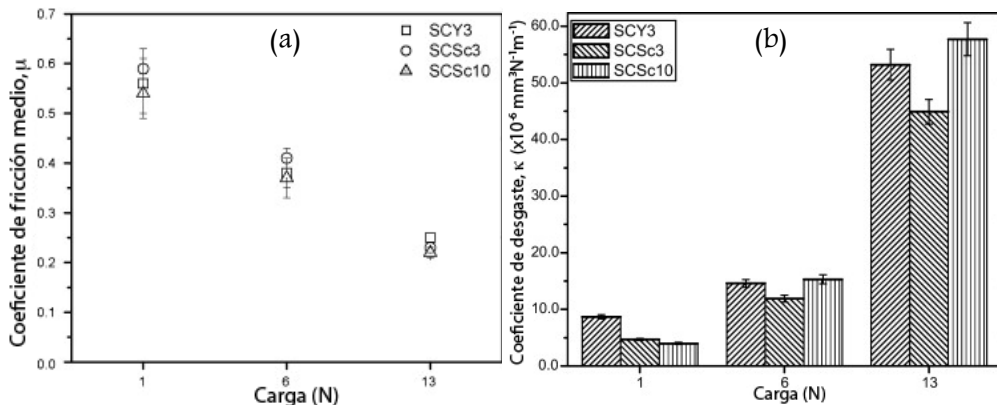


Figura 1.50. Representaciones gráficas de (a) coeficiente de fricción y (b) velocidad de desgaste en función de la carga aplicada en materiales de SiC con aditivos de $\text{AlN-Sc}_2\text{O}_3$ (3% en peso: SCSc3 y 10% en peso: SCSc10) y $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3$ (3% en peso: SCY3) [50].

materiales se produjo por la aparición de efectos de fatiga durante el deslizamiento. La fatiga juega un papel fundamental en la propagación de fisuras durante el deslizamiento pues no se produce hasta un cierto nivel de tensiones, que una vez superado da lugar a una propagación rápida de las fisuras. El aumento de la carga hasta 6 N y posteriormente a 13 N hizo que se generase tal cantidad de partículas de

desgaste por efectos de fatiga que formaron una capa triboquímica. Por un lado, la formación de la tribocapa redujo el coeficiente de fricción. Pero por otra parte, la sucesiva eliminación por fractura y reformación condujeron a mayores velocidades de desgaste específicas. A mayor carga, mayor era la tasa de eliminación de la tribocapa, y por ello mayor la velocidad de desgaste específica sufrida por el material.

En otro estudio, Blomberg *et al.* [63] evaluaron el desgaste en función de la carga en cerámicos de Si-SiC (SiC con infiltraciones de Si, tamaño de grano de 2–8 μm). La geometría empleada en los ensayos de desgaste fue la de *flat-on-flat*, similar a la de *pin-on-disk* salvo que el indente se sustituyó por un disco plano. Aplicaron cargas normales de 5, 10, 20, 40 y 80 N, velocidades de deslizamiento de 0.5, 1.0, 2.0 y 4.0 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ y distancias de deslizamiento de 1000 m. En la Figura 1.51 se observa la evolución de la velocidad de desgaste específica con la carga aplicada a velocidad

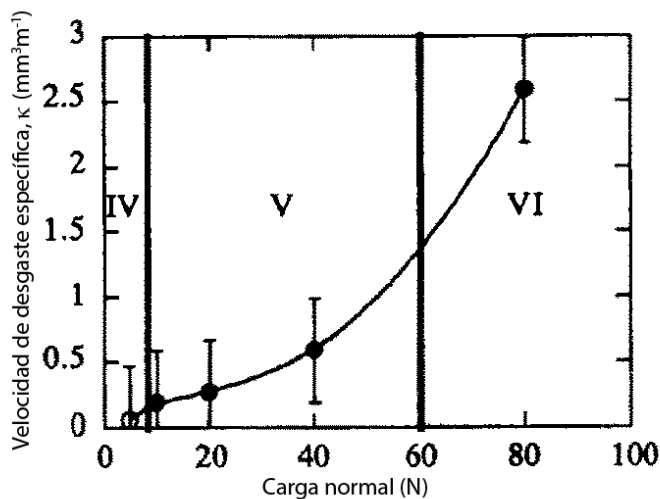


Figura 1.51. Velocidad de desgaste específica de cerámicos de Si-SiC con respecto a la carga normal aplicada a una velocidad de deslizamiento de 1.0 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ [63].

de deslizamiento constante. Como se aprecia, la velocidad de desgaste aumentó al aumentar la carga aplicada. En particular, los autores distinguieron tres regiones que nombraron como IV, V y VI. A cargas bajas (región IV) denominaron el mecanismo de desgaste como oxidación con formación de capa pasivante, y comprobaron mediante espectroscopía dispersiva de rayos X (EDS) la existencia de una capa de SiO_2 que cubría la huella de desgaste con un bajo contenido en carbono, lo cual podría provenir del arranque de partículas de SiC. Al aumentar la carga

aplicada (región V), la temperatura en la zona de contacto llegó a valores por encima de los 1100 °C. Esto dio lugar a la descomposición térmica del SiO₂ en SiO y al paso a un régimen de oxidación activa sin formación de capa pasivante. La tribocapa formada en este régimen presentó una adherencia menor al sustrato de Si-SiC y una menor cobertura del mismo. Para cargas elevadas (VI) los autores identificaron como mecanismo principal de desgaste la abrasión con aparición de efectos de fatiga, siendo un mecanismo secundario la corrosión, con la aparición de zonas aisladas cubiertas por tribocapas de SiO₂, SiC o SiO.

En cuanto a la evolución del coeficiente de fricción con la carga aplicada, Blomberg *et al.* [63] la explicaron en relación con el mecanismo por el que el material se desgastó en cada condición, y lo hicieron para dos velocidades de deslizamiento: 2 y 4 m·s⁻¹ (Figura 1.52). A la velocidad de deslizamiento de 2 m·s⁻¹ los autores identificaron como mecanismo de desgaste el corrosivo con formación de una tribocapa de SiO que, como se ha comentado previamente, presentaba propiedades lubricantes pobres. Sin embargo, al aumentar la carga aplicada la mayor cantidad de partículas de SiO formadas ocasionaron una reducción del coeficiente de fricción, aunque los valores se mantuvieron siempre por encima de 0.8. Por otra parte, a la velocidad de deslizamiento de 4 m·s⁻¹ los autores encontraron que el mecanismo de desgaste dominante era la corrosión con formación de tribocapa de SiO₂, de ahí que los valores de μ fueran de ~0.3 con una carga de 5 N y siempre menores a 1. A esta velocidad μ aumentó con la carga aplicada, debido a la mayor tasa de eliminación de la tribocapa.

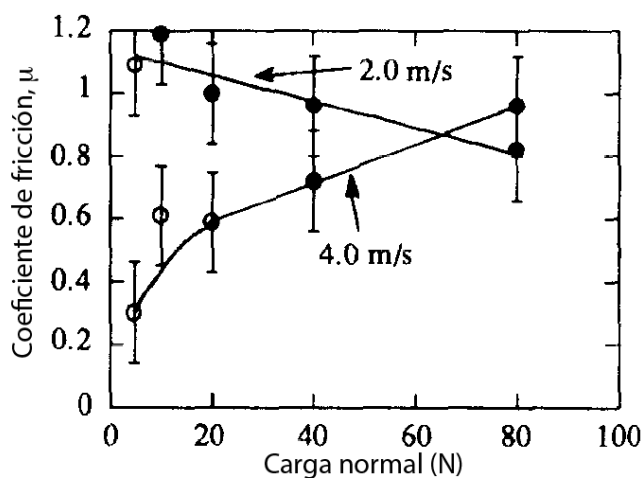


Figura 1.52. Coeficiente de fricción en cerámicos de Si-SiC frente a la carga central a 2.0 m·s⁻¹ y 4.0 m·s⁻¹[63].

Cho *et al.* [64] estudiaron el efecto de la carga central sobre la transición al régimen de desgaste severo en cerámicos de SiC sinterizados con un 5% en peso de Al_2O_3 (tamaño de grano 1–4 μm , dureza Vickers 28 GPa, tenacidad de fractura 3.6 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ y resistencia a flexión 610 MPa). Emplearon la configuración de bola sobre tres discos, con una velocidad de deslizamiento de $0.04 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, cargas normales de 120, 200, 280 y 360 N, y lubricación mediante aceite de parafina. Demostraron que la disminución de la carga central daba como resultado un retraso en el tiempo de transición al régimen de desgaste severo (Figura 1.53), llegando incluso a no producirse durante el tiempo de ensayo cuando la carga aplicada fue de 120 N. En el marco del modelo explicado en la sección 1.4 (ecuación 1.28), una mayor carga aplicada resulta en un aumento de $\sigma_D(t)$. Esto da lugar a un mayor incremento del factor de intensidad de tensiones con el tiempo que hace que se alcance antes el valor crítico correspondiente a la tenacidad a fractura del material, y con ello el tiempo de transición se acorta. Cuando se aplica una carga central de 120 N $\sigma_D(t)$ crece a una velocidad lo suficientemente lenta como para que en el tiempo de deslizamiento $K(t)$ no alcance el valor crítico correspondiente a ${}^{FG}K_{IC}$ y por ello no tenga lugar la transición al régimen severo.

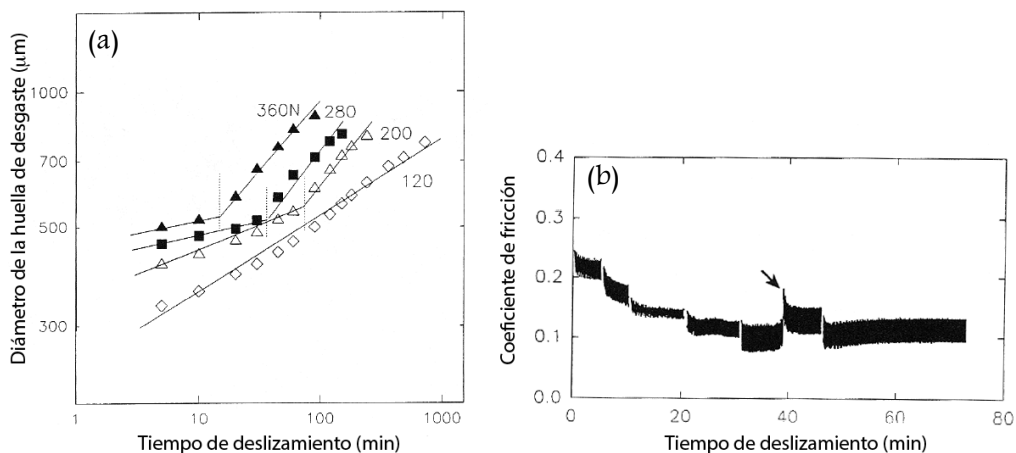


Figura 1.53. (a) Diámetro de la huella de desgaste frente al tiempo de deslizamiento para tribosistemas con distintas cargas centrales en cerámicos de SiC y (b) coeficiente de fricción como función del tiempo de deslizamiento con una carga aplicada de 280 N. Las discontinuidades corresponden con las interrupciones en los ensayos de desgaste para medir el diámetro de huella y la flecha señala el aumento momentáneo en el coeficiente de fricción, indicativo de la transición [64].

Por tanto, un aumento de la carga aplicada a una superficie que desliza sobre otra genera una mayor severidad en el contacto y con ello un incremento en la

velocidad de desgaste específica del material [50, 63]. Sin embargo, el efecto sobre el coeficiente de fricción depende de los mecanismos de desgaste a los que el material está sujeto en cada condición [50, 63, 64]. En cuanto al efecto de la carga sobre la transición, un aumento de la misma supone un adelanto en el inicio del régimen de desgaste severo [64].

1.5.2.3 Efecto de la velocidad de deslizamiento

Woydt *et al.* [65] ensayaron materiales comerciales de SiC sinterizados por reacción con 8–12% en peso de Si libre (Silit Sk 308, microestructura con granos de SiC equiaxiados) y con un 12–15% en peso de Si libre (Silit Sk 5311, microestructura con granos de SiC bimodales) mediante la geometría de *pin-on-disk* sin lubricación externa, a una carga normal de 10 N, velocidades de deslizamiento de entre 0.03 y 3 m·s⁻¹ y temperaturas en el rango de 22–800 °C. A temperatura ambiente obtuvieron un aumento del valor de la velocidad de desgaste específica (κ) al aumentar la velocidad de deslizamiento. Por su parte, el coeficiente de fricción (μ) se mantuvo prácticamente constante (Figura 1.54). Los autores identificaron como mecanismo principal de desgaste a bajas velocidades (<3 m·s⁻¹) el pulido superficial, mientras que a 3 m·s⁻¹ observaron productos de reacción provenientes del mecanismo de desgaste corrosivo, si bien la tribocapa fue tan fina que no influyó en el coeficiente de fricción.

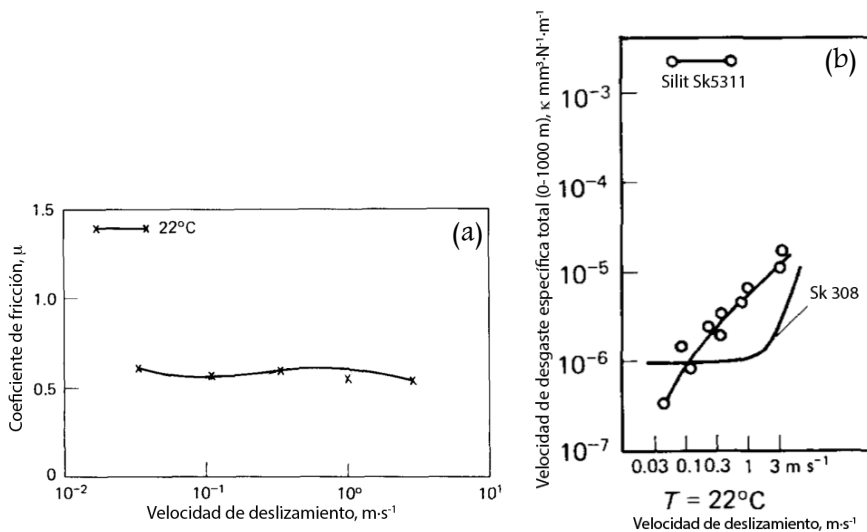


Figura 1.54. (a) Coeficiente de fricción del material Silit Sk 308 y (b) velocidad de desgaste específica de los materiales Silit Sk 308 y Silit Sk 5311 en función de la velocidad de deslizamiento a temperatura ambiente (22 °C) [65].

Blomberg *et al.* [63] estudiaron el efecto de la velocidad de deslizamiento en la velocidad de desgaste específica y el coeficiente de fricción en cerámicos de Si-SiC (SiC con infiltraciones de Si, tamaño de grano de 2-8 μm). La geometría empleada en los ensayos de desgaste fue la de *flat-on-flat*, similar a la de *pin-on-disk* salvo en que el indente se sustituye por un disco plano, aplicaron cargas normales de 5, 10, 20, 40 y 80 N, velocidades de deslizamiento de 0.5, 1.0, 2.0 y 4.0 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, y distancias de deslizamiento de 1000 m. Con respecto al efecto de la velocidad de deslizamiento en la velocidad de desgaste específica, ésta mostró un máximo a 2 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figura 1.55), que los autores relacionaron con el mecanismo de desgaste predominante. Mientras que en la región IV el mecanismo principal fue la formación de una tribocapa lubricante de SiO_2 , en la región V el mecanismo de desgaste corrosivo dio lugar a la formación de SiO de propiedades lubricantes pobres, que explica la mayor velocidad de desgaste específica.

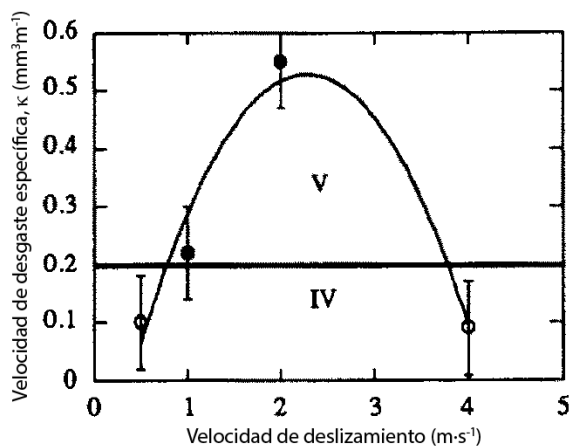


Figura 1.55. Velocidad de desgaste específica de cerámicos de Si-SiC con respecto a la velocidad de deslizamiento a 20 N. Los puntos sin rellenar corresponden al régimen de oxidación con formación de tribocapa de SiO_2 y los puntos rellenos a los regímenes de oxidación con formación de tribocapa de SiO y fatiga [63].

Con respecto al coeficiente de fricción, la evolución con la velocidad de deslizamiento fue similar a la de la velocidad de desgaste específica (Figura 1.56). Los mayores valores se alcanzaron para el mecanismo de desgaste de corrosión con formación de SiO ; los valores más bajos se obtuvieron para la formación de una tribocapa lubricante de SiO_2 . Según los autores el incremento de la velocidad de deslizamiento aumenta la temperatura en la zona de contacto. Esto puede ocasionar un cambio en el modo de desgaste desde abrasivo a corrosivo, y dentro del

mecanismo corrosivo los productos de reacción pueden ser SiO o SiO₂ [63, 65]. La formación de SiO da como resultado un aumento del coeficiente de fricción y la velocidad de desgaste específica, mientras que cuando el producto formado es SiO₂ el efecto suele ser la disminución del coeficiente de fricción por la formación de una tribocapa lubricante [63]. En este caso la evolución de la velocidad de desgaste específica dependerá de la estabilidad de la tribocapa, es decir, de la velocidad de eliminación y reformación de la misma.

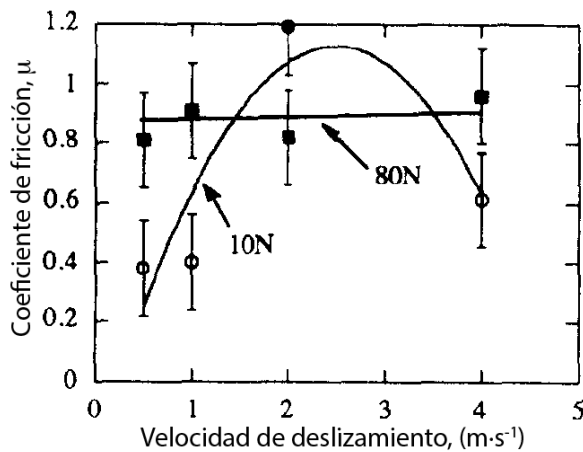


Figura 1.56. Coeficiente de fricción en cerámicos de Si-SiC frente a la velocidad de deslizamiento a 10 y 80 N. Los puntos sin rellenar corresponden al régimen de oxidación con formación de tribocapa de SiO₂ y los puntos rellenos a los regímenes de oxidación con formación de tribocapa de SiO y fatiga [63].

1.5.2.4 Efecto de la temperatura

Existe una gran divergencia en los resultados sobre desgaste de cerámicos de SiC a distintas temperaturas. Esto se ha atribuido a las diferencias presentes en la microestructura del material de partida o a la configuración del tribosistema y a los distintos mecanismos de desgaste experimentados por el material.

Dong *et al.* [66] investigaron α -SiC sinterizado en estado sólido empleando como aditivos de sinterización B y C, con un tamaño de grano de 4 μm y con regiones de 10 μm de diámetro medio que identificaron como B₄C amorfo. Llevaron a cabo ensayos de desgaste en la geometría de *ball-on-flat*, con una velocidad de deslizamiento de $1.4 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, carga normal de 3.2 a 98 N, longitud de ciclo de 10 mm y distancia total de deslizamiento de 10 m en ausencia de lubricación externa. Estudiaron la evolución del coeficiente de fricción y la velocidad de desgaste específica en función de dos parámetros: temperatura y carga normal (Figuras 1.57

y 1.58). A cargas bajas (Figura 1.57 línea continua, 3.2 y 4.9 N) el coeficiente de fricción aumentó con la temperatura hasta 200 °C. Los autores identificaron el mecanismo de desgaste en esta sección como abrasivo. Para temperaturas mayores a 200 °C μ disminuyó bruscamente para finalmente crecer suavemente. Esto se justificó aludiendo al cambio en el mecanismo de desgaste a corrosivo con formación de una tribocapa de SiO₂ que para temperaturas mayores a 400 °C se eliminaba por fractura de la misma.

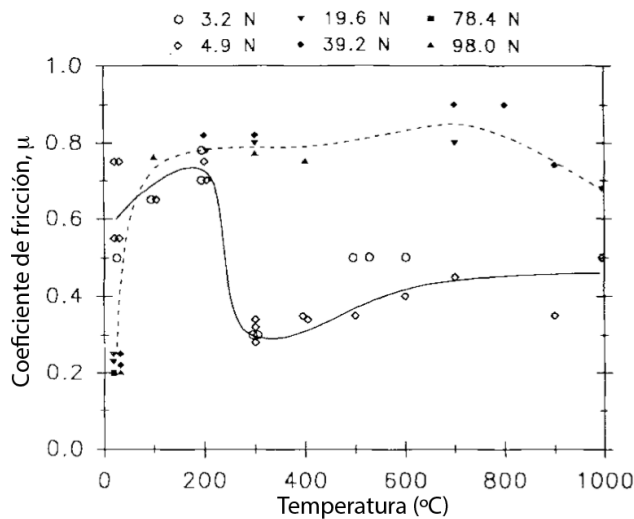


Figura 1.57. Representación gráfica del coeficiente de fricción en función de la temperatura a distintas cargas aplicadas en materiales de SiC sinterizados en estado sólido [66].

A cargas altas (Figura 1.57 línea discontinua; 19.6–98 N) el coeficiente de fricción aumentó rápidamente hasta unos 100 °C, manteniéndose prácticamente constante a partir de esa temperatura. Esto se justificó debido a que a cargas altas aparecieron efectos de fatiga que dieron lugar a la fractura en el material, con la consiguiente generación de partículas abrasivas. Al aumentar la temperatura el desgaste corrosivo con formación de una tribocapa de SiO₂ tomó un papel dominante, y de ahí la ligera disminución del coeficiente de fricción.

Con respecto a la velocidad de desgaste específica, a cargas bajas (Figura 1.58 línea continua, 3.2 y 4.9 N) aumentó hasta los 200 °C aproximadamente, debido al mecanismo de desgaste abrasivo dominante. A partir de esta temperatura se mantuvo constante debido al cambio de modo de desgaste a corrosivo. A cargas altas (Figura 1.58 línea discontinua, 19.6–98 N) los autores identificaron la

aparición de efectos de fatiga a todas las temperaturas ensayadas, por lo que los valores de la velocidad de desgaste específica fueron elevados.

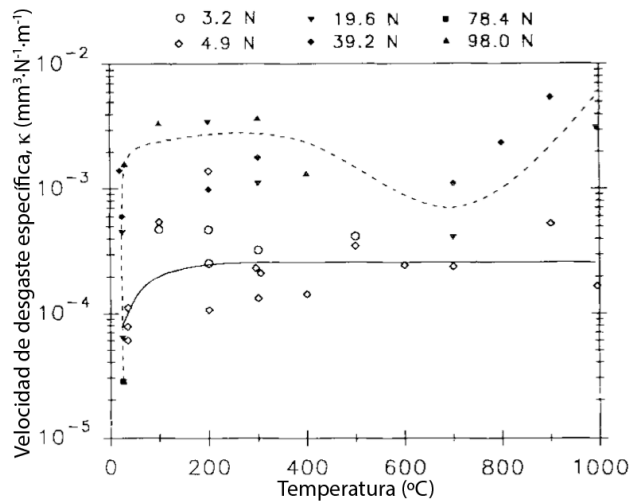


Figura 1.58. Representación gráfica de la velocidad de desgaste específica en función de la temperatura a distintas cargas aplicadas en materiales de SiC sinterizados en estado sólido [66].

Los mecanismos de desgaste identificados en este estudio (corrosivo, abrasivo) son los que se observan típicamente en cerámicos de SiC, tanto sinterizado en estado sólido como con fase líquida. No obstante, las transiciones entre los distintos regímenes de desgaste previsiblemente estarán influenciadas por la composición química del material, por su microestructura y sus propiedades mecánicas.

Por otra parte, Guha *et al.* [67] estudiaron la resistencia al desgaste y las propiedades friccionales de cerámicos de SiC sinterizados en estado sólido utilizando B como aditivo de sinterización, con ensayos tanto a temperatura ambiente como en condiciones de enfriamiento criogénico mediante nitrógeno líquido. Para ello llevaron a cabo ensayos de desgaste en la geometría de *ball-on disk*, con un indente esférico comercial de SiC, en un medio de nitrógeno líquido y en ausencia de lubricación externa. Hicieron dos series de experimentos: en la primera mantuvieron la carga normal en 5 N y variaron la velocidad de deslizamiento entre 0.67-1.1 m·s⁻¹, mientras que en la segunda serie mantuvieron la velocidad de deslizamiento constante en 3.3 m·s⁻¹ y variaron la carga normal entre 5-15 N. Los mecanismos de desgaste identificados por los autores en condiciones de contacto moderadas (5 N, 0.67 m·s⁻¹) fueron acumulación de deformación plástica y abrasión

moderada sin signos de fractura. Al aumentar la velocidad de deslizamiento hasta $0.89 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ observaron la presencia de una tribocapa de SiO_2 en algunas zonas de la superficie de la huella de desgaste así como la aparición de microfisuras. Un incremento de la velocidad de deslizamiento hasta $1.1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ supuso la aparición de fractura severa y arranque de granos de SiC. Por otra parte, con una velocidad de deslizamiento de $3.3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y cargas de 5, 10 y 15 N los mecanismos fueron corrosión y fractura severa con arranque de grano.

Sin embargo, al comparar los resultados con aquellos obtenidos a temperatura ambiente observaron que el mecanismo corrosivo era mucho menos pronunciado en ambiente criogénico. Para justificarlo los autores estimaron la temperatura flash (definida como la temperatura en la zona de contacto entre asperezas) en todas las condiciones de contacto. Obtuvieron valores $\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ más bajos en condiciones criogénicas; por ejemplo, a 5 N y $1.1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ la temperatura flash fue de $316 \text{ }^\circ\text{C}$ a temperatura ambiente y $105 \text{ }^\circ\text{C}$ a 77 K, lo cual limitó la ocurrencia del desgaste corrosivo. Además, el N_2 líquido actuó creando una atmósfera inerte que contribuyó a limitar la oxidación del SiC. Por otra parte, para justificar la aparición del modo de daño frágil en ciertas condiciones de contacto calcularon las presiones medias de contacto hertziano aplicando una carga de 5 N y obtuvieron un valor de 0.77 GPa y un diámetro de contacto de $45.6 \text{ }\mu\text{m}$, lo cual, teniendo en cuenta los valores de tenacidad de $2\text{--}4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ que presenta el SiC, ocasionó la aparición de fisuras en el material.

Sang *et al.* [54], a través de la geometría de ensayo de *pin-on-disk*, con una velocidad de deslizamiento de $0.45 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, carga aplicada de 20 N, distancia de deslizamiento de 800 m y temperatura de entre $15\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$, y Woydt *et al.* [65], mediante la geometría de *pin-on-disk* sin lubricación externa, a una carga normal de 10 N, velocidades de deslizamiento de entre $0.03 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y temperaturas de entre $22\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$, en cerámicos de SiC sinterizados por reacción con Si (nomenclatura de los materiales: SiC-Si/F, SiC-Si/C y SiC-Si/M en Sang *et al.* [54] y Silit Sk 308 y Silit Sk3115 en Woydt *et al.* [65]) obtuvieron valores prácticamente constantes del coeficiente de fricción y coeficientes de desgaste crecientes con la temperatura. En ambos estudios [54, 65] (Figuras 1.59 y 1.60, respectivamente) los autores identificaron como principal mecanismo de desgaste a temperatura ambiente la formación de fisuras en las fronteras de grano entre el Si (fase más blanda) y los granos de SiC y el arranque de grano por efectos de fatiga.

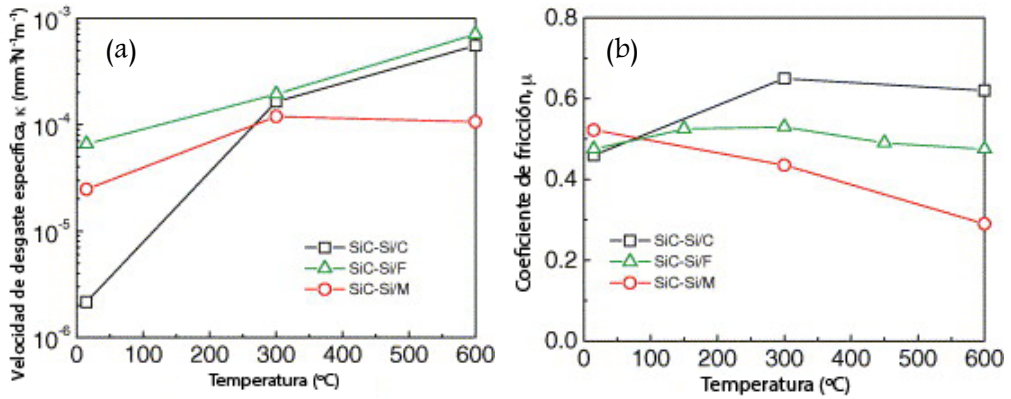


Figura 1.59. (a) Velocidad de desgaste específica y (b) coeficiente de fricción como función de la temperatura en materiales de Si-C [54].

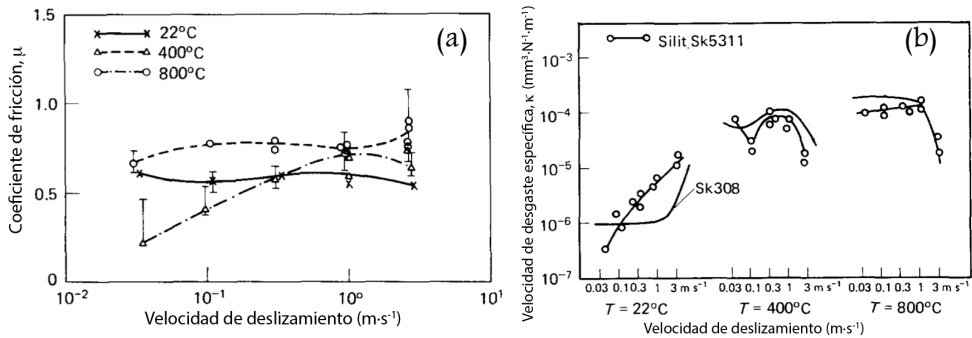


Figura 1.60. (a) Coeficiente de fricción del material Silit Sk308 y (b) Velocidad de desgaste específica de los materiales Silit Sk308 y Silit Sk5311 en función de la velocidad de deslizamiento y la temperatura [65].

Al aumentar la temperatura el mecanismo de desgaste corrosivo produjo la oxidación de las fronteras de grano lo que aumentó la aparición de fisuras en las mismas e incrementó el arranque de granos de SiC, aumentando por tanto la velocidad de desgaste específica (Figuras 1.59 (a) y 1.60 (b)). Con respecto al coeficiente de fricción (Figuras 1.59 (b) y 1.60 (a)), al aumentar el desgaste por oxidación con la temperatura la tribocapa de SiO_2 formada hizo que μ no aumentase ni disminuyese significativamente, con valores en torno a 0.4-0.6 en todo el rango de temperaturas empleado.

Tradicionalmente, los efectos descritos anteriormente, es decir, lubricación, carga, velocidad y temperatura sobre las transiciones de desgaste, así como sobre las velocidades de desgaste específica y coeficientes de fricción se agrupan en los denominados mapas de desgaste. El objetivo de estos mapas es facilitar la selección

de materiales y de condiciones de operación seguras, al objeto de prevenir el desgaste de componentes. A continuación se describen brevemente.

1.5.2.5 Mapas de desgaste

Los mapas de desgaste suponen una herramienta muy útil para el diseño de sistemas mecánicos. En ellos se visualiza el efecto combinado de la carga, velocidad, temperatura, tiempo de deslizamiento, etc. en la fricción y el desgaste. Este tipo de enfoque es particularmente útil para ilustrar los límites operativos del material. Sin embargo, hay que tener en cuenta que los mapas de desgaste son específicos para un material con una microestructura determinada, geometría de contacto y ambiente dados, por lo que deben emplearse con precaución.

Blomberg *et al.* [63] desarrollaron mapas de desgaste para Al_2O_3 y Si-SiC bajo contacto deslizante en seco para velocidad de desgaste y coeficiente de fricción (Figura 1.61). Los datos representados en los mapas se obtuvieron a partir de ensayos de desgaste empleando la geometría disco sobre disco, usando cargas

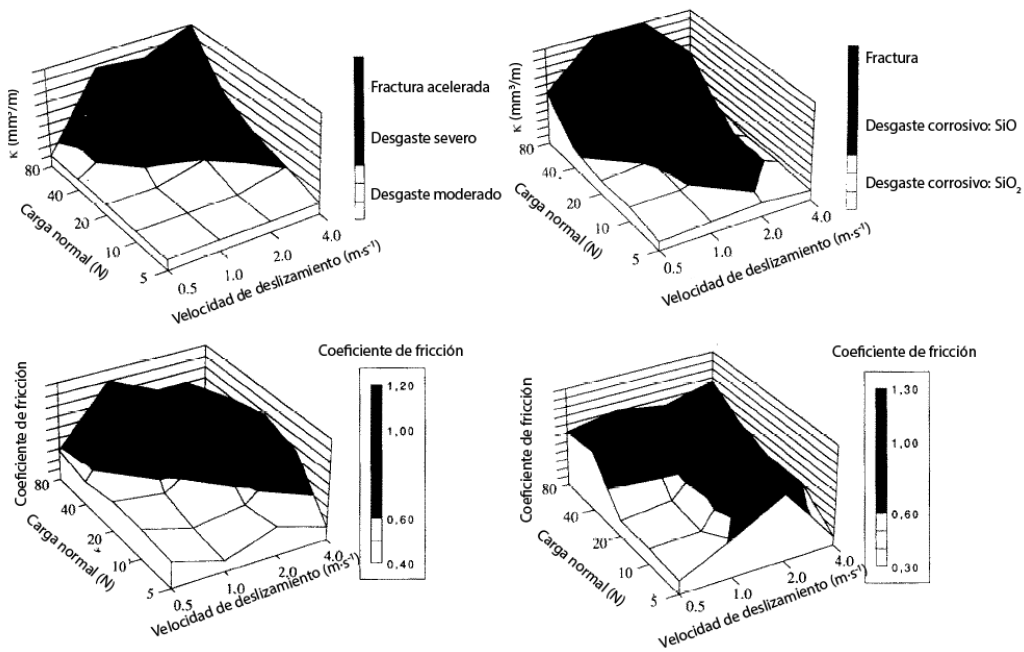


Figura 1.61. Mapas de desgaste y fricción para Al_2O_3 (izquierda) y Si-SiC (derecha) [63].

centrales de 5, 10, 20, 40 y 80 N y velocidades de deslizamiento de 0.5, 1.0, 2.0 y 4.0 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. La distancia de deslizamiento en cada ensayo fue de 1000 m. Además, hicieron ensayos con distancias de deslizamiento mayores (10–20000 m) y condiciones de carga y velocidad suaves para estimar las velocidades de desgaste moderado.

En los mapas de desgaste sobre Al_2O_3 se muestran los regímenes de desgaste moderado y severo en función de la carga normal y la velocidad de deslizamiento. Asimismo en los mapas de fricción, un coeficiente por encima de 0.6 supone la entrada en el régimen de desgaste severo, controlado por la fractura.

Por otro lado, los mapas desarrollados para el Si-SiC muestran que no es aconsejable trabajar a cargas altas, especialmente a una velocidad de deslizamiento de 2 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. La región de color blanco corresponde al régimen de corrosión con formación de una tribocapa lubricante de SiO_2 (coeficiente de fricción <0.7), mientras que la zona negra corresponde a los regímenes de corrosión con formación de SiO y fractura superficial (coeficiente de fricción >0.7).

Por otra parte, Hsu *et al.* [23] construyeron mapas de desgaste para cuatro cerámicos ampliamente utilizados en aplicaciones tribológicas: alúmina (Al_2O_3), zirconia parcialmente estabilizada con itria (Y-TZP), nitruro de silicio (Si_3N_4) y carburo de silicio (SiC) empleando la geometría de bola sobre tres discos, cargas de entre 2–360 N, velocidades de deslizamiento desde 0.0019 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ hasta 0.57 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ y lubricación mediante aceite de parafina (PPO), agua o en seco. Los ensayos se interrumpieron cada 5 minutos para observar la superficie desgastada. Los mapas de desgaste para SiC se muestran en la Figura 1.62. En el mapa construido en ausencia de lubricación puede observarse una región de menor desgaste a cargas y velocidades de deslizamiento bajas. A medida que aumenta la severidad del contacto (aumento de la velocidad y/o la presión de contacto) tienen lugar transiciones hasta regímenes de mayor desgaste. Al lubricar con agua el desgaste de SiC también presenta dependencia con la carga y la velocidad. Además, el agua es un agente reactivo para SiC bajo ciertas condiciones tribológicas, con la consiguiente generación de SiO_2 en su forma hidratada (ecuaciones 1.34 a 1.36), que reduce el coeficiente de fricción y aumenta el desgaste por corrosión. Finalmente, la lubricación mediante aceite de parafina reduce las altas temperaturas generadas en el contacto, dado que no presenta un comportamiento reactivo con SiC. Por ello, elimina prácticamente la dependencia del desgaste con la velocidad para cargas bajas o moderadas.

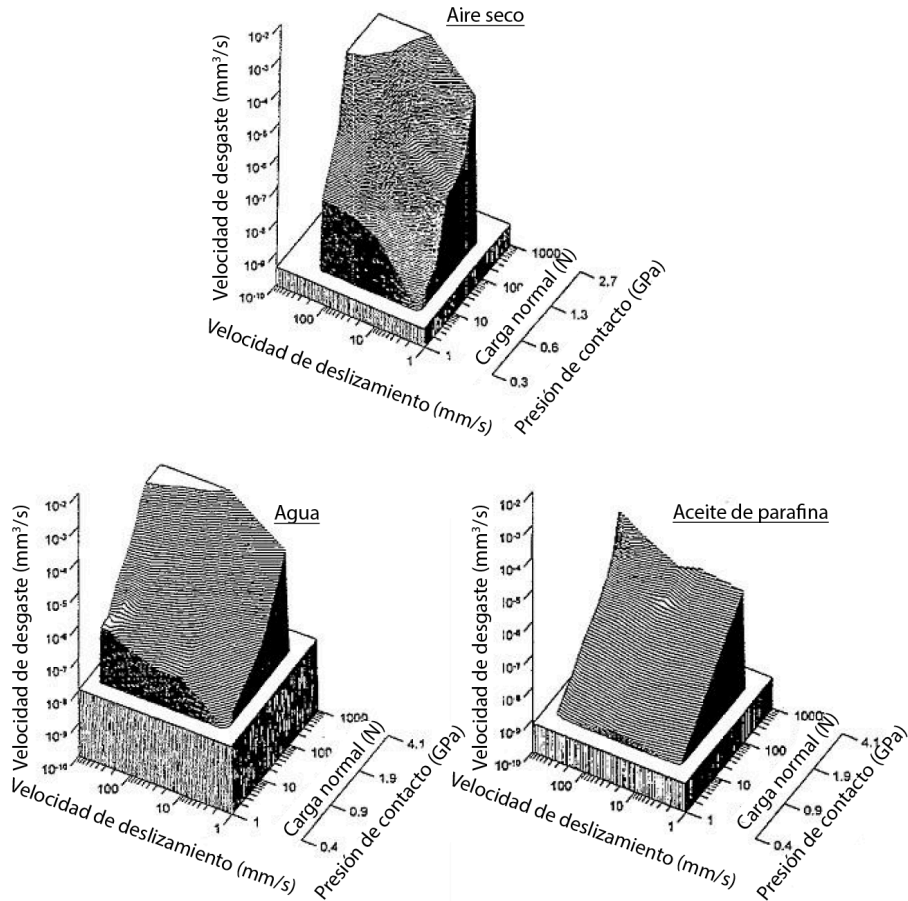


Figura 1.62. Mapas de desgaste para el SiC en aire seco, aceite de parafina y agua [23].

A partir de estos mapas de desgaste pueden obtenerse representaciones bidimensionales en las que se observan más claramente las transiciones de desgaste moderado a desgaste severo o desgaste severo a ultra severo (Figura 1.63). La localización de la zona de transición con respecto a los parámetros de operación es de gran importancia para el diseño de materiales resistentes al desgaste. Por otra parte, es posible obtener mapas en los que se representen los mecanismos de desgaste dominantes en cada región [16, 23]. Para ello es necesario fijar las condiciones de ensayo para mantenerlas dentro de un régimen dado y posteriormente analizar las superficies ensayadas para identificar el mecanismo principal de desgaste. Estos mapas son una herramienta muy útil para comparar la respuesta de distintos materiales bajo las mismas condiciones de operación. De esta forma es posible entender la relación entre propiedades mecánicas y resistencia al desgaste.

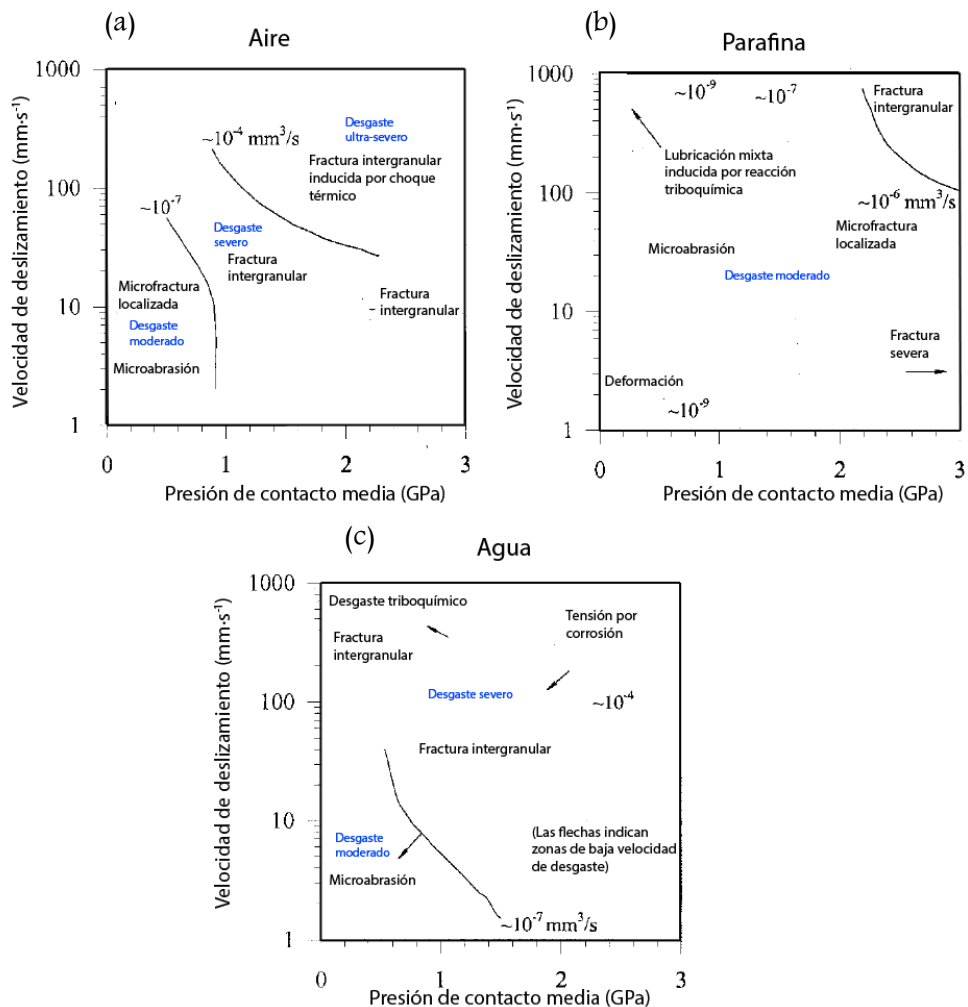


Figura 1.63. Diagramas de transiciones del SiC bajo: (a) desgaste en seco, (b) desgaste en aceite de parafina, y (c) desgaste en agua [16, 23].

Una limitación importante que presentan los mapas de desgaste mostrados en las Figuras 1.61 a 1.63 es que no aportan información acerca de las transiciones que tienen lugar por efectos de fatiga con el deslizamiento prolongado. Esto es especialmente relevante en los materiales cerámicos que, por su inherente fragilidad, pueden experimentar transiciones entre desgaste dominado por deformación y desgaste dominado por fractura en condiciones de contacto fijas al prolongar el tiempo de deslizamiento. Según los estudios descritos en secciones previas [24, 55, 58], cuando los cerámicos de SiC se someten a contactos deslizantes bajo lubricación acuosa los principales mecanismos de desgaste son el abrasivo y el corrosivo. Sin

embargo, cuando se lubrica con lubricantes inertes como el aceite de parafina el mecanismo corrosivo deja de actuar, lo que conlleva un menor desgaste del material, como se aprecia en los mapas de desgaste [16, 23]. Sin embargo, la tribocapa formada por reacción de SiC con agua, bien por ser el lubricante empleado o bien por encontrarse en forma de humedad en la atmósfera hace disminuir el coeficiente de fricción y el desgaste del material con respecto al deslizamiento en seco, lo cual es consistente con los resultados de Takadoun *et al.* [59]. Con respecto al efecto de la carga aplicada en la resistencia al desgaste de cerámicos de SiC, una mayor carga siempre implica un mayor desgaste del material y ello se refleja tanto en los mapas de desgaste como en los estudios descritos en las secciones anteriores [16, 23, 50, 63, 64]. Finalmente, el efecto de la velocidad de deslizamiento varía en función del lubricante empleado. Mientras que en los mapas de desgaste con lubricación de aceite de parafina no se observa influencia de la velocidad de deslizamiento para cargas aplicadas bajas [23], cuando se lubrica con agua o el deslizamiento es en seco aparece dependencia del desgaste con la velocidad de deslizamiento para todo el rango de cargas aplicadas. Esto está en concordancia con el estudio de Woydt *et al.* [65] que obtuvieron mayores velocidades de desgaste específicas al aumentar la velocidad de deslizamiento, pero está en desacuerdo con Blomberg *et al.* [63] para velocidades de deslizamiento de entre 2 y 4 m·s⁻¹ y carga normal de 20 N, donde la capa lubricante de SiO₂ reduce la fricción y la velocidad de desgaste específica en mayor medida al aumentar la velocidad de deslizamiento. Sin embargo, ni la composición ni la microestructura de los materiales coinciden, y de ahí las diferencias. Mientras que en el estudio de Blomberg *et al.* [63] el material presenta una fase intergranular de Si libre, reactiva con el agua, y que se oxidará preferentemente protegiendo al SiC, en los mapas de desgaste el SiC se sinterizó con Al como aditivo, por lo que el mecanismo corrosivo afectará al SiC en mayor medida.

Por tanto, las directrices que permitirían optimizar el tribosistema en aras de mejorar la resistencia al desgaste de cerámicos de SiC podrían ser: cargas aplicadas y velocidades de deslizamiento lo más bajas posibles, uso de lubricantes externos inertes y con capacidad de separar totalmente las superficies deslizantes y uso de refrigerantes en la zona de contacto. En cuanto a la microestructura, por lo general son más resistentes al desgaste los cerámicos con tamaño de grano fino, microestructura bimodal, bajo contenido en fase intergranular y endurecimiento de la misma.

1.6 Referencias

1. Department of Education and Science. *Lubrication (Tribology) Education and Research*. Her Majesty's Stationery Office, 1966: London.
2. H. P. Jost, Tribology – Origin and Future. *Wear*, 1990. **136**(1): 1–17.
3. K. C. Ludema, *Friction, Wear, Lubrication. A Textbook in Tribology*. CRC Press. 1996, Boca Raton, Florida.
4. G. Amontons, Moyen de Substituer Commodément L'action du Feu à la Force des Hommes et des Chevaux Pour Mouvoir les Machines. *Histoire de l'Academie Royale des Sciences avec les Memoires de Mathematique et de Physique*, 1699: 112–126.
5. G. Amontons, De la Resistance Cause Dans les Machines. *Histoire de l'Academie Royale des Sciences avec les Memoires de Mathematique et de Physique*, 1699. **12**: 206–227.
6. C. A. Coulomb, Théorie des Machines Simples, En Ayant Égard au Frottement de Leurs Parties et la Raideur des Cordages. *Histoire de l'Academie Royale des Sciences avec les Memoires de Mathematique et de Physique*, 1785: 163–332.
7. W. Hardy, I. Doubleday, Boundary Lubrication. The Paraffin Series. *Proceedings of the Royal Society of London*, 1922. **100**(707): 550–574.
8. F. P. Bowden, D. Tabor, *Friction and Lubrication of Solids*. Vol. 1,2. Oxford University Press. 1954, Oxford, UK.
9. F. T. Barwell, *Bearing Systems*. Oxford University Press. 1979, Oxford, UK.
10. A. Cameron, *Principles of Lubrication*. John Wiley & Sons. 1966, New York.
11. L. Gümbel, Das Problem der Lagerreibung (the Problem with the Bearing Friction). *Mitteilungsblatt des Berliner Bezirksvereins Deutscher Ingenieure (VDI), Mbl. Berl. BezVer. Dt. Ing.*, 1914. **5**: 87–104, 109–120.
12. R. Stribeck, Die Wesentlichen Eigenschaften der Gleit-Und Rollenlager. *Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure*, 1902. **36**(46): 1341–1348, 1432–1438, and 1463–1470.
13. D. Y. Li, W. F. Gale, PhD, P. T.C. Totemeier, 25 – Friction and Wear, in *Smithells Metals Reference Book (Eighth Edition)* 2004, Butterworth-Heinemann: Oxford. p. 1–26.

14. J. F. Archard, Contact and Rubbing of Flat Surfaces. *Journal of Applied Physics*, 1953. **24**(8): 981-988.
15. I. M. Hutchings, *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials*. Ed. E. Arnold. 1992, Londres.
16. B. Bhushan, *Modern Tribology Handbook*. CRC Press. 2001, New York.
17. F. Ashby, *Materials Selection in Mechanical Design*. Pergamon Press. 1992.
18. A. S. G99-05, *Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus*, 2010, ASTM International. West Conshohocken, PA, California, EEUU.
19. A. S. G133-05, *Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear* 2010, ASTM International. West Conshohocken, PA, California, EEUU.
20. A. S. G77-05, *Standard Test Method for Ranking Resistance of Materials to Sliding Wear Using Block-on-Ring Wear Test*, 2010, ASTM International. West Conshohocken, PA, California, EEUU.
21. S.-J. Cho, H. Moon, B. J. Hockey, S. M. Hsu, The Transition from Mild to Severe Wear in Alumina During Sliding. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1992. **40**(1): 185-192.
22. S. J. Cho, B. J. Hockey, B. R. Lawn, S. J. Bennison, Grain-Size and R-Curve Effects in the Abrasive Wear of Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989. **72**(7): 1249-1252.
23. S. M. Hsu, M. C. Shen, Ceramic Wear Maps. *Wear*, 1996. **200**(1-2): 154-175.
24. R. S. Gates, S. M. Hsu, Tribochemistry between Water and Si_3N_4 and SiC : Induction Time Analysis. *Tribology Letters*, 2004. **17**(3): 399-407.
25. H. Kong, M. F. Ashby, Wear Mechanisms in Brittle Solids. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1992. **40**(11): 2907-2920.
26. J. Xu, K. Kato, Formation of Tribochemical Layer of Ceramics Sliding in Water and Its Role for Low Friction. *Wear*, 2000. **245**(1-2): 61-75.
27. G. W. Stachowiak, A. W. Batchelor, *Engineering Tribology*. Referex Engineering Butterworth-Heinemann. 2001.
28. A. G. Evans, D. B. Marshall. *Wear Mechanisms in Ceramics*. Conf. Proc. *Fundamentals of friction and wear of materials*. 1981. Metals park, OH: American Society for Metals.

29. A. G. Evans, T. R. Wilshaw, Quasi-Static Solid Particle Damage in Brittle Solids .1. Observations, Analysis and Implications. *Acta Metallurgica*, 1976. **24**(10): 939-956.
30. M. M. Khrushchov. *Resistance of Metals to Wear by Abrasion as Related to Hardness*. Conf. Proc. *Lubrication and Wear*. 1957. Institute of Mechanical Engineering.
31. X. Wang, N. P. Padture, Shear Strength of Ceramics. *Journal of Materials Science*, 2004. **39**(5): 1891-1893.
32. T. Kayaba, K. Kato, The Adhesive Transfer of the Slip-Tongue and the Wedge. *ASLE Transactions*, 1981. **24**(2): 164-174.
33. F. J. Hammitt, *Cavitation and Multi-Phase Flow Fenomena*. McGraw-Hill. 1980, New York.
34. G. A. Tomlinson. *The Rusting of Steel Surfaces in Contact*. Conf. Proc. *Royal Society*. 1927. London.
35. E. Ciudad, O. Borrero-Lopez, F. Rodriguez-Rojas, A. L. Ortiz, F. Guiberteau, Effect of Intergranular Phase Chemistry on the Sliding-Wear Resistance of Pressureless Liquid-Phase-Sintered α -SiC. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012. **32**(2): 511-516.
36. B. R. Lawn, N. P. Padture, L. M. Braun, S. J. Bennison, Model for Toughness Curves in Two-Phase Ceramics: I, Basic Fracture Mechanics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993. **76**(9): 2235-2240.
37. N. P. Padture, J. L. Runyan, S. J. Bennison, L. M. Braun, B. R. Lawn, Model for Toughness Curves in Two-Phase Ceramics. I, Microstructural Variables. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993. **76**(9): 2241-2247.
38. K. Kato, Tribology of Ceramics. *Wear*, 1990. **136**(1): 117-133.
39. Y. S. Wang, S. M. Hsu, Wear and Wear Transition Modeling of Ceramics. *Wear*, 1996. **195**(1-2): 35-46.
40. B.-Y. Ting, W. O. Winer, Friction-Induced Thermal Influences in Elastic Contact between Spherical Asperities. *Journal of Tribology*, 1989. **111**(2): 315-322.
41. Y. S. Wang, S. M. Hsu, R. G. Munro. *A Wear Model for Alumina Sliding Wear*. Conf. Proc. *Japan International Tribology Conference. II*. 1990.

42. H. Liu, M. E. Fine, Modeling of Grain-Size-Dependent Microfracture-Controlled Sliding Wear in Polycrystalline Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993. **76**(9): 2393-2396.
43. L. B. Sibley, C. M. Allen, Friction and Wear Behavior of Refractory Materials at High Sliding Velocities and Temperatures. *Wear*, 1962. **5**(4): 312-329.
44. D. F. Wang, J. H. She, Z. Y. Ma, Effect of Microstructure on Erosive Wear Behavior of SiC Ceramics. *Wear*, 1995. **180**(1-2): 35-41.
45. S. M. Wiederhorn, B. J. Hockey, Effect of Material Parameters on the Erosion Resistance of Brittle Materials. *Journal of Materials Science*, 1983. **18**(3): 766-780.
46. A. P. Umanskii, A. G. Dovgal, A. D. Panasyuk, A. D. Kostenko, Effect of the Composition and Structure of Silicon Carbide Composites on Wear Mechanisms. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2012. **51**(7-8): 447-455.
47. O. Borrero-Lopez, A. L. Ortiz, F. Guiberteau, N. P. Padture, Sliding-Wear-Resistant Liquid-Phase-Sintered SiC Processed Using α -SiC Starting Powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007. **90**(2): 541-545.
48. O. Borrero-Lopez, A. L. Ortiz, F. Guiberteau, N. P. Padture, Effect of Microstructure on Sliding-Wear Properties of Liquid-Phase-Sintered α -SiC. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005. **88**(8): 2159-2163.
49. X. Z. Guo, H. Yang, Y. Y. Huang, L. J. Zhang, Microstructure and Properties of Pore-Created SiC Ceramics with Calcium Chloride as Pore Former. *Ceramics International*, 2013. **39**(2): 1299-1305.
50. B. V. M. Kumar, Y. W. Kim, D. S. Lim, W. S. Seo, Influence of Small Amount of Sintering Additives on Unlubricated Sliding Wear Properties of SiC Ceramics. *Ceramics International*, 2011. **37**(8): 3599-3608.
51. O. Borrero-Lopez, A. L. Ortiz, F. Guiberteau, N. P. Padture, Effect of the Nature of the Intergranular Phase on Sliding-Wear Resistance of Liquid-Phase-Sintered α -SiC. *Scripta Materialia*, 2007. **57**(6): 505-508.
52. P. Tatarko, M. Kašiarová, J. Dusza, J. Morgiel, P. Šajgalík, P. Hvizdoš, Wear Resistance of Hot-Pressed Si₃N₄/SiC Micro/Nanocomposites Sintered with Rare-Earth Oxide Additives. *Wear*, 2010. **269**(11-12): 867-874.

53. O. Borrero-Lopez, A. L. Ortiz, F. Guiberteau, N. P. Padture, Improved Sliding-Wear Resistance in in Situ-Toughened Silicon Carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005. **88**(12): 3531-3534.
54. K. Z. Sang, L. Liu, Z. H. Jin, Improvements on Dry Friction and Wear Properties for Reaction-Sintered Silicon Carbide by the Matching Size of SiC Particles. *Materials & Design*, 2007. **28**(2): 735-738.
55. M. Chen, K. Kato, K. Adachi, Friction and Wear of Self-Mated SiC and Si₃N₄ Sliding in Water. *Wear*, 2001. **250**(1-12): 246-255.
56. J. D. Rimstidt, H. L. Barnes, The Kinetics of Silica-Water Reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980. **44**(11): 1683-1699.
57. R. K. Iller, *The Chemistry of Silica*. Wiley. 1979, New York.
58. P. Andersson, A. P. Nikkila, P. Lintula, Wear Characteristics of Water-Lubricated SiC Journal Bearings in Intermittent Motion. *Wear*, 1994. **179**(1-2): 57-62.
59. J. Takadoum, Z. Zsiga, M. Benrhouma, C. Roquesarmes, Correlation between Friction Coefficient and Wear Mechanism of SiC/SiC System. *Journal of Materials Science Letters*, 1994. **13**(7): 474-476.
60. T. E. Fischer, H. Tomizawa, Interaction of Tribochemistry and Microfracture in the Friction and Wear of Silicon-Nitride. *Wear*, 1985. **105**(1): 29-45.
61. J. K. Lancaster, A Review of the Influence of Environmental Humidity and Water on Friction, Lubrication and Wear. *Tribology International*, 1990. **23**(6): 371-389.
62. J. P. Hantsche, U. Spicher, Ceramic Components for High Pressure Gasoline Fuel Injection Pumps. *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*, 2005. **36**(3-4): 108-116.
63. A. Blomberg, M. Olsson, S. Hogmark, Wear Mechanisms and Tribo Mapping of Al₂O₃ and SiC in Dry Sliding. *Wear*, 1994. **171**(1-2): 77-89.
64. S. J. Cho, C. D. Um, S. S. Kim, Wear and Wear Transition in Silicon Carbide Ceramics During Sliding. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996. **79**(5): 1247-1251.
65. M. Woydt, K. H. Habig, High-Temperature Tribology of Ceramics. *Tribology International*, 1989. **22**(2): 75-88.
66. X. Dong, S. Jahanmir, L. K. Ives, Wear Transition Diagram for Silicon Carbide. *Tribology International*, 1995. **28**(8): 559-572.

67. T. K. Guha, B. Basu, Microfracture and Limited Tribochemical Wear of Silicon Carbide During High-Speed Sliding in Cryogenic Environment. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010. **93**(6): 1764-1773.

Capítulo 2

Material y método experimental

En este capítulo se describen los materiales de SiC así como las técnicas y métodos experimentales empleados en el desarrollo de la presente Tesis Doctoral. En primer lugar se detalla la rutina de procesado utilizada para la fabricación de los diferentes cerámicos avanzados de SiC empleados, y seguidamente se explica el método de preparación de muestras y los detalles de su posterior caracterización microestructural (microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X) y mecánica (ensayos de indentación Hertz y Vickers, y de desgaste por deslizamiento lubricado).

2.1 Fabricación de los materiales

En el desarrollo de este trabajo se procesaron un amplio conjunto de diferentes materiales cerámicos avanzados de SiC, empleando las técnicas de sinterización con fase líquida sin presión y la novedosa sinterización asistida por descarga eléctrica pulsada (abreviada como SPS por sus siglas en inglés).

2.1.1 Preparación de las mezclas de polvos

La etapa inicial del procesado de los materiales fue, lógicamente, la preparación de lotes de polvo con la composición adecuada, tal y como se describe a continuación. En particular, se siguieron los siguientes pasos:

- *Selección del polvo de partida.* Para la fabricación de los materiales con tamaño de grano submicrométrico y micrométrico se partió de polvos comerciales de SiC del tipo α (UF-15, H.C. Stark, Alemania) y de tipo β (Ultra-Fine, Ibiden Corp., Japón) con tamaños medios de partícula de ~ 0.5 μm . Como aditivos de sinterización se emplearon polvos de Y_2O_3 (Fine-Grade, H.C. Stark, Alemania), Al_2O_3 (AKP-30, Sumitomo Chemical Company, Japón), y Yb_2O_3 , Nd_2O_3 y La_2O_3 (Strem Chemicals, Francia). Para la fabricación de los materiales nanoestructurados se partió de polvo de SiC de tipo β (Sumitomo Osaka Cement Co. Ltd., Japón) con un tamaño medio de partícula de ~ 30 nm, y se utilizaron como aditivos de sinterización polvos de Y_2O_3 y Al_2O_3 con tamaño de partícula medios de ~ 35 nm (Nanostructured & Amorphous Materials Inc., Estados Unidos) o directamente polvo de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) con ~ 40 nm de tamaño de partícula medio (Nanostructured & Amorphous Materials Inc., Estados Unidos). En todos los casos se trata de polvos con distribuciones estrechas de tamaño de partícula.
- *Preparación de los lotes de polvos.* Se prepararon las mezclas de polvos que se indican en la Tabla 3.1. Estas proporciones se escogieron por dos motivos. En primer lugar se trata de obtener materiales densos, lo que sugiere el empleo de al menos un 3.6% en volumen de aditivos de sinterización. Además, los polvos de Y_2O_3 y Al_2O_3 o de RE_2O_3 y Al_2O_3 deben reaccionar para formar el YAG o el correspondiente $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, respectivamente, lo que

implica el uso de la relación molar $3Y_2O_3:5Al_2O_3$ ó $3RE_2O_3:5Al_2O_3$. Los lotes de polvos se han designado de la siguiente manera (Tabla 2.1). En primer lugar, las letras griegas α o β indican el tipo de politipo de SiC del polvo de partida, mientras que la letra n indica si el polvo tiene un tamaño de partícula nanométrico. A continuación, el número indica la proporción total en volumen de aditivos de sinterización presentes en el lote de polvos, seguidos por siglas que hacen referencia a la composición del aditivo empleado (Y: Y_2O_3 , Al: Al_2O_3 , La: La_2O_3 , Nd: Nd_2O_3 , Yb: Yb_2O_3 , YAG: $Y_3Al_5O_{12}$). A modo de ejemplo, β -nSiC-30YAG indica un lote de polvos formado por SiC de tipo β con un 30% en volumen de aditivos de YAG, donde todos los polvos tienen un tamaño medio de partícula nanométrico.

Tabla 2.1. Nomenclatura y composición de los lotes de polvos.

Designación	Composición de los lotes de polvos (% en volumen)						
	SiC	Al_2O_3	Y_2O_3	Yb_2O_3	Nd_2O_3	La_2O_3	$Y_3Al_5O_{12}$
α -SiC-3.6Y-Al	96.4	1.764	1.836	-	-	-	-
α -SiC-23.2Y-Al	76.8	11.368	11.832	-	-	-	-
β -SiC-23.2Y-Al	76.8	11.368	11.832	-	-	-	-
α -SiC-10La-Al	90	4.9	-	-	-	5.1	-
α -SiC-10Nd-Al	90	4.9	-	-	5.1	-	-
α -SiC-10Yb-Al	90	4.9	0	5.1	0	0	-
β -nSiC-30Y-Al	70	14.7	15.3	-	-	-	-
β -nSiC-30YAG	70	-	-	-	-	-	30
β -nSiC-10YAG	90	-	-	-	-	-	10

- *Homogeneización*. Las mezclas de polvos se introdujeron en botes de polietileno de 500 ml de capacidad junto con bolas de Si_3N_4 y 200 ml de etanol (Etanol 96% v/v PRS-CODEX, Panreac, España) y se homogeneizaron durante 24 horas utilizando un molino de rodillos (Figura 2.1).
- *Secado*. Las barbotinas cerámicas resultantes se introdujeron en recipientes de teflón para su secado en placas calefactoras bajo agitación magnética permanente (Figura 2.2 (a)), al objeto de evitar la sedimentación preferente



Figura 2.1. Molino de rodillos empleado para la homogeneización de las mezclas de polvos.

de algún componente durante la evaporación del líquido. Tras ello, los polvos se introdujeron en una estufa durante 24 horas a 100 °C para asegurar la total eliminación del etanol (Figura 2.2 (b)).



Figura 2.2 (a) Recipiente de teflón y placa calefactora empleados para la eliminación del etanol de las mezclas de polvos, y (b) estufa calefactora empleada para el secado de las mezclas de polvos.

- *Desaglomeración:* Finalmente, las mezclas de polvos se introdujeron en bolsas de polietileno y se eliminaron los aglomerados blandos mediante prensado deslizante con rodillos.

2.1.2 Sinterización

La siguiente etapa del procesado fue la sinterización. Para llevarla a cabo se utilizaron las técnicas de sinterización sin presión en el caso de polvos de partida submicrométricos, y de sinterización por descarga eléctrica pulsada en el caso de los

polvos de partida nanométricos. A continuación se describen más detalladamente ambos procesos.

2.1.2.1 Sinterización con fase líquida sin presión

Para la sinterización sin presión se requirió el prensado previo de los polvos para formar pastillas, tal y como se indica a continuación.

- *Prensado uniaxial*: En primer lugar, se pesaron 10 gramos de cada lote de polvos y se compactaron con una prensa uniaxial (Modelo manual, Carver Inc., Estados Unidos; Figura 2.3. (a)) a 50 MPa. Se obtuvieron así pastillas con diámetro de 25 mm y espesor aproximado de 7 mm.
- *Prensado isostático*: Las pastillas se introdujeron en bolsas de polietileno que posteriormente se cerraron herméticamente en vacío con una selladora de calor. A continuación se compactaron en una prensa isostática (CP360, AIP, Columbus, OH, Estados Unidos; Figura 2.3 (b)) a 350 MPa durante un minuto.

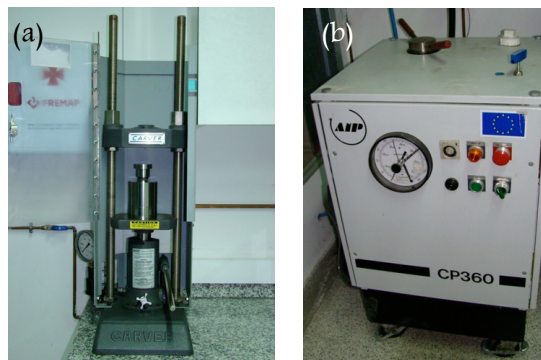


Figura 2.3 (a) Equipo de compactación uniaxial, y (b) equipo de compactación isostática utilizados para la preparación de pastillas a partir de los polvos.

La sinterización de las pastillas prensadas (muestras verdes) se llevó a cabo en los siguientes pasos:

- *Preparación del crisol*: La muestra verde se introdujo en un crisol de grafito con cierre de rosca, junto con la cantidad total de polvos empaquetadores de SiC (600 grit, Crystolon, Norton, Estados Unidos) y de Al₂O₃ (15 μm, Buehler,

Estados Unidos) suficiente para llenar completamente el crisol. El 90% en peso del polvo empaquetador utilizado fue de SiC y el 10% restante de Al_2O_3 , ya que se ha demostrado que esta composición minimiza la pérdida de aditivo durante la sinterización [1-3]. La disposición de los polvos empaquetadores y de la muestra verde en el interior del crisol se muestra en la Figura 2.4.

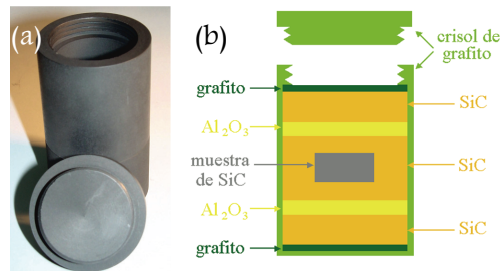


Figura 2.4. (a) Crisol cilíndrico de grafito con cierre de rosca y, (b) disposición de los polvos empaquetadores (SiC y Al_2O_3) y de la muestra verde en el interior del crisol de grafito.

- **Sinterización.** El crisol se colocó en el interior de un horno de grafito de alta temperatura (1000-3560-FP20, Thermal Technology Corp., Estados Unidos; Figura 2.5). Antes de comenzar el tratamiento térmico fue necesario hacer



Figura 2.5. Horno de grafito de alta temperatura y atmósfera controlada utilizado para las sinterizaciones sin presión.

un vacío previo y purgar varias veces la cámara del horno con argón. La sinterización se realizó con flujo continuo de dicho gas. Este protocolo de sinterización ya ha sido empleado en estudios anteriores por otros autores [4], y tiene como objetivo evitar la presencia de oxígeno en la atmósfera de

sinterización. Se emplearon rampas de calentamiento y enfriamiento de 10 y 20 °C/min, respectivamente, y una temperatura máxima de 1950 °C. El tiempo de mantenimiento a esta temperatura varió entre 1 y 7 horas. En la Tabla 2.2. se resumen las condiciones de sinterización de los materiales fabricados mediante la técnica de sinterización sin presión mientras que en la Figura 2.6. se representan los correspondientes ciclos de sinterización empleados en cada material. La nomenclatura de los materiales es similar a la empleada para designar los lotes de polvos preparados a excepción del número final, que indica el tiempo de mantenimiento a la temperatura máxima durante la sinterización sin presión.

Tabla 2.2. Condiciones de sinterización para los materiales fabricados mediante sinterización sin presión.

Designación	Velocidad de calentamiento (°C/min)	Temperatura máxima (T_{\max} , °C)	Tiempo de mantenimiento a T_{\max} (h)	Velocidad de enfriamiento (°C/min)
α -SiC-3.6Y-Al-2	10	1950	2	20
α -SiC-3.6Y-Al-5	10	1950	5	20
α -SiC-23.2Y-Al-2	10	1950	2	20
β -SiC-23.2Y-Al-7	10	1950	7	20
α -SiC-10La-Al-1	10	1950	1	20
α -SiC-10Nd-Al-1	10	1950	1	20
α -SiC-10Yb-Al-1	10	1950	1	20

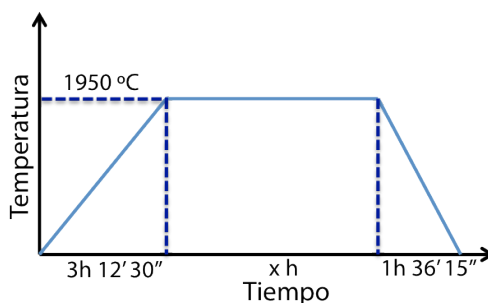


Figura 2.6. Ciclos de sinterización seguidos para α -SiC-3.6Y-Al-2 y α -SiC-23.2Y-Al-2 ($x=2h$), α -SiC-3.6Y-Al-5 ($x=5h$), β -SiC-23.2Y-Al-7 ($x=7h$) y α -SiC-10La-Al-1, α -SiC-10Nd-Al-1 y α -SiC-10Yb-Al-1 ($x=1h$).

2.1.2.2 Sinterización por descarga eléctrica pulsada

La densificación de los materiales nanoestructurados se llevó a cabo mediante la técnica de SPS, utilizando para ello el equipo Dr. Sinter SPS-2050 (Sumitomo Coal Mining Co., Japón; Figura 2.7). Se siguieron los siguientes pasos:

- *Colocación de los polvos en el interior de la matriz de grafito.* En primer lugar, se colocó una capa de papel de grafito de 0.2 mm de espesor en el interior de la matriz de grafito de alta resistencia para facilitar así la posterior extracción de la muestra y se ubicaron individualmente en su interior las mezclas de polvos. Además, para minimizar la pérdida de calor la matriz se protegió con una camisa de lana de grafito de 1 cm de espesor. A dicha camisa de grafito se le mecanizó una ventana de aproximadamente $1 \times 1 \text{ cm}^2$ que permitió la medición de la temperatura directamente en la matriz a través del pirómetro óptico. El diámetro interior de la matriz fue de 12 mm, el exterior de 30 mm y la altura de 40 mm. Los pistones, también de grafito de alta resistencia al igual que la matriz, tuvieron una longitud de 25 mm y un diámetro de 12 mm. Las experiencias se realizaron en la cámara de vacío del equipo.

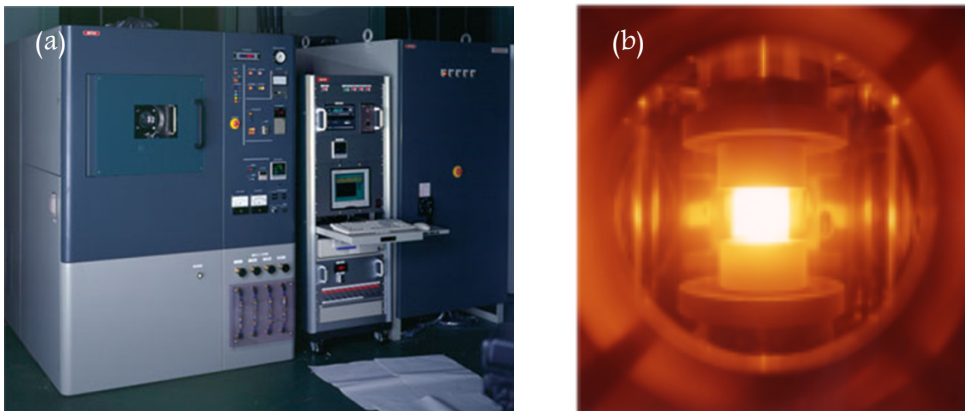


Figura 2.7. (a) Equipo de SPS utilizado en la fabricación de las muestras cerámicas y (b) detalle del interior de la cámara durante la sinterización.

- *Colocación de la matriz y los pistones de grafito en el interior de la cámara de vacío.* La matriz y los pistones de grafito se colocaron entre un total de seis separadores de grafito. La matriz, los pistones y los separadores se dispusieron tal y como se muestra en la Figura 2.8. Esta configuración

permite el alineamiento simétrico correcto del agujero mecanizado en la matriz con la ventana del pirómetro óptico para realizar una medida apropiada de la temperatura.

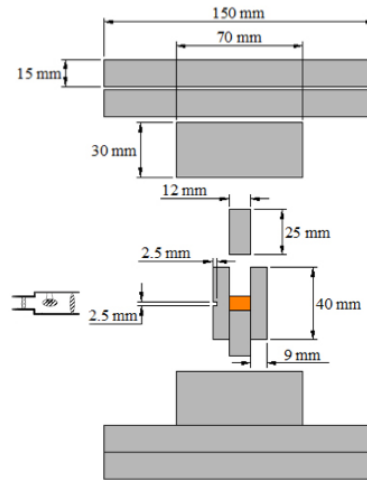


Figura 2.8. Representación esquemática de la colocación de cada uno de los elementos en la cámara del equipo, y dimensiones de los mismos.

- Sinterización.* El calentamiento hasta los 600 °C se realizó en 3 minutos y con control manual de la rampa de calentamiento ya que el pirómetro del que dispone el sistema sólo actúa a temperaturas superiores a 600 °C. A partir de esta temperatura ya se emplearon rampas de calentamiento controladas automáticamente de 100 °C/min hasta llegar a 1700 °C y de ahí en adelante de 50 °C/min al objeto de evitar sobrecalentamientos; las temperaturas finales de sinterización fueron de 1800 °C y el tiempo de sinterización fue de 0 minutos, ya que se alcanzó la completa estabilización de los pistones de grafito. El ciclo empleado en la sinterización de los materiales mediante SPS es el que se muestra en la Figura 2.9. Los materiales fabricados mediante SPS se designan como β -nSiC-Ix, donde β -nSiC indica el uso de SiC de tipo β con tamaño nanométrico (designado mediante la letra n), I es el porcentaje en volumen de fase intergranular y x indica la composición de la fase intergranular tras la sinterización (YAG: $Y_3Al_5O_{12}$ y YAP: $YAlO_3$, con tamaños nanométricos). En todos los casos se utilizó una presión de 75 MPa y un nivel de vacío inicial de 4-6 Pa. La presión se comenzó a aplicar desde el inicio de la sinterización y la máxima presión se alcanzó en 2 min.

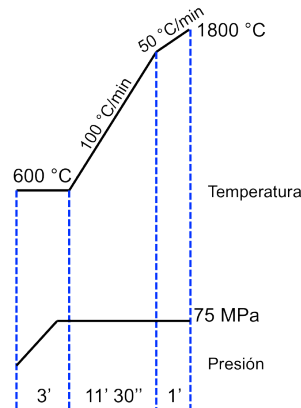


Figura 2.9. Ciclos de sinterización mediante SPS empleado en la densificación de los materiales β -nSiC-10YAG, β -nSiC-30YAG y β -nSiC-30YAP.

2.1.2.3 Tratamiento de recocido

Una vez sinterizado vía SPS, β -nSiC-10YAG fue sometido también a tratamientos de recocido en el horno de grafito de alta temperatura que se ha mostrado previamente en la Figura 2.5. Las rampas de calentamiento y enfriamiento fueron de 10 y 20 °C/min, respectivamente, las temperaturas máximas se escogieron de 1200 y 1400 °C y los tiempos de recocido fueron de 6 ó 12 horas. Los materiales sometidos a estos tratamiento se denominan como β -nSiC-10YAG-r y β -nSiC-10YAG-r2.

Finalmente, la Tabla 2.3 resume las nomenclaturas y condiciones de fabricación de todos los materiales sinterizados mediante SPS.

Tabla 2.3. Condiciones de procesado para los materiales sinterizados mediante SPS.

Designación	Velocidad de calentamiento (°C/min)	Temperatura máxima, T_{\max} (°C)	Tiempo de mantenimiento a T_{\max} (min)	Tiempo (h)/ Temperatura de recocido (°C)
β -nSiC-10YAG	100/50*	1800	0	-
β -nSiC-10YAG-r	100/50*	1800	0	12/1200
β -nSiC-10YAG-r2	100/50*	1800	0	6/1400
β -nSiC-30YAG	100/50*	1800	0	-
β -nSiC-30YAP	100/50*	1800	0	-

* rampa de calentamiento de 100 °C/min hasta alcanzar los 1700 °C, que posteriormente se reduce a 50 °C/min para evitar el sobrecalentamiento.

2.2 Preparación de las muestras

A partir de las muestras sinterizadas se mecanizaron probetas para su caracterización microestructural y mecánica, tal y como se indica a continuación:

- *Limpieza de las muestras:* Las muestras sinterizadas se limpiaron con etanol dentro de un baño de ultrasonidos, y se desbastaron mecánicamente para eliminar la capa de polvo empaquetador (en el caso de la sinterización sin presión) y los restos de grafito adheridos a la superficie.
- *Corte y pulido de las probetas:* A continuación se mecanizaron varias probetas mediante cortes transversales (Struers Accutom-50, Dinamarca; Figura 2.10 (a)), para su utilización en las caracterizaciones microestructural y mecánica. Las superficies de esas probetas se pulieron hasta una terminación de 1 μm , empleando para ello paños de pulido y suspensiones de diamante de 9 μm durante 20 minutos, 6 μm durante 25 minutos, 3 μm durante 30 minutos y 1 μm durante 35 minutos (Buehler, Estados Unidos; Figura 2.10 (b)).

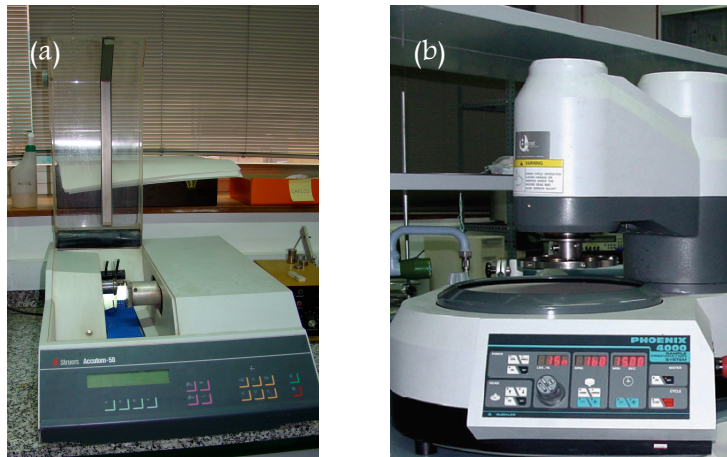


Figura 2.10. (a) Equipo utilizado para el corte de las piezas y (b) para el pulido de las mismas.

- *Desbaste y corte:* Una de las probetas de cada material se desbastó sucesivamente hasta un espesor de unos 2 mm, y posteriormente se cortó perpendicularmente para obtener probetas más pequeñas, de dimensiones de 3 mm x 4 mm, que se usarán para la realización de los ensayos de desgaste.

2.3 Caracterización microestructural de los materiales

2.3.1 Microscopía electrónica de barrido

El estudio de las microestructuras de los distintos materiales se efectuó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM; S-3600N, Hitachi, Japón) para los materiales con tamaño de grano submicrométrico o micrométrico y mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM; Quanta 3D FEG, FEI Company, Estados Unidos) para los materiales con tamaño de grano ultrafino o nanométrico. En particular, se observaron tanto superficies pulidas como superficies de fractura. Para el análisis de las superficies pulidas fue necesario el revelado previo de las microestructuras y, sólo en materiales con grano submicrométrico o micrométrico se recubrieron las muestras con una capa de oro al objeto de mejorar su conductividad eléctrica, debido a que en los materiales nanoestructurados la introducción de nanopartículas de oro podría inducir a cierta ambigüedad en las observaciones. El procedimiento generalizado se describe a continuación:

- *Revelado de las microestructuras:* Para revelar las microestructuras fue necesario marcar (EMITECH K1050X, Reino Unido; Figura 2.11) las muestras con un plasma de $CF_4+4\%O_2$ durante 2 horas en los materiales con tamaño de grano submicrométrico o micrométrico, y 30 minutos en los materiales con tamaño de grano ultrafino o nanométrico.



Figura 2.11. Marcador de Plasma utilizado para revelar las microestructuras.

- *Preparación de las probetas para la observación mediante SEM o FE-SEM:* La preparación de las probetas se ha llevado a cabo siguiendo la rutina

establecida para materiales cerámicos (esto es, fijación al portamuestras y, en los materiales con grano submicrométrico o micrométrico posterior metalización superficial para evitar fenómenos de acumulación de carga local [1, 5, 6]). Un esquema del proceso se muestra en la Figura 2.12.

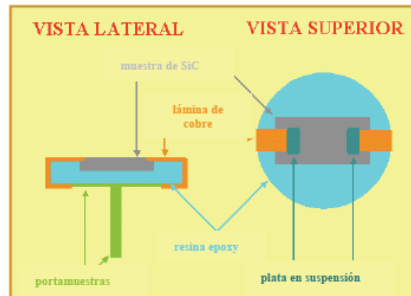


Figura 2.12 Esquema de preparación de la muestra para las observaciones en los microscopios electrónicos de barrido.

- *Observación mediante SEM y FE-SEM:* Los microscopios electrónicos de barrido empleados para la observación de los materiales con tamaño de grano submicrométrico, micrométrico y nanométrico (Figuras 2.13 (a) y (b)) se operaron en alto vacío, con un voltaje de aceleración 15 kV y empleando el detector de electrones secundarios. La determinación del tamaño de grano se efectuó a partir de las micrografías obtenidas usando para ello un programa de análisis de imagen (AnalySIS, Olympus Soft Imaging Solutions GmbH, Alemania). En cada material se analizaron al menos 300 granos, obtenidos de varias micrografías tomadas al azar.

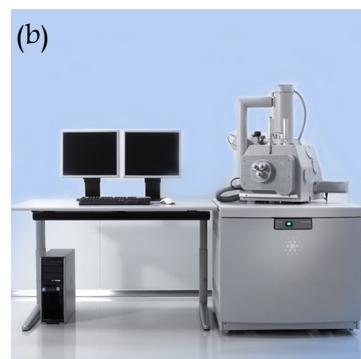


Figura 2.13 (a) Microscopio electrónico de barrido (SEM) empleado en la caracterización microestructural de los materiales con tamaño de grano submicrométrico o micrométrico y (b) microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) empleado en la caracterización microestructural de los materiales con tamaño de grano ultrafino o nanométrico.

2.3.2 Microscopía electrónica de transmisión

Para las observaciones microestructurales de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se siguieron las siguientes etapas:

- *Preparación de muestras:* La preparación de muestras para el estudio de TEM se llevó a cabo siguiendo el método estándar. En primer lugar, las muestras se cortaron en piezas de $3 \times 3 \text{ mm}^2$, se desbastaron, y se pulieron por ambas caras mediante pulido mecánico hasta un espesor de 20–25 μm . Posteriormente se pulieron con una corriente de iones de Ar^+ usando el sistema de pulido de precisión con iones Gatan 691 (GATAN, Estados Unidos) con un voltaje de aceleración 3 kV hasta perforarlas. La etapa final del pulido se llevó a cabo con iones de Ar^+ con una energía de 0.1 keV.
- *Observación mediante TEM:* Las observaciones de TEM se llevaron a cabo usando un microscopio de alta resolución TITAN 80–300 TEM/STEM (FEL, Estados Unidos; Figura 2.14) con corrector de aberraciones esféricas, y utilizando un voltaje de aceleración de 300 kV. Las imágenes de campo oscuro de alta resolución se tomaron usando un detector anular de alto ángulo para recolectar los electrones dispersados a ángulos grandes. Este tipo de estudio se usó para mejorar el contraste dependiente de la masa (contraste-Z). Para estudiar la composición química de las heteroestructuras se usó un espectrómetro de rayos X de energías dispersivas (EDAX, Estados Unidos). Para el procesado de imágenes se usó un programa de micrografía digital (Gatan, Estados Unidos).

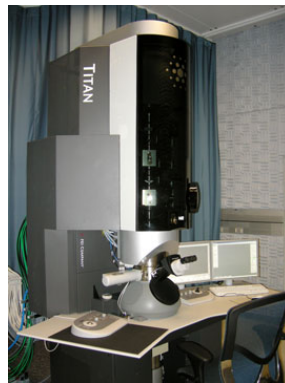


Figura 2.14. Microscopio electrónico de transmisión empleado en el análisis microestructural de los materiales nanométricos.

2.3.3 Difractometría de rayos X

El objetivo de los análisis de difracción de rayos X fue determinar las fases cristalinas presentes en los materiales fabricados. En particular, se siguió la rutina que se describe a continuación:

- *Obtención y análisis del difractograma.* Los experimentos de difracción se efectuaron utilizando un difractómetro de rayos X de alta resolución (Bruker D8 ADVANCE, Alemania; Figura 2.15) que dispone de un monocromador primario de Ge monocristalino, el cual está situado entre el tubo de rayos X y la muestra. La apertura del detector lineal ultra-rápido de rayos X seleccionada ha sido de $12^\circ 2\theta$, con un tamaño de rendija primaria y de divergencia de 2 y 0.6 mm, respectivamente. Los experimentos de difracción se realizaron utilizando radiación incidente de $\text{Cu-K}\alpha_1$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), fijando las condiciones de trabajo del generador a 30 kV y 40 mA. Para la obtención de los datos de difracción se utilizó la técnica de barrido por pasos. Se seleccionó un intervalo angular de 2θ comprendido entre 20 y 80° utilizando un paso de barrido de 0.016° y un tiempo de conteo de 3 s por paso. Finalmente, se indexó el difractograma de rayos X y se identificaron las fases presentes con la ayuda de la base de datos PDF2.

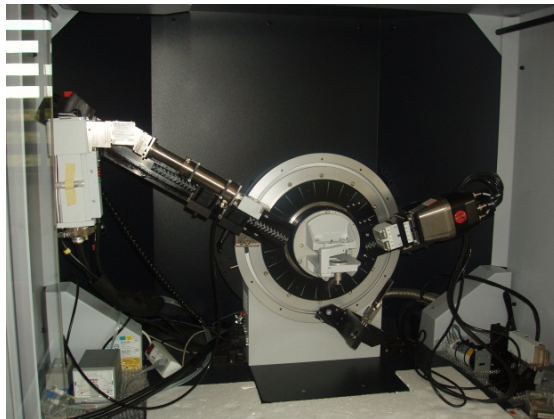


Figura 2.15. Difractómetro de rayos X empleado para la recogida experimental de los difractogramas de rayos X de las muestras cerámicas.

2.4 Caracterización mecánica de los materiales

Las propiedades mecánicas de los materiales procesados se evaluaron

realizando ensayos de indentación Vickers, ensayos de indentación Hertz y ensayos de desgaste por deslizamiento lubricado en la geometría de bola sobre tres discos, tal y como se describe a continuación.

2.4.1 Ensayos de indentación Vickers

Los ensayos de indentación Vickers se efectuaron con el objetivo de evaluar la dureza (H_V) y la tenacidad (K_{Ic}) de los materiales, a través de las siguientes etapas.

- *Indentación:* Los ensayos se llevaron a cabo en condiciones ambientales usando un durómetro (MV-1, Matsuzawa, Japón; Figura 2.16 (a)) equipado con una punta piramidal de diamante Vickers. Se efectuaron 10 indentaciones en cada material a carga máxima de 98 N (P_V), velocidad de aplicación de carga de 40 $\mu\text{m/s}$, y tiempo de mantenimiento de carga máxima de 20 s.
- *Medida del tamaño de la impronta y de las fisuras radiales:* Posteriormente se midieron las diagonales de las huellas residuales (d) y las longitudes de las fisuras radiales superficiales (c), tal y como se muestra en la Figura 2.16 (b). Para efectuar estas medidas se capturaron las imágenes de las improntas mediante microscopía óptica (Epiphot 300, Nikon, Japón; Figura 2.17) y se hizo uso de un software de análisis de imágenes (Image Pro Plus, Media Cybernetics, Estados Unidos).

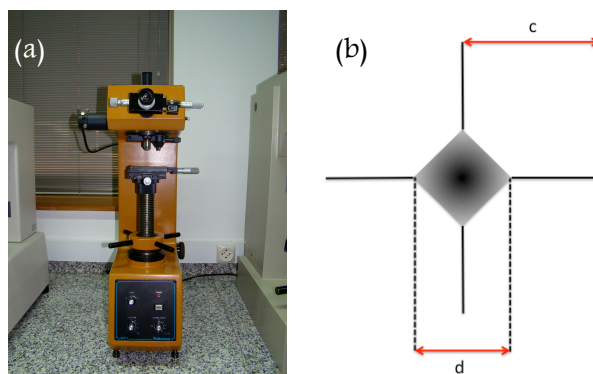


Figura 2.16. (a) Durómetro empleado en los ensayos de indentación Vickers, y (b) geometría superficial de la impronta residual en ensayos Vickers.

- *Evaluación de dureza y tenacidad:* La dureza y la tenacidad se determinaron mediante las ecuaciones 2.1 y 2.2 [7-9].



Figura 2.17. Microscopio óptico utilizado para capturar imágenes de las improntas residuales generadas mediante los ensayos de indentación Vickers, Hertz y de desgaste por deslizamiento lubricado.

$$H_v = \frac{2P_v}{d^2} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

$$K_{IC} = 0.016 \left(\frac{E}{H_v} \right)^{1/2} \frac{P_v}{c^{3/2}} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

donde E es el módulo elástico del material, que se calculó mediante ensayos de contacto Hertziano o bien a través de la regla de las mezclas teniendo en cuenta la composición de fases de cada material ($E_{SiC}=410$ GPa y $E_{YAG,YAF}=282$ GPa) [10, 11].

2.4.2 Ensayos de indentación Hertz

Con el objetivo de medir el módulo elástico (E) y la presión de límite elástico (P_y) de algunos de los materiales se llevaron a cabo ensayos de indentación Hertz mediante los siguientes pasos:

- *Indentación Hertz:* Las experiencias se realizaron con una máquina de ensayos universal (5535, Instron, Canton, Estados Unidos; Figura 2.18), utilizando indentores esféricos de carburo de wolframio (WC) de radios $r=7.94$ y 4.76 mm. Los ensayos se efectuaron a velocidad de traviesa constante de $0.05 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ y aplicando cargas máximas (P_H) entre 15 y 1000 N.
- *Medida de las huellas residuales:* Las zonas de contacto se observaron mediante el microscopio óptico, y para la medida del diámetro medio de la huella de contacto ($2a$) se utilizó un programa de análisis de imágenes (Image Pro Plus, Media Cybernetics, Estados Unidos).



Figura 2.18. Máquina de ensayos universal empleada para obtener la curva tensión-deformación de indentación Hertz.

- *Construcción de la curva tensión-deformación.* Conocidos los radios de contacto se calcularon las presiones y deformaciones de indentación a partir de las expresiones $P_H/\pi a^2$ como función de a/r , respectivamente [12, 13]. La curva tensión-deformación de indentación Hertz es simplemente la representación de $P_H/\pi a^2$ frente a a/r . Dado que los campos de tensión y deformación Hertzianos se escalan con estas magnitudes, la curva tensión-deformación caracteriza la respuesta elástica y plástica del material.
- *Cálculo del módulo elástico.* Para determinar el módulo elástico (E) se ajustó una ecuación lineal sin primer término a los primeros puntos de la curva tensión-deformación de indentación, que corresponde al tramo elástico lineal. De esta manera, E se obtiene a partir de la pendiente de esa recta ajustada (m) mediante la ecuación 2.3:

$$E = \frac{4\pi k}{3} m$$

Ecuación 2.3

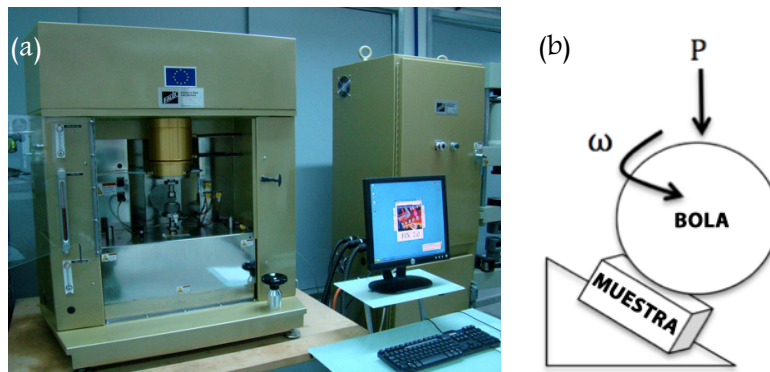
siendo k una constante que depende de la naturaleza del indente y de la probeta. En el caso particular de WC y SiC/RE₃Al₅O₁₂ es conocido que k adopta el valor de 0.9 [14].

- *Cálculo de la presión de límite elástico (P_Y).* Finalmente, P_Y se determinó como la tensión de indentación a la que la curva tensión-deformación se desvía de la linealidad [15, 16].

2.4.3 Ensayos de desgaste por deslizamiento lubricado

Con el objetivo de evaluar la resistencia al desgaste por deslizamiento lubricado de los materiales sinterizados se llevaron a cabo ensayos de contacto deslizante en la geometría de bola sobre tres discos, de la forma que se indica a continuación.

- *Realización de los ensayos de desgaste.* Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente con un tribómetro multiprobeta (Faville-Le Vally Corp., Sugar Grove, Estados Unidos; Figura 2.19 (a)) configurado en la geometría de bola sobre tres discos. Esta geometría consiste en el contacto entre una bola de un material cerámico duro con tres discos planos en coordinación tetraédrica con ella. Cuando comienza el ensayo la bola gira sobre su eje de rotación y el contacto con los tres discos hace que éstos se desgasten (Figura 2.19 (b)). En particular, se emplearon bolas comerciales de Si_3N_4 (NBD 200, Cerbec, Estados Unidos) con un radio de 6.35 mm para aplicar cargas comprendidas entre 100 y 240 N, con velocidades de rotación entre 25 y 100 rpm (correspondientes a velocidades de deslizamiento de ~ 0.012 y 0.047 m/s, respectivamente), durante un tiempo máximo total de 500 a 1000 minutos. Los ensayos se realizaron bajo condiciones de lubricación total, con las probetas completamente sumergidas en aceite de parafina o gasoil comercial.



- *Determinación del diámetro de la huella de desgaste.* Los ensayos de desgaste se interrumpieron a intervalos para poder determinar el diámetro

medio de las huellas de desgaste (d) a partir de micrografías ópticas y un programa de análisis de imágenes. En concreto, se midieron dos diámetros por cada una de las tres muestras, de modo que cada punto en las gráficas de desgaste es el promedio de seis medidas diferentes. Se evaluó así el tamaño de zona desgastada en función del tiempo de deslizamiento.

- *Análisis del daño*. Al final de los ensayos se observaron las superficies desgastadas mediante microscopía óptica (Epiphot 300, Nikon, Japón) y electrónica de barrido (S-3600N, Hitachi, Japón y Quanta 3D FEG, FEI Company, Estados Unidos), con el fin de analizar el daño inducido a nivel macroscópico y microestructural.

2.5 Referencias

1. A. L. Ortiz, Control Microestructural de Cerámicos Avanzados de SiC Sinterizados con Fase Líquida de $Y_2O_3-Al_2O_3$. Departamento de Física, Universidad de Extremadura. Badajoz, 2002.
2. N. P. Padture, In Situ-Toughened Silicon Carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994. **77**(2): 519-523.
3. V. V. Pujar, R. P. Jensen, N. P. Padture, Densification of Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide. *Journal of Materials Science Letters*, 2000. **19**(11): 1011-1014.
4. O. Borrero-Lopez, A. L. Ortiz, F. Guiberteau, N. P. Padture, Sliding-Wear-Resistant Liquid-Phase-Sintered SiC Processed Using α -SiC Starting Powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007. **90**(2): 541-545.
5. M. Alballe, J. L. Ruiz, J. M. Badía, P. Adeva, *Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X*. Editorial Rueda-Consejo Superior de Investigaciones Científicas. 1996, Madrid.
6. J. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Kluwer Academic/Plenum Publishers. 2003, New York, United States.
7. G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, D. B. Marshall, A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness. I, Direct Crack Measurements. *Journal of the American Ceramic Society*, 1981. **64**(9): 533-538.

8. D. J. Green, *An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics*. Cambridge University Press. 1998, Cambridge, Reino Unido.
9. B. R. Lawn, *Fracture of Brittle Solids*. 2ª Edición. Cambridge University Press. 1993, Cambridge, Reino Unido.
10. G. deWith, J. E. D. Parren, Translucent $Y_3Al_5O_{12}$ Ceramics: Mechanical Properties. *Solid State Ionics*, 1985. **16**: 97-104.
11. D. W. Richardson, *Modern Ceramic Engineering*. Marcel Dekker. 1992, New York.
12. F. Guiberteau, N. P. Padture, H. Cai, B. R. Lawn, Indentation Fatigue. A Simple Cyclic Hertzian Test for Measuring Damage Accumulation in Polycrystalline Ceramics. *Philosophical Magazine A*, 1993. **68**(5): 1003-1016.
13. P. Miranda, Diseño de Materiales Multicapas Resistentes al Daño por Contacto. Departamento de Física, Universidad de Extremadura. Badajoz, 2003.
14. N. P. Padture, B. R. Lawn, Toughness Properties of a Silicon Carbide with an in Situ Induced Heterogeneous Grain Structure. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994. **77**(10): 2518-2522.
15. N. P. Padture, *Hertzian Contacts*, in *Encyclopaedia of Materials: Science and Technology*, B. K. Cahn RW, Flemings MC, Ilshner B, Kramer E, Mahajan, Editor 2001, Pergamon Press: New York.
16. B. R. Lawn, Indentation of Ceramics with Spheres: A Century after Hertz. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998. **81**(8): 1977-1994.

Capítulo 3

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan, analizan y discuten los resultados experimentales obtenidos en la presente Tesis Doctoral. Como ya se ha mencionado anteriormente, el objetivo de este trabajo es doble: por un lado, investigar nuevos efectos microestructurales en la resistencia al desgaste de cerámicos de SiC sinterizados con fase líquida (LPS-SiC) y por otra analizar la validez de la relación microestructura-propiedades establecida con anterioridad para aplicaciones tribológicas con lubricación de combustible diesel. En particular, se estudiaron los siguientes efectos sobre la resistencia al desgaste:

- Efecto de la composición química de la fase intergranular de $RE_3Al_5O_{12}$ (RE^{3+} : La^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+}) en cerámicos con microestructuras de tamaño de grano submicrométrico.
- Efecto del precursor ($5Al_2O_3+3Y_2O_3$ o $Y_3Al_5O_{12}$) de la fase intergranular residual en cerámicos con microestructuras de tamaño de grano ultrafino fabricados mediante SPS.
- Efecto del tratamiento de recocido en cerámicos con microestructuras de tamaño de grano nanométrico sinterizados con fase líquida de $Y_3Al_5O_{12}$ mediante SPS.
- Efecto de la microestructura bajo lubricación de combustible diesel comercial.

3.1 Efecto de la composición química de la fase intergranular

En el Capítulo 1 se expuso que si bien la sinterización con fase líquida permite obtener cerámicos de SiC completamente densos a temperaturas moderadas, el resultado es un material policristalino con una fase intergranular residual más blanda que los granos de SiC. En microestructuras de granos equiaxiados esta fase secundaria interconectada controla el proceso de deformación durante la fase de desgaste moderado, y limita la resistencia al desgaste del material. En consecuencia, existen estudios previos de otros autores que sugieren el endurecimiento de la fase intergranular de cara a mejorar la resistencia al desgaste de estos cerámicos de SiC. En particular, Borrero-López *et al.* [1] mejoraron de forma apreciable la resistencia al desgaste de materiales de SiC con fase intergranular de $Y_3Al_5O_{12}$ induciendo la formación de una solución sólida con nitrógeno *in-situ* durante la propia sinterización en atmósfera de N_2 .

En este contexto cabe preguntarse si pueden lograrse mejoras similares (o mayores) mediante la modificación de la composición química de la fase intergranular, en lugar de la simple incorporación de “dopantes”. El problema, a priori, a la hora de estudiar este tipo de efectos de la composición química son los posibles cambios en la estructura cristalina de la fase secundaria. Rodríguez-Rojas *et al.* [2] demostraron que en LPS-SiC cuando se sustituye el elemento de tierra rara (*RE*) en la mezcla convencional de aditivos ($3Y_2O_3+5Al_2O_3$), el resultado es siempre una fase intergranular de granate cristalino del tipo $RE_3Al_5O_{12}$. Esto permite modificar la composición química manteniendo la estructura, siendo entonces la única variable el tamaño del catión de RE^{3+} .

Con esto en mente, en el estudio que se describe a continuación se compararon las resistencias al desgaste de tres materiales con distintos *RE*: La, Nd o Yb (α -SiC-10La-Al-1, α -SiC-10Nd-Al-1, α -SiC-10Yb-Al-1). Los tres materiales únicamente difieren en el tamaño del RE^{3+} : 1.061 (La^{3+}), 0.995 (Nd^{3+}) y 0.858 (Yb^{3+}) Å.

3.1.1 Microestructura

La Figura 3.1 presenta imágenes representativas de microscopía electrónica de barrido de las microestructuras de las tres muestras sinterizadas, cuyo proceso de

fabricación se ha descrito en el Capítulo 2. En ellas se observa que los materiales son totalmente densos, lo que concuerda con los valores de densidad del 100 % que se midieron mediante el método de Arquímedes. Se puede observar también que la microestructura es independiente del óxido de tierra rara usado en combinación con Al_2O_3 como aditivo, y consiste en los tres casos en granos equiaxiados de SiC, con un tamaño $l=0.8\text{-}1\ \mu\text{m}$, embebidos en una matriz óxida intergranular cristalina, que estudios anteriores identificaron como un granate de estequiometría $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [2].

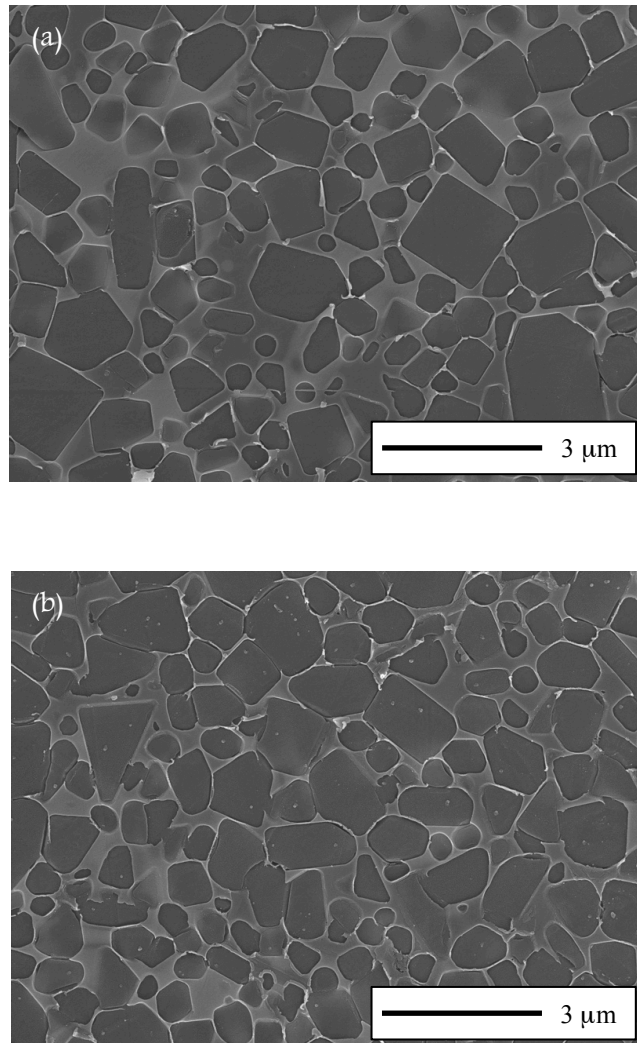


Figura 3.1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las microestructuras de los materiales fabricados (a) $\alpha\text{-SiC-10Yb-Al-1}$, (b) $\alpha\text{-SiC-10Nd-Al-1}$ y (c) $\alpha\text{-SiC-10La-Al-1}$.

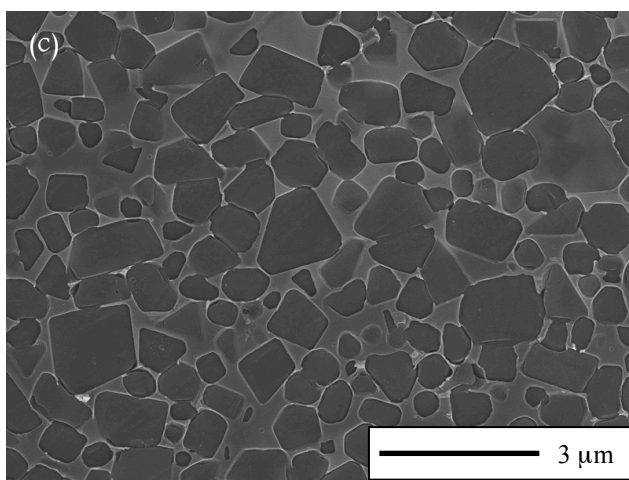


Figura 3.1. Continuación.

3.1.2 Propiedades mecánicas

Se calcularon los valores del módulo elástico (E), dureza (H_V) y tenacidad (K_{IC}) de los materiales fabricados mediante las huellas residuales procedentes de los ensayos de indentación Hertz y Vickers, tal y como se indicó en el Capítulo 2. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Propiedades mecánicas de los materiales α -SiC-10La-Al-1, α -SiC-10Nd-Al-1, α -SiC-10Yb-Al-1.

Muestra; tamaño del catión de RE^{3+} (Å)	Dureza Vickers (H_V) (GPa; ± 0.3)	Tenacidad (K_{IC}) ($MPa \cdot m^{0.5}$; ± 0.2)	Módulo Elástico (E) (GPa)
α -SiC-10La-Al-1; 1.061	17.2	4.4	365 \pm 3
α -SiC-10Nd-Al-1; 0.995	18.7	4.2	377 \pm 2
α -SiC-10Yb-Al-1; 0.858	21.4	4.0	405 \pm 2

Puede apreciarse que los mayores valores de H_V y E se obtienen para el material α -SiC-10Yb-Al-1, seguidos por α -SiC-10Nd-Al-1 y finalmente por α -SiC-10La-Al-1. Por tanto, se puede afirmar que existe una clara relación de H_V y E con el tamaño del catión de RE^{3+} . En particular, a medida que el tamaño catiónico disminuye el material se hace más rígido y duro. En cuanto a la tenacidad (K_{IC}), de la observación microscópica de las superficies de fractura de los materiales se infirió que el modo de fractura dominante es el mismo en los tres: fractura intergranular. Como se observa en la Tabla 3.1, los valores de K_{IC} obtenidos presentan una

tendencia opuesta a los calculados para H_V y E , esto es, K_{IC} disminuye al disminuir el tamaño del RE^{3+} . Estos resultados son consistentes con los publicados anteriormente por Zhou *et al.* [3], que obtuvieron que los valores de E , H_V y de la resistencia a flexión aumentaban al disminuir el tamaño del RE^{3+} (RE^{3+} : La^{3+} , Nd^{3+} , Y^{3+} e Yb^{3+}) en cerámicos de SiC sinterizados con un 5% en volumen de aditivos de $Al_2O_3+RE_2O_3$.

La resistencia al desgaste se midió empleando la geometría de bola sobre tres discos descrita en el Capítulo 2, aplicando una carga central de 240 N, una velocidad de rotación de 100 rpm y un tiempo de ensayo total de 1000 minutos bajo lubricación de aceite de parafina. La Figura 3.2 representa la evolución del diámetro

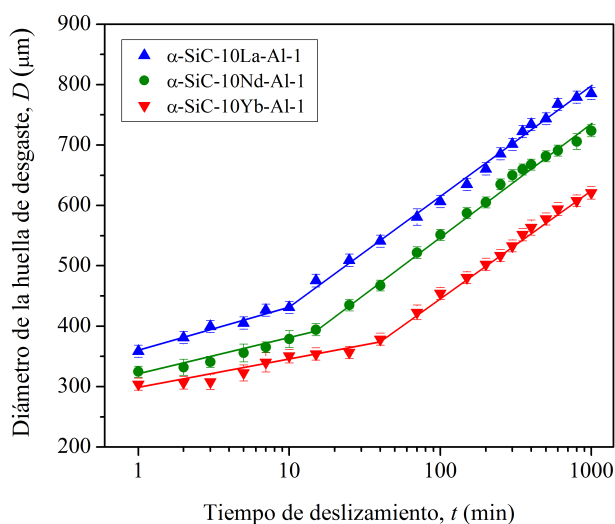


Figura 3.2. Curvas de desgaste de los cerámicos α -SiC-10La-Al-1, α -SiC-10Nd-Al-1 y α -SiC-10La-Yb-1. Diámetro de la huella de desgaste en función del tiempo de deslizamiento. Cada punto es la media de las tres muestras ensayadas; las barras de error representan la dispersión de los datos. Las líneas sólidas son ajustes de la función $A+B \cdot \log t$ a los datos experimentales, y sus discontinuidades indican la transición desde desgaste moderado a desgaste severo.

de la huella de desgaste (D) con el tiempo de deslizamiento (t) para los tres materiales cerámicos estudiados. Puede verse que los tres materiales presentan el comportamiento típico observado ya en otros cerámicos policristalinos, es decir, un primer tramo inicial que corresponde al régimen de desgaste moderado, seguido por una transición abrupta a un segundo tramo que corresponde al régimen de desgaste severo. Además, pueden calcularse las velocidades de desgaste moderado y severo ajustando la expresión $A+B \cdot \log t$ a los datos de desgaste en cada uno de los tramos. Los valores resultantes se presentan en la Tabla 3.2, así como los de los tiempos de transición que se determinan como la intersección entre los dos ajustes realizados

para cada material. En la Tabla 3.2 se observa que la menor velocidad de desgaste moderado se obtiene para α -SiC-10Yb-Al-1, seguida por α -SiC-10Nd-Al-1, y finalmente por α -SiC-10La-Al-1. Por lo tanto, puede afirmarse que la resistencia al desgaste moderado aumenta al disminuir el tamaño del catión que forma el óxido de tierra rara (RE_2O_3). Además, el tiempo de transición aumenta también al disminuir el tamaño del catión de RE^{3+} . Sin embargo, la velocidad de desgaste severo es similar para los tres materiales, ya que sólo se observa una diferencia entre ellos de un 2.3%. En base a estos resultados puede concluirse que la resistencia al desgaste aumenta al disminuir el tamaño del RE^{3+} , esto es, se acumula menos daño durante el régimen de desgaste moderado y se retrasa la transición al régimen de desgaste severo, lo que resulta en un menor daño a la finalización de los ensayos.

Tabla 3.2. Velocidades de desgaste moderado y severo, y tiempos de transición para los cerámicos α -SiC-10La-Al-1, α -SiC-10Nd-Al-1 y α -SiC-10Yb-Al-1.

Muestra; tamaño del catión de RE^{3+} (Å)	Velocidad de desgaste moderado ($\mu\text{m}/\log(\text{min})$)	Tiempo de transición (min)	Velocidad de desgaste severo ($\mu\text{m}/\log(\text{min})$)
α -SiC-10La-Al-1; 1.061	7.5 ± 1.5	10	181 ± 3
α -SiC-10Nd-Al-1; 0.995	5.0 ± 0.5	15	186 ± 4
α -SiC-10Yb-Al-1; 0.858	1.8 ± 0.4	20	177 ± 3

En las Figuras 3.3 y 3.4 se muestra el daño observado al final de los ensayos de desgaste ($t=1000$ min). A nivel macroscópico pueden observarse en las imágenes de

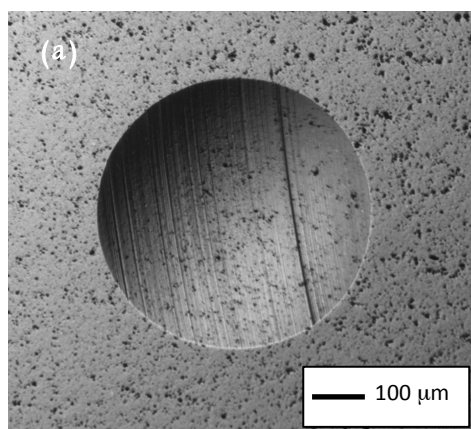


Figura 3.3. Micrografías ópticas del daño por desgaste de los materiales (a) α -SiC-10Yb-Al-1, (b) α -SiC-10Nd-Al-1 y (c) α -SiC-10La-Al-1 tras un tiempo de deslizamiento de 1000 min.

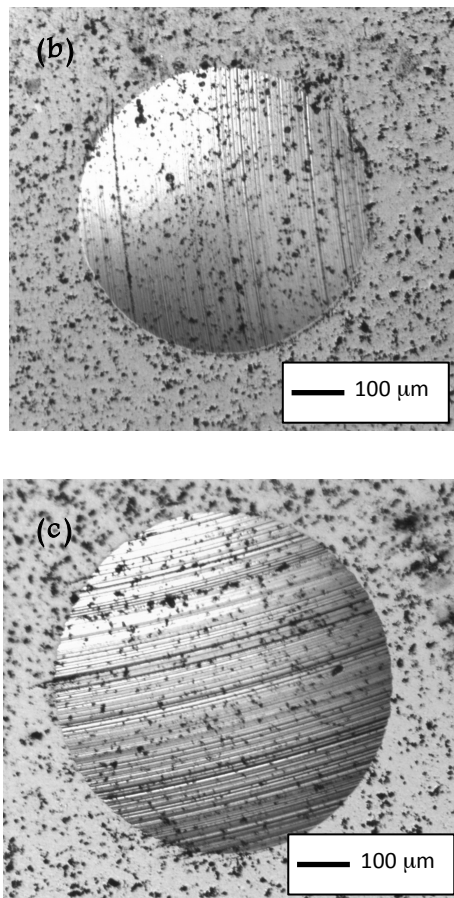


Figura 3.3. Continuación.

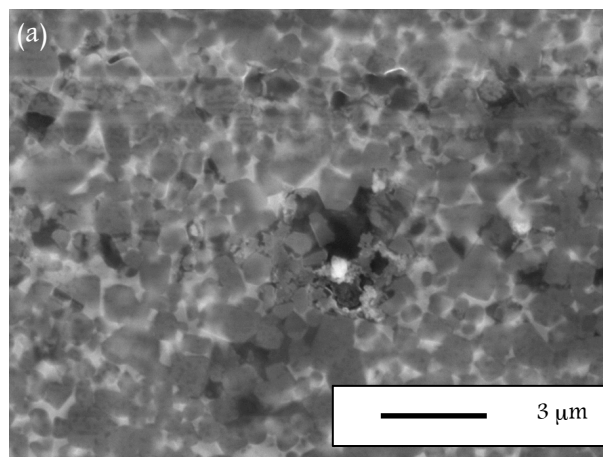


Figura 3.4. Micrografías del daño por desgaste obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido para los materiales (a) α -SiC-10Yb-Al-1, (b) α -SiC-10Nd-Al-1 y (c) α -SiC-10La-Al-1 tras un tiempo de deslizamiento de 1000 min.

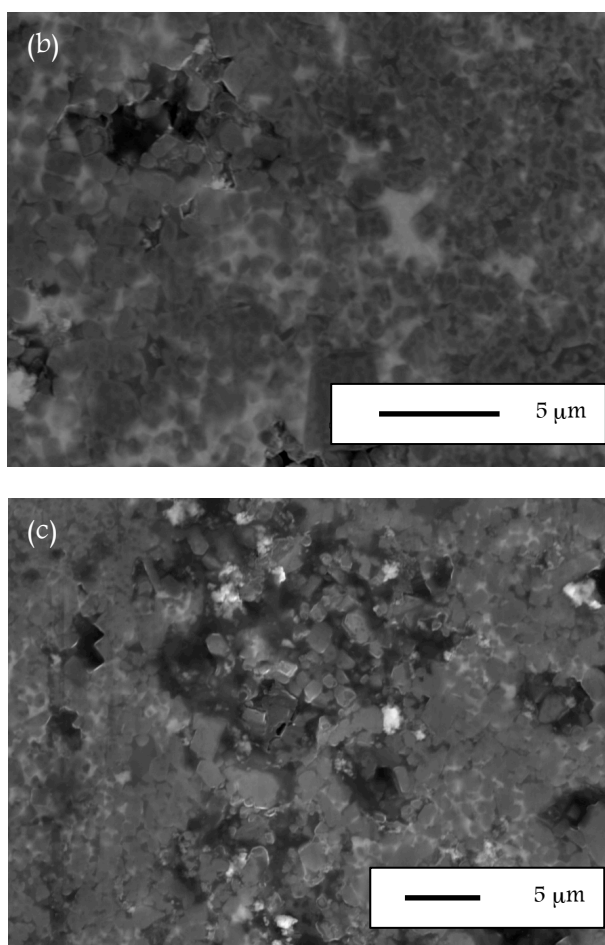


Figura 3.4. Continuación

microscopía óptica los surcos provocados por las asperezas en el contacto. Si se analizan las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido puede apreciarse la fractura de las fronteras de grano y el arranque de material en el interior de los surcos. Este mecanismo se da en los tres materiales, aunque la magnitud del daño es más pronunciada en la muestra denominada α -SiC-10La-Al-1, mucho menos pronunciada en α -SiC-10Yb-Al, e intermedia en α -SiC-10Nd-Al-1.

Los resultados presentados revelan que la composición química de la fase intergranular, y en particular el tamaño del catión que forma parte del óxido de tierra rara (RE^{3+}), tiene un importante efecto en la resistencia al desgaste de los materiales de SiC. En concreto, se obtiene un incremento en la resistencia al desgaste

al decrecer el tamaño del catión que forma parte del óxido de tierra rara (RE_2O_3).

3.1.3 Análisis

Los resultados obtenidos se pueden explicar en base al modelo micromecánico propuesto por Cho y colaboradores (sección 1.4) [4]. Teniendo en cuenta la ecuación 1.28, y dado que los tres materiales fabricados tienen el mismo tamaño de grano, las diferencias observadas en las curvas de desgaste pueden atribuirse a cambios en: (1) $\sigma_D(t)$, que afecta tanto a la velocidad de desgaste moderado como al tiempo de transición; (2) q ; y (3) $^{FG}K_{IC}$, que sólo afectan al tiempo de transición. Con respecto al primer aspecto mencionado ($\sigma_D(t)$), la velocidad de acumulación de dislocaciones depende tanto de la dureza de los granos de SiC como de la dureza de la fase intergranular, y particularmente de esta última porque es muy inferior a la de los granos de SiC y es además la fase interconectada. Como se expuso anteriormente, la dureza del material aumenta al disminuir el radio del catión que forma el óxido de tierra rara presente en su fase intergranular (Tabla 3.1). Como los granos de SiC presentan el mismo tamaño en los tres materiales sinterizados, y, por tanto, la misma dureza de acuerdo a la relación de Hall-Petch, se puede concluir que la dureza de la fase intergranular ($RE_3Al_5O_{12}$) aumenta al disminuir el tamaño del RE^{3+} . Esto puede explicarse teniendo en cuenta que la fortaleza del enlace $RE^{3+}-O^{2-}$ (FE) viene dada por la siguiente expresión [2, 3]:

$$FE = \frac{Z_a Z_c e^2}{r^2} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

donde Z_a y Z_c son las cargas del anión y catión, respectivamente, e es la carga del electrón, y r es la suma de los radios aniónico y catiónico. Por tanto, a mayor radio catiónico menor es la fortaleza del enlace y menor se espera que sea la dureza de la fase intergranular. Una fase intergranular más dura reduce la velocidad de introducción de dislocaciones en el material durante el régimen de desgaste moderado, lo que explica la mayor resistencia al desgaste observada al disminuir el tamaño del catión de RE^{3+} . Estos resultados son consistentes con los que obtuvieron Borrero-López *et al.* [1], que redujeron la velocidad de desgaste moderado en un factor 2.7 al endurecer la fase intergranular de $Y_3Al_5O_{12}$ mediante la formación de una solución sólida con nitrógeno.

Asimismo, la menor acumulación de tensiones inducidas por plasticidad ($\sigma_D(t)$) como resultado del aumento de dureza al disminuir el tamaño del catión de RE^{3+} en el óxido de RE_2O_3 se considera responsable principal del retraso en la transición al régimen de desgaste severo. Esto también es consistente con el retraso en el tiempo de transición por un factor de 2.9 que obtuvieron Borrero-López *et al.* [1] mediante la incorporación de nitrógeno en la fase intergranular. En cuanto a la ${}^{RG}K_{IC}$ no se espera que se vea muy afectada por la distinta composición química. En efecto, las curvas de indentación Hertz mostradas en la Figura 3.5 no revelan grandes diferencias en la presión de contacto requerida para causar microfisuras en las fronteras de grano (Tabla 3.3), sugiriendo que ${}^{RG}K_{IC}$ aumenta poco al disminuir el tamaño catiónico del RE^{3+} .

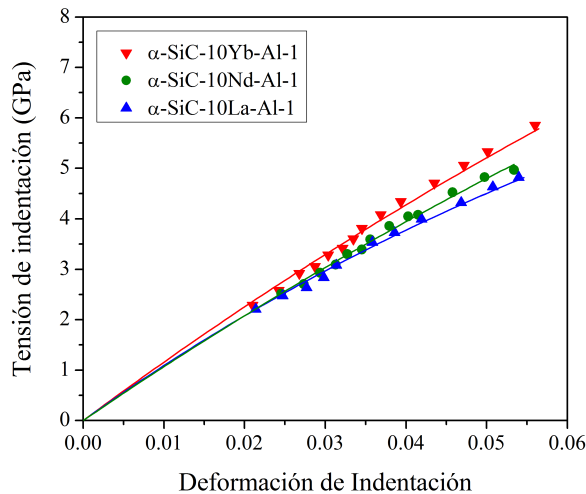


Figura 3.5. Curvas tensión-deformación de indentación Hertz para los materiales α -SiC-10Yb-Al-1, α -SiC-10Nd-Al-1 y α -SiC-10La-Al-1. Los puntos son datos experimentales y las líneas sólidas sirven como guía. Las barras de error son más pequeñas que el tamaño de los puntos.

Tabla 3.3. Presión de límite elástico para los cerámicos α -SiC-10La-Al-1, α -SiC-10Nd-Al-1 y α -SiC-10Yb-Al-1.

Muestra; tamaño del catión de RE^{3+} (Å)	Presión de límite elástico (GPa; ± 0.1)
α -SiC-10La-Al-1; 1.061	3.3
α -SiC-10Nd-Al-1; 0.995	3.6
α -SiC-10Yb-Al-1; 0.858	4.0

Por otra parte, q (Tabla 3.4) no solo es típicamente un orden de magnitud menor que $\sigma_D(t_c)$ [5], sino que también depende de los coeficientes de expansión térmica de

los granates de alúmina y tierra rara (es decir, $RE_3Al_5O_{12}$), que aumentan poco al disminuir el tamaño del RE^{3+} [6]. Es razonable concluir entonces que el incremento de dureza de los cerámicos de SiC sinterizados con fase líquida obtenido al disminuir el tamaño del RE^{3+} en el RE_2O_3 tiene más importancia que los efectos de las pequeñas variaciones en $^{FG}K_{IC}$ y q , especialmente considerando que un aumento de $^{FG}K_{IC}$ tendería a retrasar el tiempo de transición al régimen de desgaste severo mientras que un incremento en q tendería a acortarlo.

Tabla 3.4. Tensiones residuales para los cerámicos α -SiC-10La-Al-1, α -SiC-10Nd-Al-1 y α -SiC-10Yb-Al-1.

Muestra; tamaño del catión del RE^{3+} (Å)	q (MPa)
α -SiC-10La-Al-1; 1.061	86
α -SiC-10Nd-Al-1; 0.995	94
α -SiC-10Yb-Al-1; 0.858	115

Finalmente, en cuanto a la velocidad de desgaste severo, ésta es similar para los tres materiales fabricados. Por tanto, el incremento de la dureza de la fase intergranular al decrecer el tamaño del catión de RE^{3+} no mejora la resistencia al desgaste en el régimen severo. Esto se debe a que el mecanismo de desgaste en este régimen es mucho más complejo y depende principalmente de dos factores:

- Fractura de las fronteras de grano y arranque de grano, que dependen de la tenacidad del material (K_{IC}).
- Escombros de desgaste (denominadas “*terceros cuerpos*”), que producen abrasión en el material al quedar atrapadas bajo el contacto. De acuerdo con los autores Evans y Marshall [7] el daño que una partícula puntiaguda causa por desgaste abrasivo es proporcional al siguiente factor, denominado factor de abrasión (FA):

$$FA = \frac{E^{0.8}}{K_{IC}^{0.5} H_V^{1.425}}$$

Ecuación 3.2

donde E , K_{IC} y H_V son las propiedades del material que sufre la abrasión.

Se han calculado tanto las tenacidades de los tres materiales fabricados como los factores de abrasión, y se obtienen los valores que se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Tenacidades y factores de abrasión para los cerámicos α -SiC-10La-Al-1, α -SiC-10Nd-Al-1 y α -SiC-10Yb-Al-1.

Muestra; tamaño del catión de RE^{3+} (Å)	K_{IC} (MPa·m ^{0.5} ; ±0.2)	FA (GPa ^{-1.125} ·m ^{-0.25})
α -SiC-10La-Al-1; 1.061	4.4	29.41
α -SiC-10Nd-Al-1; 0.995	4.2	27.51
α -SiC-10Yb-Al-1; 0.858	4.0	24.35

De la Tabla 3.5 se desprende que la abrasión es 1.2 veces menor al disminuir el tamaño del catión de RE^{3+} desde 1.061 Å hasta 0.858 Å. Sin embargo, se aprecia que la tenacidad disminuye en 1.1 veces con la misma disminución del tamaño del catión de RE^{3+} . Como consecuencia, las diferencias entre los dos factores no son lo suficientemente grandes como para que uno de ellos predomine sobre el otro, por lo que las velocidades de desgaste severo son similares en todos los materiales, como ha quedado confirmado experimentalmente.

En base a estos resultados se puede afirmar que la selección de aditivos óxidos con cationes metálicos pequeños incrementa la dureza de la fase intergranular mejorando así la resistencia al desgaste moderado de los materiales, lo que constituye una nueva directriz de procesado para tribocerámicos de SiC.

3.2 Efecto del precursor de la fase intergranular

Como se extrae de estudios anteriores de otros autores (Capítulo 1), la resistencia al desgaste de los cerámicos de SiC mejora al disminuir el tamaño de grano. No obstante, las técnicas de procesado convencionales (sinterización sin presión y prensado en caliente) tienen el inconveniente de requerir tiempos prolongados para alcanzar una densificación completa del material, lo que resulta inevitablemente en un crecimiento de grano que impide de esta forma maximizar esta directriz de procesado.

Una alternativa para minimizar el crecimiento de grano es utilizar técnicas avanzadas de procesado rápido, como por ejemplo la sinterización por descarga eléctrica pulsada (SPS) en la que el tiempo de sinterización se reduce de forma muy significativa. Además, el desarrollo microestructural durante la sinterización mediante SPS es muy diferente al que tiene lugar en sinterización convencional. Se espera que las diferencias sean más pronunciadas en la fase intergranular, al ser la menos refractaria. En base a ello, en esta Tesis Doctoral se ha estudiado el efecto del

aditivo precursor de la fase intergranular en la resistencia al desgaste de nanocerámicos de β -SiC de tamaños de grano ultrafino procesados mediante SPS. En particular, se partió de aditivos con tamaño de partícula nanométricos de $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) o bien de la mezcla de Y_2O_3 y Al_2O_3 en relación 3:5 (denotados como β -nSiC-30YAG y β -nSiC-30YAP según el Capítulo 2) con vistas a obtener la misma cantidad de la misma fase intergranular de YAG.

3.2.1 Microestructura

Como se muestra en la Figura 3.6, los materiales fabricados presentan una microestructura de granos de SiC ultrafinos y equiaxiados embebidos en la fase intergranular. Además, las imágenes de SEM sugieren densidades completas del

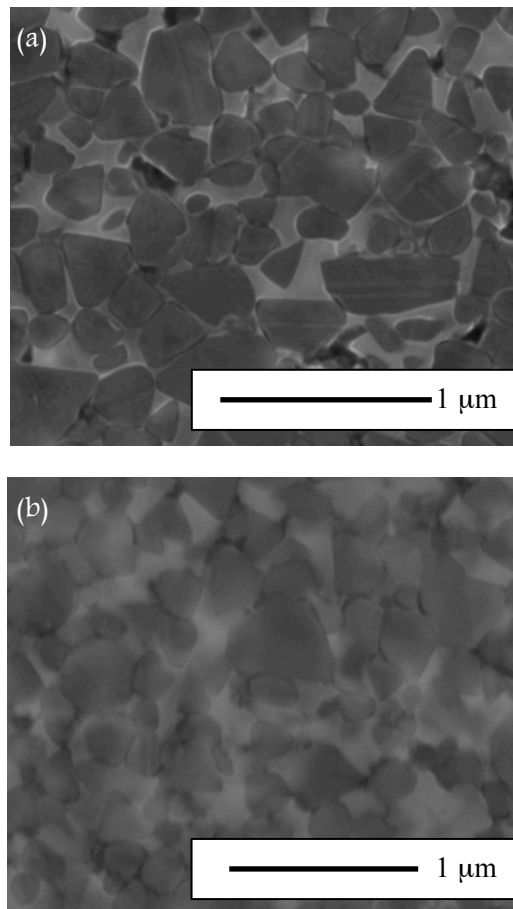
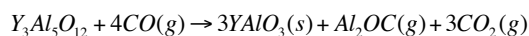


Figura 3.6. Micrografías de SEM correspondientes a las microestructuras de los materiales (a) β -nSiC-30YAP y (b) β -nSiC-30YAG.

100%. El tamaño medio de los granos de SiC medido mediante análisis de imágenes es 275 y 245 nm para β -nSiC-30YAG y β -nSiC-30YAP, respectivamente, lo que indica que ocurrió crecimiento de grano mediante solución-reprecipitación porque el polvo de SiC de partida tenía un tamaño medio de partícula de ~ 30 nm. No obstante, en ambos casos el tamaño de grano se encuentra dentro del régimen ultrafino.

Los espectros de difracción de rayos X de β -nSiC-30YAG y β -nSiC-30YAP que se muestran en la Figura 3.7 revelan que mientras que en ambos casos los granos son de β -SiC, la naturaleza química de la fase intergranular depende de la forma en la que se introdujeron los aditivos de sinterización. Efectivamente, se detecta YAG cristalino en β -nSiC-30YAG, que fue sinterizando usando como aditivos $3Y_2O_3+5Al_2O_3$, pero no en β -nSiC-30YAP a pesar de que el aditivo usado fue el propio YAG; en su lugar, β -nSiC-30YAP contiene la fase $YAlO_3$ (denominada comúnmente como YAP). Este resultado no se esperaba en principio, pero se puede explicar considerando que el YAG se descompone en atmósferas ricas en CO según la siguiente reacción [8]:



Reacción 3.1

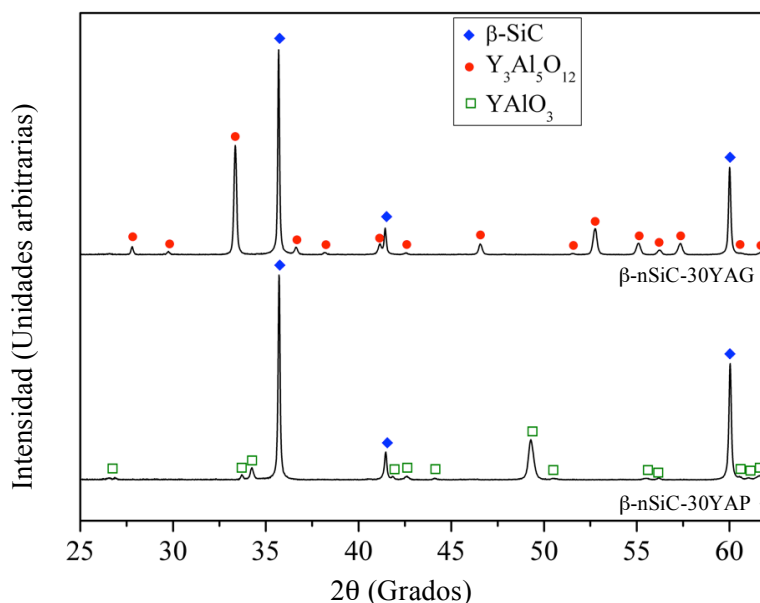
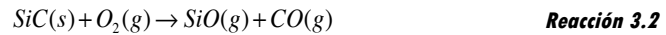


Figura 3.7. Espectros de difracción de rayos X de los materiales β -nSiC-30YAG y β -nSiC-30YAP.

En efecto, se espera que durante la sinterización la atmósfera cercana a la muestra

sea rica en CO debido a la oxidación parcial de la matriz y los pistones de grafito dentro de un vacío moderado a altas temperaturas. Además, a las altas temperaturas usadas durante el SPS el SiC podría sufrir algo de oxidación activa de acuerdo con la reacción 3.2, lo que supone una fuente adicional de CO:



Es importante mencionar que las reacciones 3.1 y 3.2 pueden estar favorecidas por el tamaño nanométrico de las partículas de YAG. Esto es diferente de lo que ocurre en la sinterización convencional de cerámicos de SiC con aditivos de YAG [9], que tiene lugar bajo flujo continuo de gases inertes (típicamente Ar o N₂), con las muestras envueltas en polvo empaquetador y con polvos de partida de tamaño submicrométrico, una combinación de factores que no favorece la ocurrencia de la reacción de descomposición del YAG. Es importante destacar que la reacción de descomposición del YAG no tiene lugar cuando esta fase intergranular se forma *in situ* a través de sus constituyentes de Y₂O₃ y Al₂O₃, lo que puede explicarse en base a que la corta duración del ciclo de sinterización no permite un tiempo de exposición suficiente del YAG a la atmósfera de CO.

La primera implicación importante de la reacción 3.1 es que la formación del YAP conlleva una pérdida de fase intergranular en la muestra β-nSiC-30YAP, debido al escape de las especies gaseosas de CO₂ y Al₂OC. Concretamente, la predicción teórica basada en la estequiometría de la reacción 3.1 es que β-nSiC-30YAP debe contener sólo un 23.6% en volumen de YAP en lugar del 30% nominal en volumen de YAG, lo cual concuerda bien con la medida directa de un 23.3% en volumen de fase intergranular obtenida mediante análisis de imágenes. En β-nSiC-30YAG, por el contrario, los contenidos de fase intergranular nominales y medidos mediante análisis de imagen son muy parecidos, y en particular de un 30% y 29% en volumen, respectivamente. La formación de la fase intergranular de YAP en lugar de YAG parece haber afectado también ligeramente al tamaño de grano, que es un 10% menor en β-nSiC-30YAP incluso a pesar de la duración tan corta del ciclo de sinterización.

3.2.2 Propiedades mecánicas

En la Tabla 3.6 se presentan las propiedades mecánicas (H_V y K_{IC}) de los materiales.

Tabla 3.6. Valores de dureza y tenacidad de los materiales β -nSiC-30YAP y β -nSiC-30YAG.

Muestra	Dureza Vickers, H_V (GPa)	Tenacidad, K_{IC} (MPa·m ^{1/2})
β -nSiC-30YAP	18±1	2.5±0.4
β -nSiC-30YAG	15±1	2.0±0.2

Puede apreciarse que los valores de dureza son inversamente proporcionales al contenido real de fase intergranular, debido a que tanto el YAG como el YAP son más blandos que los granos de SiC. Además, de acuerdo con la literatura el YAP (fase intergranular de β -nSiC-30YAP) es aproximadamente un 8% más duro que el YAG (fase intergranular de β -nSiC-30YAG) [10], lo que también contribuye a la mayor dureza de β -nSiC-30YAP en comparación con β -nSiC-30YAG.

En cuanto a los valores de tenacidad, éstos también aumentan al disminuir el contenido de fase intergranular, lo que ya se ha observado con anterioridad en cerámicos de SiC sinterizados con fase líquida obtenidos mediante técnicas de procesado convencionales. El motivo por el que esto ocurre es que existe una mayor propagación de las fisuras a través de la fase intergranular conforme aumenta el volumen de esta última [11], lo que reduce la efectividad del mecanismo de puentado de fisuras. En consecuencia, β -nSiC-30YAP es más duro y más tenaz que β -nSiC-30YAG. Sin embargo, tanto la composición química como la cantidad de fase intergranular en ambos cerámicos no afecta al modo de fractura dominante, que es intergranular en ambos casos tal y como se muestra en la Figura 3.8.

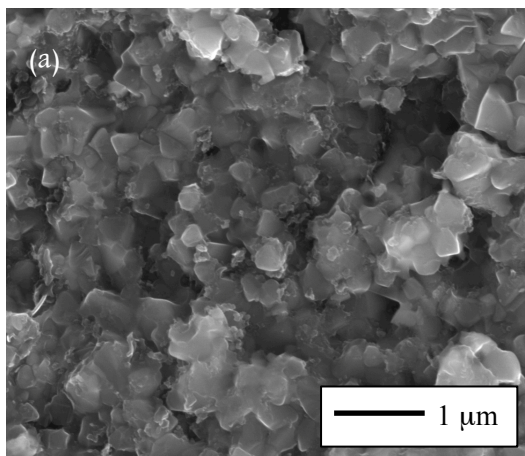


Figura 3.8. Micrografía de SEM de la superficie de fractura de (a) β -nSiC-30YAG y (b) β -nSiC-30YAP.

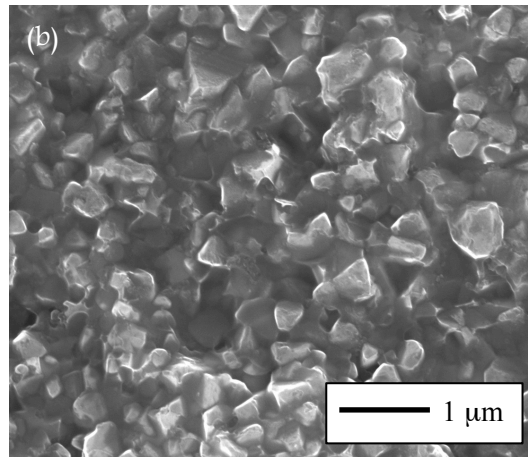


Figura 3.8. Continuación.

A continuación se muestran en la Figura 3.9 las curvas de desgaste de β -nSiC-30YAP y β -nSiC-30YAG para una carga central de 240 N, una velocidad de deslizamiento de 100 rpm y lubricación mediante aceite de parafina. Puede observarse que a diferencia de lo que ocurre en los cerámicos policristalinos

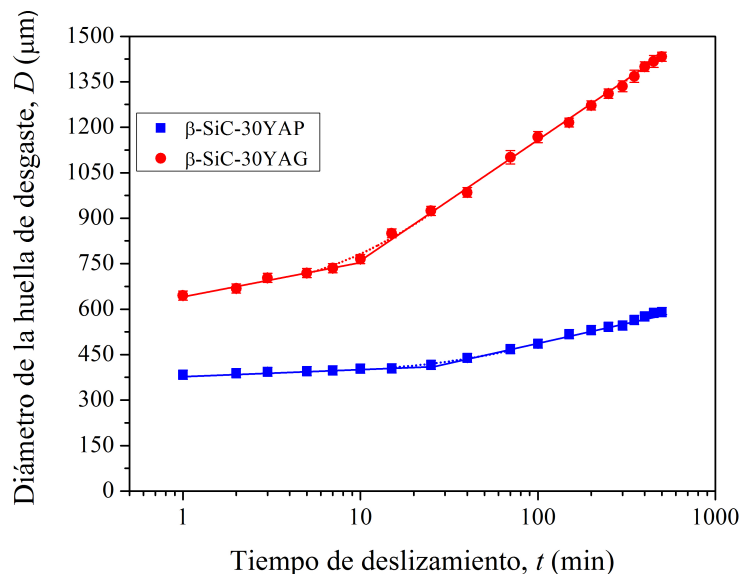


Figura 3.9. Curvas de desgaste de los materiales β -nSiC-30YAG y β -nSiC-30YAP. Las transiciones desde desgaste moderado a desgaste severo son suaves y están representadas por las líneas punteadas. Las líneas sólidas son ajustes a los datos experimentales llevados a cabo para obtener el tiempo de transición y las velocidades de desgaste.

convencionales (tamaño de grano submicrométrico) en estos materiales (tamaño de grano ultrafino) la transición no tiene lugar de forma abrupta. Esto ya se ha

observado anteriormente por otros autores en cerámicos nanoestructurados monofásicos de MgAl_2O_4 [12]. Al igual que ocurre con la tendencia en los valores de dureza y tenacidad, β -nSiC-30YAG presenta menor resistencia al desgaste que β -nSiC-30YAP, exhibiendo una mayor velocidad de desgaste tanto moderado como severo, así como un menor tiempo de transición (Tabla 3.7).

Tabla 3.7. Velocidades de desgaste moderado y severo y tiempos de transición para los cerámicos β -nSiC-30YAP y β -nSiC-30YAG.

Muestra	Velocidad de desgaste moderado ($\mu\text{m}/\log(\text{min})$)	Tiempo de transición (min)	Velocidad de desgaste severo ($\mu\text{m}/\log(\text{min})$)
β -nSiC-30YAP	21.5 ± 1.5	25	135 ± 4
β -nSiC-30YAG	118 ± 9	10	390 ± 4

La observación de las huellas mediante microscopía óptica y SEM (Figuras 3.10, 3.11 y 3.12) confirma que los mecanismos de desgaste que operan en estos dos cerámicos de SiC son los mismos que los observados anteriormente en otros cerámicos de SiC con tamaño de grano submicrométricos sinterizados con fase líquida fabricados mediante técnicas de procesamiento convencionales. En particular, se trata de acumulación de deformación plástica en régimen moderado, y fractura de la frontera de grano en régimen severo [1, 5, 11, 13-17].

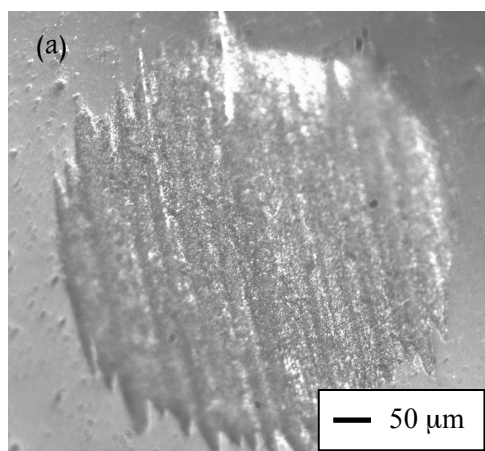


Figura 3.10. Imágenes de microscopía óptica de las huellas de desgaste en el régimen moderado (con un tiempo de deslizamiento de 2 minutos) para (a) β -nSiC-30YAG y (b) β -nSiC-30YAP.

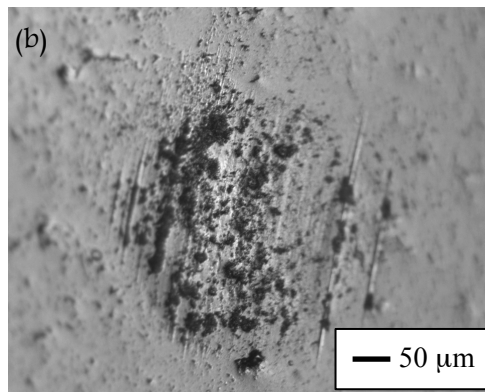


Figura 3.10. Continuación.

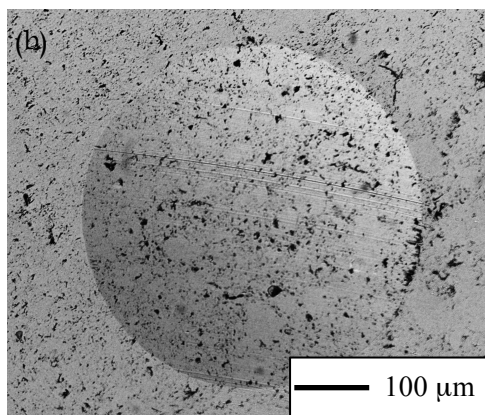
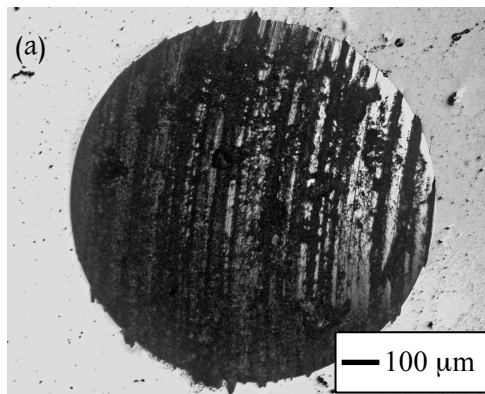


Figura 3.11. Imágenes de microscopía óptica de las huellas de desgaste en el régimen severo (con un tiempo de deslizamiento de 500 minutos) para (a) β -nSiC-30YAG y (b) β -nSiC-30YAP.

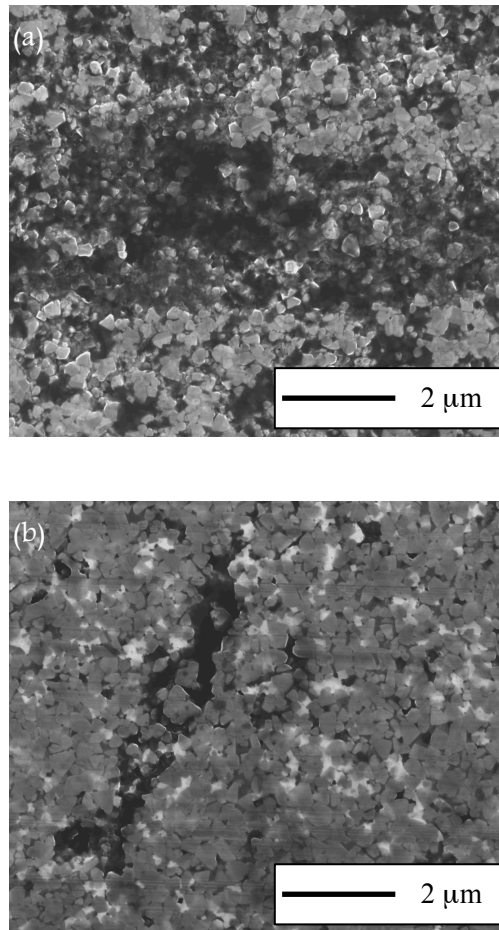


Figura 3.12. Micrografías de SEM del daño generado dentro de las huellas de desgaste con un tiempo de deslizamiento de 500 minutos para (a) β -nSiC-30YAG y (b) β -nSiC-30YAP.

3.2.3 Análisis

Como ya se hizo en la sección 3.1.3, estos resultados también pueden justificarse en el marco del modelo micromecánico propuesto por Cho y colaboradores, presentado ya en el Capítulo 1 [4] y aplicado anteriormente durante el análisis del efecto de la composición química de la fase intergranular en la resistencia al desgaste de cerámicos de SiC sinterizados con fase líquida de $RE_3Al_5O_{12}$. Dentro de este modelo, el efecto de la fuente de la fase intergranular se puede explicar en base a los siguientes aspectos. En primer lugar, en ambos materiales los aditivos empleados tienen inicialmente la misma proporción de los elementos Y, Al y O. Sin embargo, mientras que en β -nSiC-30YAG la fase intergranular formada es el

YAG, en β -nSiC-30YAP es el YAP debido a la ocurrencia de la reacción 3.1 que provoca una reducción en el contenido en fase intergranular y al mismo tiempo genera un compuesto (YAP) de mayor dureza. Por ello, β -nSiC-30YAP presenta una mayor resistencia a la deformación plástica durante la fase de desgaste moderado. Esto implica un menor valor de $\sigma_D(t)$ y por tanto una menor velocidad de desgaste moderado en comparación con β -nSiC-30YAG.

En segundo lugar, la pérdida de fase intergranular asociada con la formación del YAP que tiene lugar en β -nSiC-30YAP da como resultado un menor valor de tensiones residuales introducidas durante el procesado (q ; ecuación 1.30). Esto se debe a que q es directamente proporcional a $V(1-V)\Delta\alpha$, con V el volumen de fase intergranular y $\Delta\alpha$ la diferencia en los coeficientes de expansión térmica de ambas fases [18]. De acuerdo con la ecuación 1.28 la combinación de menores valores de $\sigma_D(t)$, q , así como el valor ligeramente inferior de l , justifican el retraso en la transición al régimen de desgaste severo en β -nSiC-30YAP al requerir un mayor tiempo de deslizamiento para que $K(t)$ alcance el valor crítico igual a $^{FG}K_{IC}$.

En tercer lugar, en cuanto al régimen de desgaste severo β -nSiC-30YAP presenta tanto una mayor tenacidad a fractura (Tabla 3.6) como un menor factor de abrasión por terceros cuerpos (37.73 y $53.75 \text{ GPa}^{-1.125} \cdot \text{m}^{-0.25}$ si se calcula conforme a la ecuación 3.2 para β -nSiC-30YAP y β -nSiC-30YAG, respectivamente). Esto hace que la velocidad de desgaste severo de β -nSiC-30YAP sea menor que la que presenta β -nSiC-30YAG.

Estos resultados implican que cuando se sinterizan materiales de SiC con fase líquida mediante SPS es preferible introducir los aditivos de sinterización en forma de YAG en lugar de mediante la combinación de $3\text{Y}_2\text{O}_3+5\text{Al}_2\text{O}_3$ porque si bien son igual de efectivos en la sinterización de cerámicos de SiC, el primero se descompone de acuerdo con la reacción 3.1, reduciendo el contenido en fase intergranular en el material sinterizado y mejorando en consecuencia su resistencia al desgaste. Además, esta reacción no ocurre normalmente en los procesos de sinterización convencionales, aunque podría inducirse si se crea una atmósfera con un contenido adecuado en CO. En segundo lugar, a la vista de estos resultados parece también que la combinación de aditivos $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ en lugar de $3\text{Y}_2\text{O}_3+5\text{Al}_2\text{O}_3$ podría resultar más beneficiosa para la resistencia al desgaste de cerámicos de SiC sinterizados con fase líquida si la fase YAP cristalizara durante la sinterización.

3.3 Efecto del recocido en materiales nanoestructurados fabricados por SPS

Como ya se mencionó previamente, se espera que el refinamiento del tamaño de grano en materiales de SiC mejore alguna de sus propiedades mecánicas. En particular, la dureza debe aumentar y debe también reducirse el tamaño de los defectos en las fronteras de grano, factores ambos que son sin duda muy importantes para mejorar la resistencia al desgaste de estos cerámicos policristalinos [4, 12, 19]. Por ello, la fabricación de materiales nanoestructurados es una directriz de procesado fundamental para conseguir cerámicos altamente resistentes al desgaste [19]. No obstante, su fabricación mediante técnicas de procesado convencionales es muy tediosa y a veces incluso inviable, lo que ha despertado un gran interés por la fabricación de materiales nanoestructurados mediante técnicas de sinterización rápidas.

Además, observaciones recientes del desgaste abrasivo de materiales de Al_2O_3 con tamaño de grano de 150 nm fabricados mediante la técnica de síntesis de alta temperatura autopropagada más prensado rápido sugieren la posibilidad de conseguir una resistencia al desgaste aún mayor mediante tratamientos de recocido posteriores a la sinterización encaminados a relajar las fronteras de grano de no equilibrio resultantes de la rápida densificación del material [20]. Otro estudio de propiedades mecánicas, pero no de desgaste, en un material de Al_2O_3 con tamaño de grano de 0.5–2 μm densificado mediante SPS también propone la existencia de fronteras de grano en estado de no equilibrio y su relajación mediante tratamientos de recocido [21]. La observación en esos estudios de fronteras de grano de no equilibrio en esos materiales parece razonable porque las técnicas de sinterización ultra rápidas tienen en común el uso de rampas de calentamiento y enfriamiento muy pronunciadas, y tiempos de mantenimiento muy cortos [22–24].

Dentro de las técnicas rápidas de procesado, la técnica de SPS es la más empleada hoy día para la fabricación de nanocerámicos, incluyendo nanocerámicos para aplicaciones tribológicas, tales como el SiC, Si_3N_4 , Al_2O_3 , B_4C , etc. [19, 20, 25–31]. Estas circunstancias, añadidas a los estudios previos en Al_2O_3 ya mencionados [20], hacen pensar que es fundamental investigar el posible efecto de los tratamientos de recocido en la resistencia al desgaste de nanocerámicos de SiC fabricados mediante técnicas rápidas, y en particular SPS, porque esto puede tener importantes consecuencias tecnológicas. Este es de hecho el objetivo del presente

estudio, que se ha llevado a cabo para comparar la resistencia al desgaste de un nanocerámico bifásico de SiC con fase intergranular de YAG antes y después de un tratamiento de recocido en vacío a temperatura moderada durante un tiempo prolongado.

3.3.1 Microestructura

La Figura 3.13 muestra una micrografía representativa de la superficie de fractura del material sin recocer designado como β -nSiC-10YAG, obtenida mediante SEM, en la que puede verse que es completamente denso (lo que se confirmó además mediante el método de Arquímedes) y su tamaño de grano está en

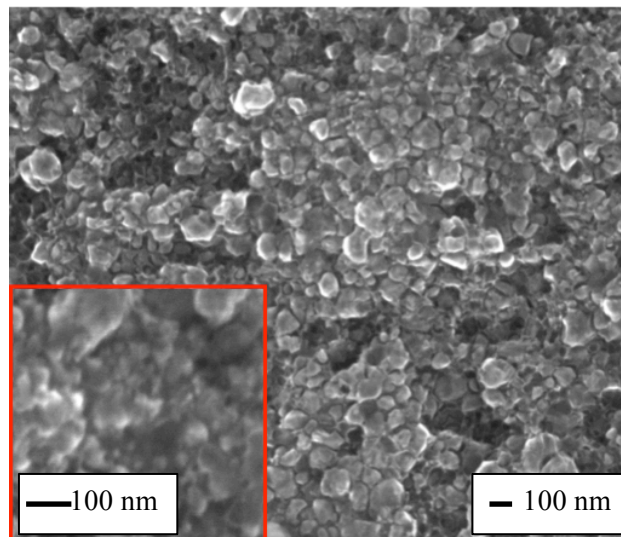


Figura 3.13. Micrografía de SEM de la superficie de fractura de β -nSiC-10YAG.

el régimen nanométrico ($\sim 83 \pm 2$ nm). Esto demuestra que es posible obtener cerámicos de SiC nanoestructurados mediante SPS asistida por fase líquida. Para el estudio comparativo de resistencia al desgaste se sometió al material β -nSiC-10YAG a un tratamiento de recocido a 1200 °C durante 12 horas en vacío. Esta elección se basó en varias pruebas preliminares encaminadas a identificar un tratamiento térmico de alta temperatura que sea a la vez lo suficientemente suave como para retener el tamaño de grano original en el nanocerámico de SiC ($\sim 84 \pm 3$ nm después del recocido), como confirma la micrografía de SEM de la Figura 3.14. No obstante, la

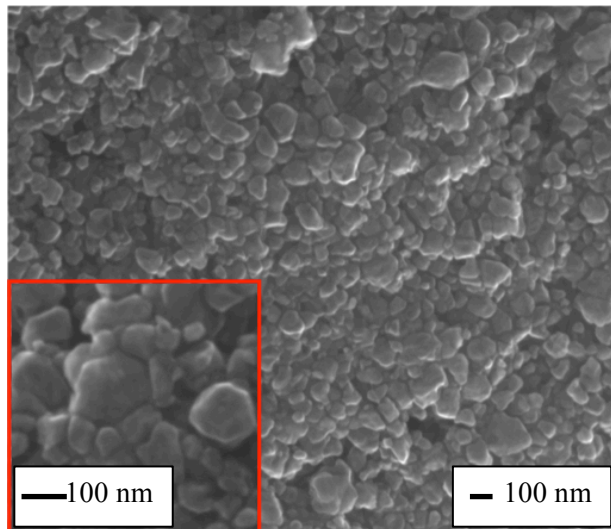


Figura 3.14. Micrografía de SEM de la superficie de fractura de β -nSiC-10YAG-r.

morfología de los granos parece ser algo más angulosa (esto es, caras más rectas) después del recocido y la superficie de fractura presenta menos arranque de grano, lo que ciertamente sugiere una mejor cohesión entre los granos de SiC debido a unas fronteras de grano reforzadas. En cualquier caso, se confirmó mediante difracción de rayos X (Figura 3.15) que el tratamiento de recocido no afecta a la composición de fases, que está formada en ambos casos por nanogranos de β -SiC y fase secundaria de YAG cristalino. Esto es algo ciertamente importante porque descarta que exista algún efecto de composición de fases en el estudio comparativo de resistencia al desgaste.

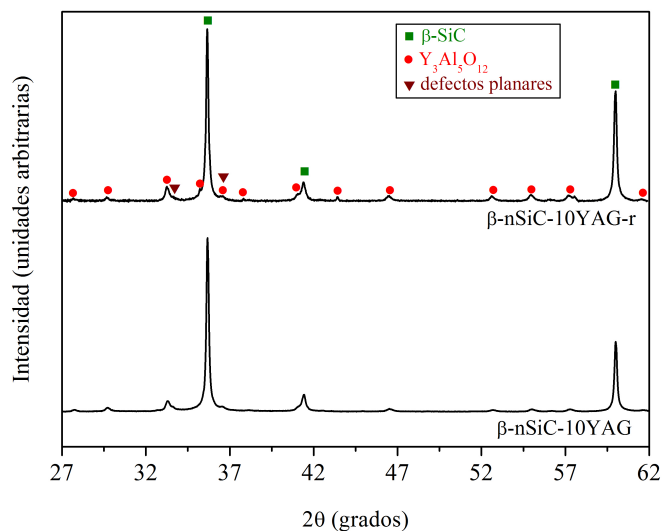


Figura 3.15. Espectros de difracción de rayos X de los nanocerámicos β -nSiC-10YAG y β -nSiC-10YAG-r.

La Figura 3.16 muestra una imagen de campo claro obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) del nanocerámico β -nSiC-10YAG. La microestructura de β -nSiC-10YAG consta de nanogranos de β -SiC, lo que se ha confirmado mediante los patrones de la transformada rápida de Fourier del haz de electrones transmitido (Figura 3.17), en su mayoría redondeados y con tamaños en el rango de 50–300 nm, nanopartículas de YAG, y zonas rellenas con nanocristales diminutos de SiC de 5–10 nm y fase amorfa (Figura 3.18). Después del recocido

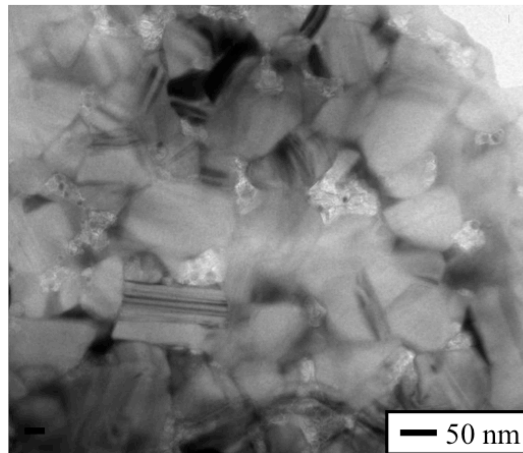


Figura 3.16. Micrografía de TEM de campo claro del nanocerámico de SiC denominado β -nSiC-10YAG.

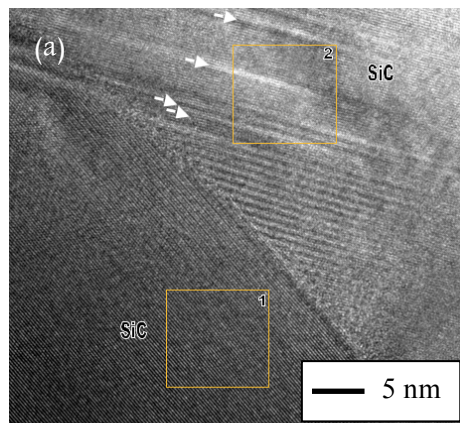


Figura 3.17. (a) Imagen de TEM de campo claro de alta resolución del cerámico β -nSiC-10YAG. Los recuadros amarillos indican las áreas donde se hizo el análisis de la transformada rápida de Fourier. Las flechas señalan a faltas de apilamiento. (b) y (c) muestran los resultados del análisis de la transformada de Fourier de las zonas 1 y 2 respectivamente. La orientación de las partículas está cerca del eje de zona $B=[001]$. Los máximos centrales están en los anillos blancos. Aparecen máximos adicionales debidos a las faltas de apilamiento denotados por flechas.

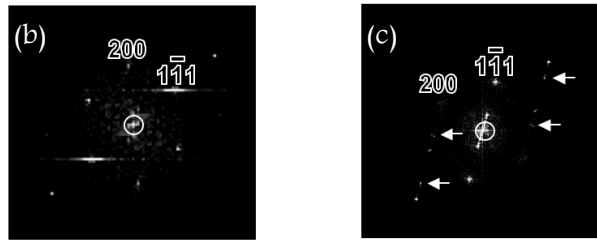


Figura 3.17. Continuación.

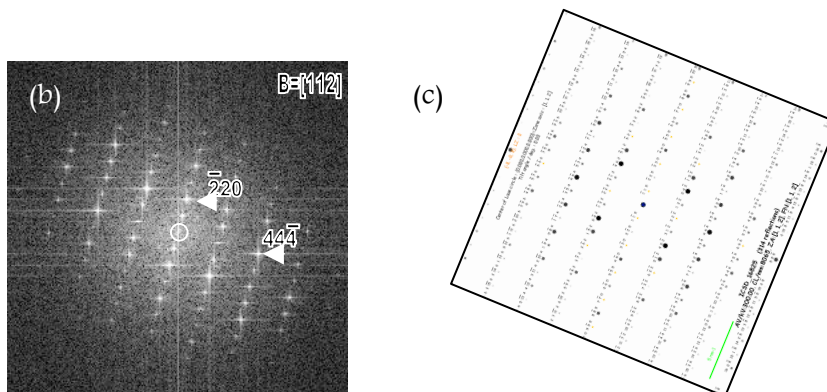
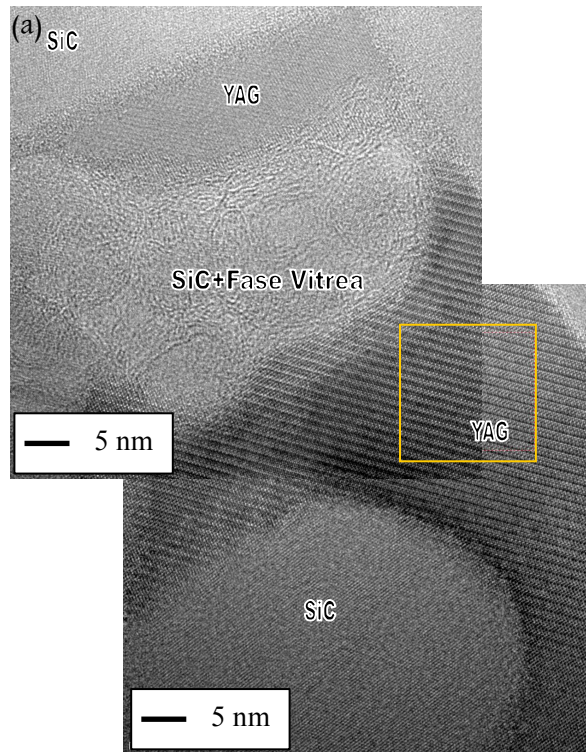


Figura 3.18. (a) Imagen de TEM de alta resolución de campo claro del cerámico β -nSiC-10YAG. El recuadro amarillo indica el área donde se hizo el análisis de la transformada de Fourier que se muestra en (b) y (c) presenta el patrón teórico esperado para el YAG.

(cerámico denominado β -nSiC-10YAG-r) la microestructura no cambia mucho tal y como se aprecia en la Figura 3.19, excepto por el hecho de que las fronteras de grano parecen más planas que antes y los granos presentan una forma menos redondeada y con caras más angulosas, algo que también se infiere de las imágenes de TEM de campo oscuro anular de alto ángulo (Figura 3.20), campo claro sin apertura de objetivo y microscopía electrónica de alta resolución (Figura 3.21). Este efecto ha sido observado previamente en Al_2O_3 nanocristalino [20, 21], haciéndose

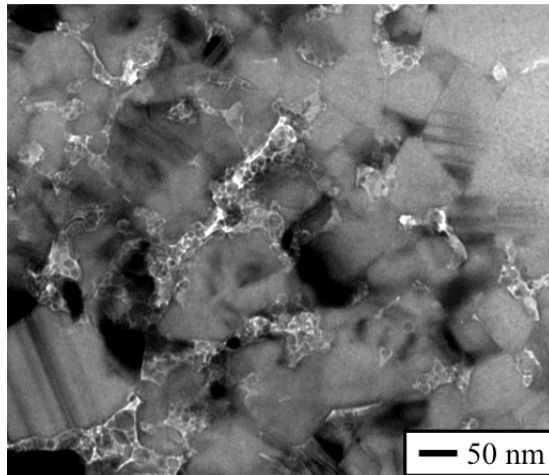


Figura 3.19. Micrografía de TEM de campo claro del nanocerámico de SiC denominado β -nSiC-10YAG-r.

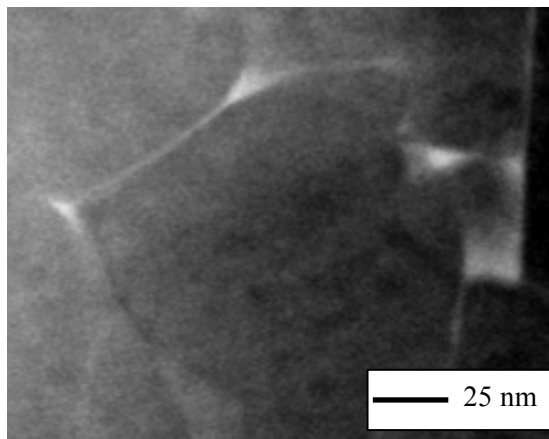


Figura 3.20. Imagen de TEM de campo oscuro anular de alto ángulo del cerámico β -nSiC-10YAG-r. Las zonas brillantes en las fronteras de grano corresponden a la fase de YAG.

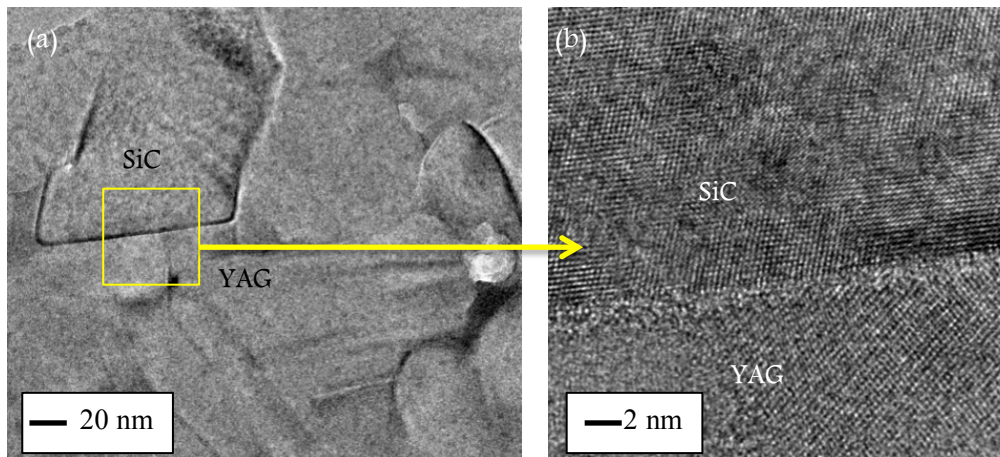


Figura 3.21. (a) Imagen de TEM de campo claro sin apertura de objetivo y (b) imagen de TEM de alta resolución del cerámico β -nSiC-10YAG-r.

más pronunciado al aumentar la temperatura del recocido [20], y se ha atribuido a que las fronteras de grano alcanzan un estado de mayor equilibrio dando lugar a una mayor cohesión de grano y una mejorada resistencia de las fronteras de grano. Para confirmar el aumento de la planaridad de las fronteras de grano y de granos con caras cada vez más definidas, el nanocerámico de SiC fue recocido también a 1400 °C durante 6 horas en vacío (denominado β -nSiC-10YAG-r2), y se examinó su microestructura mediante TEM, tal y como se muestra en la Figura 3.22. Como

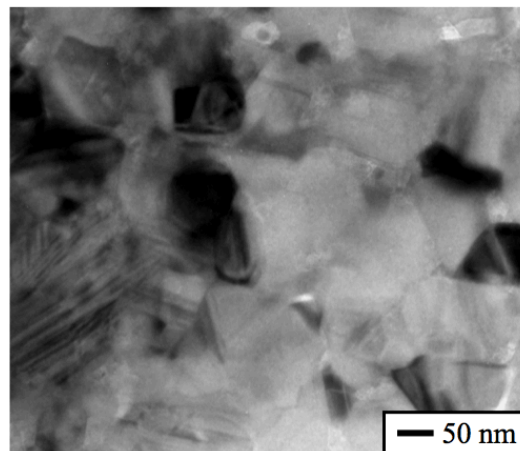


Figura 3.22. Micrografía de TEM de campo claro que muestra la microestructura del nanocerámico de SiC denominado β -nSiC-10YAG-r2.

puede observarse en las micrografías de TEM de campo claro y campo oscuro anular de alto ángulo (Figuras 3.23 y 3.24 respectivamente), los granos se hicieron más

angulosos y las fronteras de grano más planas. Sin embargo, este nanocerámico de SiC no se usará en el estudio tribológico comparativo debido a que su crecimiento de grano (tamaño medio de $\sim 120 \pm 4$ nm) impide una comparación justa de su resistencia al desgaste con los cerámicos β -nSiC-10YAG y β -nSiC-10YAG-r ya que ésta se ve afectada también por el tamaño de grano medio [5, 14, 15, 19, 32]. Por tanto, es razonable asumir que el tratamiento de recocido relaja las fronteras de grano y aumenta su resistencia en el nanocerámico de SiC recién fabricado, tal y como han mostrado ya otros autores en Al_2O_3 [20, 21]. No obstante, queda pendiente realizar un análisis más exhaustivo del efecto del tratamiento de recocido en las fronteras de grano, aunque sería más conveniente si este tipo de estudios se lleva a cabo primero en cerámicos monofásicos, especialmente cúbicos, en lugar de en cerámicos polifásicos que son microestructuralmente más complejos.

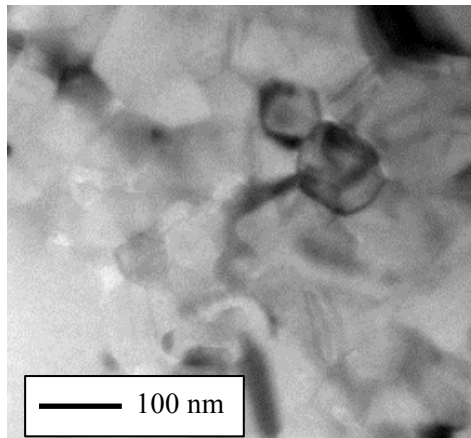


Figura 3.23. Imagen de TEM de campo claro de β -nSiC-10YAG-r2.

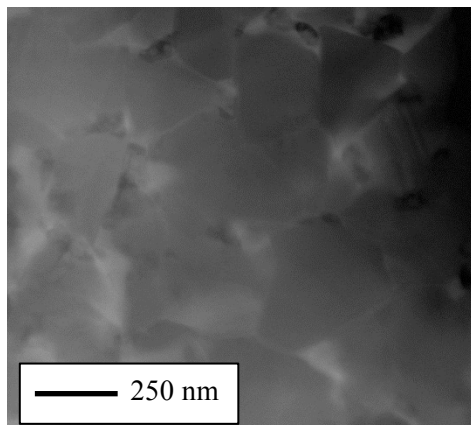


Figura 3.24. Imagen de TEM de campo oscuro anular de alto ángulo de β -nSiC-10YAG-r2.

3.3.2 Propiedades mecánicas

Los ensayos de indentación Vickers también apuntan al cambio en las fronteras de grano con el tratamiento de recocido. En particular, el tratamiento de recocido a 1200 °C durante 12 horas aumentó la dureza apreciablemente (Tabla 3.8). Dada la similitud en el tamaño de grano (~80 nm), densificación (100%) y composición de fases (SiC+YAG), estas observaciones reflejarían simplemente diferencias en el fallo por cizalladura a lo largo de las fronteras de grano, lo cual indica indirectamente el fortalecimiento de las mismas después del recocido. Esta evidencia se añade a las ya obtenidas mediante SEM y TEM, y presentadas y discutidas anteriormente.

Tabla 3.8. Valores de dureza y tenacidad de los materiales β -nSiC-10YAG y β -nSiC-10YAG-r.

Muestra	Dureza Vickers, H_V (GPa)	Tenacidad, K_{IC} (MPa·m ^{1/2})
β -nSiC-10YAG	20.4±1.3	2.35±0.4
β -nSiC-10YAG-r	24.2±1.9	2.05±0.2

Por otra parte, la Figura 3.25 muestra las curvas de desgaste de los nanocerámicos de SiC antes y después del tratamiento de recocido a 1200 °C. Los ensayos de desgaste se llevaron a cabo empleando la geometría de bola sobre tres

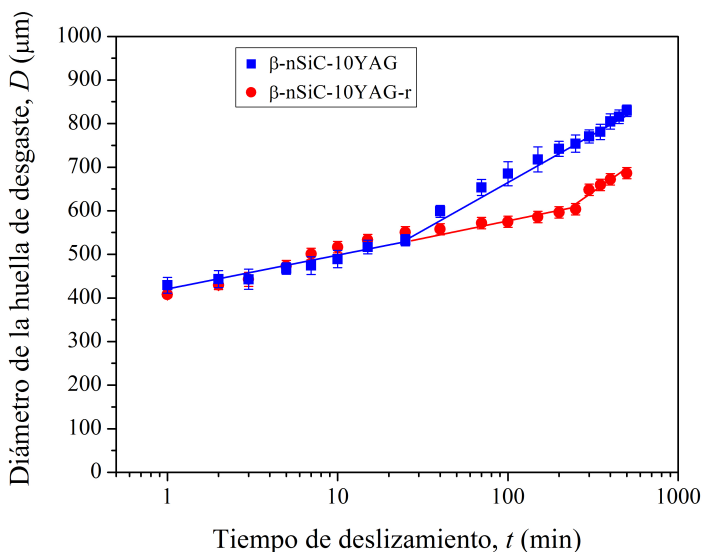


Figura 3.25. Curvas de desgaste de los materiales β -nSiC-10YAG y β -nSiC-10YAG-r. Las líneas sólidas son ajustes a los datos experimentales llevados a cabo para obtener el tiempo de transición y velocidades de desgaste.

discos (Capítulo 2), usando una carga central de 240 N y una velocidad de deslizamiento de 100 rpm con las muestras totalmente sumergidas en aceite de parafina. Como puede observarse, es evidente que la resistencia al desgaste por deslizamiento lubricado mejoró tras el tratamiento de recocido, aunque cualitativamente el comportamiento de desgaste de ambos materiales es el mismo, con una etapa inicial de desgaste moderado controlado por la acumulación de deformación plástica, seguida de una transición al régimen de desgaste severo controlado por la fractura de las fronteras de grano [4, 19]. La fractura de las fronteras de grano en el régimen de desgaste severo se confirmó a través de la observación de las superficies desgastadas mediante SEM (Figura 3.26). En ellas se

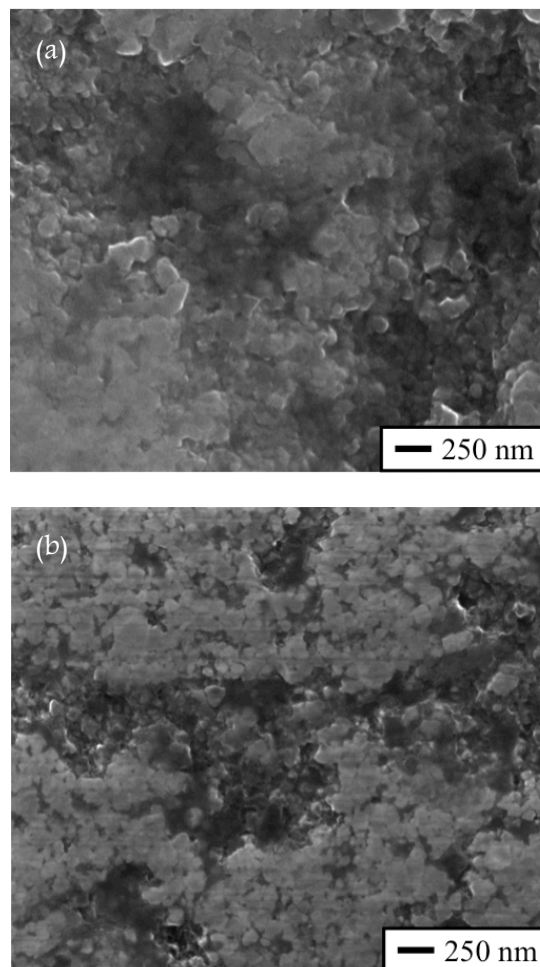


Figura 3.26. Micrografías de SEM del daño dentro de las huellas de desgaste al final de los ensayos de desgaste por deslizamiento en los nanocerámicos de SiC (a) β -nSiC-10YAG y (b) β -nSiC-10YAG-r.

observa claramente el arranque de grano, aunque éste es menos pronunciado en el material recocido; lo mismo se concluye de la observación de las micrografías ópticas (Figura 3.27).

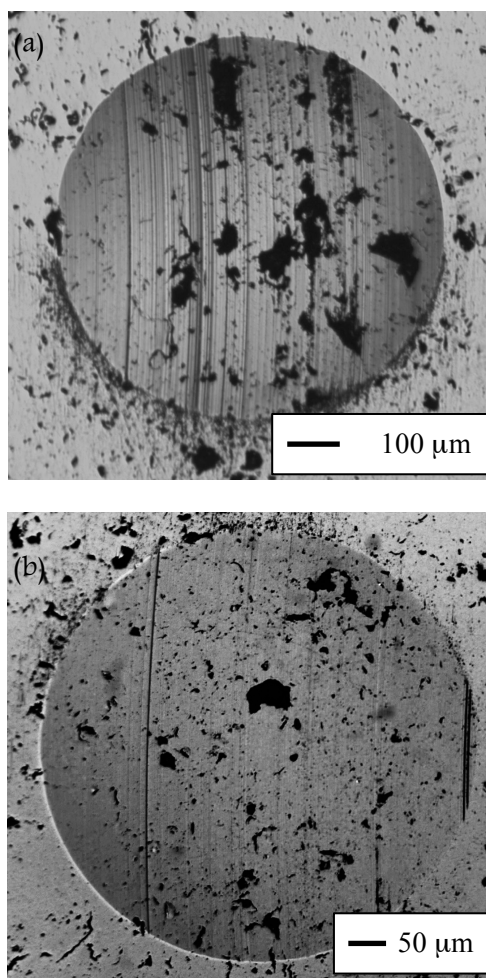


Figura 3.27. Micrografías ópticas de las huellas de desgaste por deslizamiento (tiempo de deslizamiento 500 min) en los nanocerámicos de SiC (a) β -nSiC-10YAG y (b) β -nSiC-10YAG-r.

3.3.3 Análisis

Como se observa en las curvas de desgaste de la Figura 3.25, las velocidades de desgaste moderado son similares en los dos materiales (en particular, $\sim 79 \pm 8$ $\mu\text{m}/\log(t)$), lo cual es razonable si se considera que la mayor dureza de β -nSiC-10YAG-r proviene únicamente del refuerzo de las fronteras de grano que se consigue con el recocido, con lo que la velocidad de acumulación de tensiones

inducidas por plasticidad durante el régimen de desgaste moderado es la misma antes y después del recocido a 1200 °C. No obstante, el tratamiento de recocido sí que produce un retraso en el tiempo de transición desde 25 minutos en el material sin recocer hasta 250 minutos en el material recocido, lo que supone una mejora sustancial (factor 10) de la resistencia al desgaste del material. Esto también es razonable pues en primera aproximación el tiempo de deslizamiento crítico para el inicio de la etapa de desgaste severo (t_c), de acuerdo con el modelo descrito en la sección 1.4, viene dado por [4, 19]:

$$t_c = \dot{\sigma}_D^{-1} \left(\left({}^{FG}K_{IC} / \varphi(\beta l)^{0.5} \right) - q \right) \quad \text{Ecuación 3.3}$$

A este respecto es importante mencionar que el tratamiento de recocido a 1200 °C no afectó a l , β o $\dot{\sigma}_D$, pero habría dado lugar al incremento de ${}^{FG}K_{IC}$ y/o a la reducción de q , lo que contribuirá a la mayor extensión del régimen de desgaste moderado según la ecuación 3.3.

Finalmente, la velocidad de desgaste severo es aproximadamente la misma (en particular, $\sim 212 \mu\text{m}/\log(t)$), lo que es consistente con la similitud en los valores de tenacidad entre ambos materiales. No obstante, el daño acumulado es menor en el material recocido debido simplemente al retraso en la transición al régimen de desgaste severo.

Los resultados de este estudio corroboran que un tratamiento de recocido suave resulta beneficioso para la resistencia al desgaste de los cerámicos de SiC nanocristalinos fabricados por SPS, lo que se añade a los estudios previos en Al_2O_3 nanocristalino [20, 21]. Aunque es cierto que son necesarios más estudios en una mayor variedad de nanocerámicos, parece al menos que los tratamientos de recocido podrían representar una directriz general de procesado para hacer más resistentes al desgaste a los cerámicos nanoestructurados densificados mediante técnicas ultra rápidas. Esto podría tener implicaciones muy importantes, aunque también es fundamental escoger unas condiciones de recocido adecuadas para evitar el crecimiento de grano, que de acuerdo con la ecuación 3.3 tiende a acortar t_c e impide explotar totalmente el efecto beneficioso de los tratamientos de recocido en la resistencia al desgaste de cerámicos nanoestructurados. En este contexto, son necesarios estudios futuros más exhaustivos de microscopía electrónica de alta resolución encaminados a elucidar la estructura de las fronteras de grano para conocer los micromecanismos responsables de la mejora observada.

3.4 Efectos microestructurales bajo lubricación con combustible diesel

La mayoría de estudios previos de efectos microestructurales sobre el desgaste de SiC se han llevado a cabo bajo condiciones de lubricación total con aceite de parafina [1, 5, 11, 13–15]. No obstante, algunas potenciales aplicaciones tribológicas reales de los cerámicos de SiC podrían tener lugar bajo lubricación con lubricantes de más baja viscosidad. Tal vez el ejemplo más relevante sea el de componentes de motores diesel, donde el propio combustible diesel ejerce también de lubricante.

El uso de cerámicos de SiC en estas aplicaciones requeriría establecer previamente la correspondiente relación microestructura propiedades de desgaste. En base a ello, en esta Tesis Doctoral también se ha investigado la validez de las directrices de procesado obtenidas en estudios previos con lubricación de aceite de parafina [1, 5, 11, 13–15]. Concretamente, estos estudios han demostrado que la velocidad de desgaste moderado disminuye y la transición al régimen de desgaste severo se retrasa al disminuir el contenido de fase intergranular y el tamaño de los granos de SiC, y al aumentar el factor de aspecto de los granos de SiC. Por tanto, en este estudio se compara la resistencia al desgaste de materiales de SiC con fase intergranular de YAG con distintos tamaños de grano de SiC (denominados α -SiC-3.6Y-Al-2 y α -SiC-3.6Y-Al-5), diferentes factores de aspecto de los granos de SiC (denotados α -SiC-23.2Y-Al-2 y β -SiC-23.2Y-Al-7) y distintos contenidos de YAG (denotadas α -SiC-3.6Y-Al-2 y α -SiC-23.2Y-Al-2) pero en este caso bajo lubricación con combustible diesel comercial.

3.4.1 Microestructura

La Figura 3.28 muestra micrografías representativas de los cuatro materiales de SiC fabricados, que como puede observarse tienen. 1) microestructura de grano fino y equiaxiado (tamaño de grano de 1.1 μm ; factor de aspecto de 1.4) con poca cantidad de fase secundaria de YAG (3.6% en volumen), denotado como α -SiC-3.6Y-Al-2; 2) microestructura de grano fino y equiaxiado (tamaño de grano de 1.1 μm ; factor de aspecto de 1.4) con una mayor cantidad de fase secundaria de YAG (23.2% en volumen), denominado α -SiC-23.2Y-Al-2; 3) microestructura de grano grueso y equiaxiado (tamaño de grano de 2.4 μm ; factor de aspecto de 1.4) con poca

cantidad de fase secundaria de YAG (3.6% en volumen), denominado α -SiC-3.6Y-Al-5; y 4) microestructura de grano alargado (tamaño de grano de $4.7 \mu\text{m}$; factor de aspecto de 4) con abundante cantidad de fase secundaria de YAG (23.2% en volumen), nombrado β -SiC-23.2Y-Al-7. Como se puede observar, los cuatro materiales son totalmente densos, como quedó además confirmado mediante el método de Arquímedes.

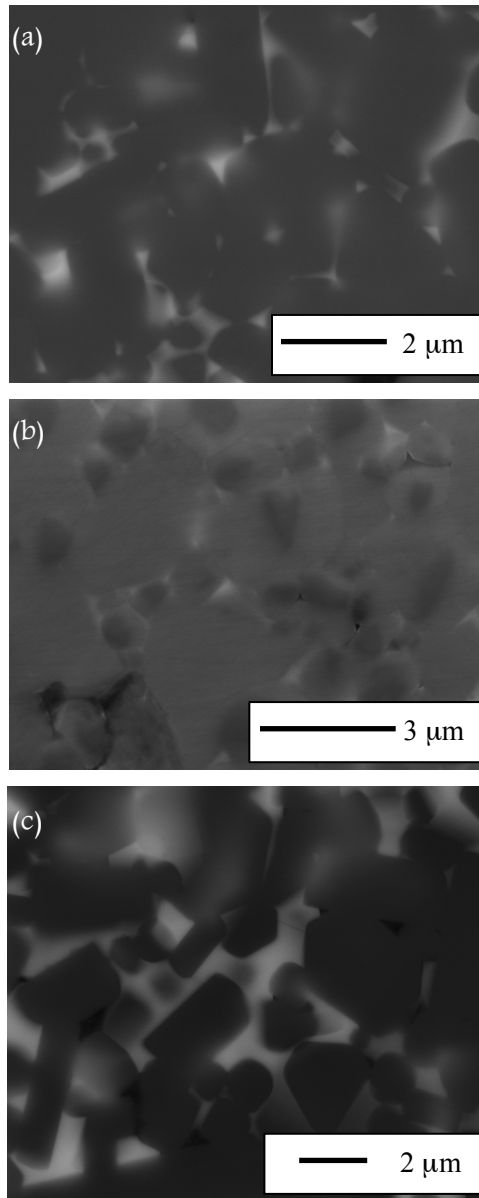


Figura 3.28. Microestructura de los cuatro materiales fabricados: (a) α -SiC-3.6Y-Al-2; (b) α -SiC-23.2Y-Al-2; (c) α -SiC-3.6Y-Al-5; y (d) β -SiC-23.2Y-Al-7.

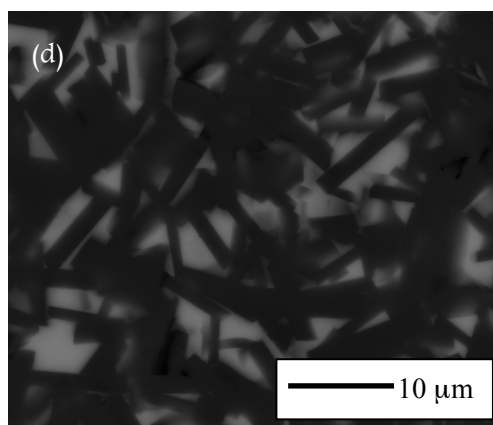


Figura 3.28. Continuación.

3.4.2 Propiedades mecánicas

En la Tabla 3.9 se muestran los valores de dureza y tenacidad de los cuatro materiales, obtenidos mediante ensayos de indentación Vickers. Como puede apreciarse la dureza disminuye al aumentar la proporción de fase secundaria, debido simplemente a que el YAG es más blando que el SiC [11]. Además, la dureza también aumenta a medida que el tamaño de grano disminuye. Esto puede justificarse por la degradación de la fase líquida que sufren los materiales sometidos a tiempos de sinterización prolongados [33], necesarios para lograr el crecimiento de grano por solución-precipitación. En cuanto a la tenacidad, ésta aumenta al incrementarse el tamaño de grano debido a la mayor efectividad del mecanismo de puentado de fisuras [34]. El puentado de fisuras es aún más efectivo en el material con granos alargados debido a su mayor área superficial.

Tabla 3.9. Valores de dureza y tenacidad de los materiales.

Muestra	Dureza, H_V (GPa)	Tenacidad, K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
α -SiC-3.6Y-Al-2	26 ± 2	2.7 ± 0.2
α -SiC-23.2Y-Al-2	16 ± 1	3.7 ± 0.1
α -SiC-3.6Y-Al-5	21 ± 1	3.4 ± 0.8
β -SiC-23.2Y-Al-7	16 ± 1	4.4 ± 0.8

Al objeto de definir claramente los regímenes de desgaste moderado y severo se requiere como paso previo identificar las condiciones de ensayo óptimas que permitan observar las transiciones de desgaste. Para ello se ha escogido a la muestra más dura, es decir, a α -SiC-3.6Y-Al-2, puesto que previsiblemente será la más

resistente al desgaste de todas ellas y por lo tanto la que se espera que entre más tarde en el régimen de desgaste severo. Las dos variables externas susceptibles de ser modificadas en el tribosistema son la carga central y la velocidad de rotación. Lógicamente, su efecto se evaluará por separado manteniendo una de ellas constante y variando la otra. Como punto de partida se van a tomar las condiciones de ensayo de experimentos previos realizados bajo lubricación con aceite de parafina, en particular 240 N y 100 rpm. Estas condiciones permiten observar las transiciones desgaste moderado–desgaste severo a tiempos de deslizamiento razonables (25–350 minutos) en parafina. Sin embargo, podrían no funcionar en el mismo tribosistema con diésel como lubricante debido a que sus propiedades físicas son diferentes a las de la parafina a pesar de que ambos son hidrocarburos.

En primer lugar se va a estudiar el efecto de la carga central aplicada. La Figura 3.29 muestra las curvas de desgaste del material α -SiC-3.6Y-Al-2, manteniendo la velocidad de rotación de la bola constante en 100 rpm. Cuando se

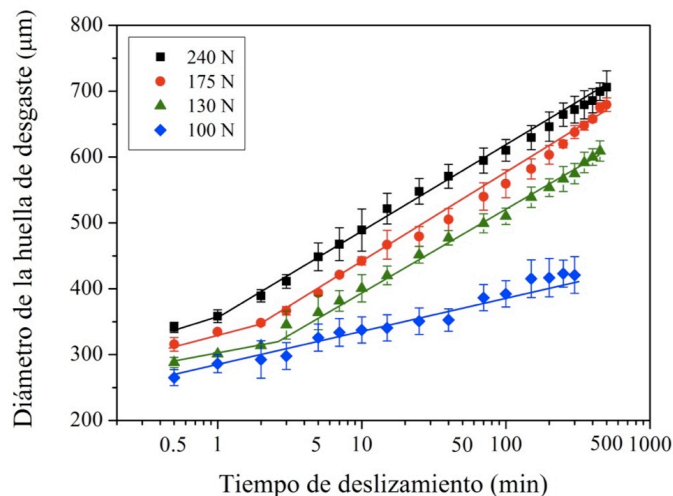


Figura 3.29. Curvas de desgaste del cerámico α -SiC-3.6Y-Al-2 para diferentes cargas centrales aplicadas, a velocidad de 100 rpm. Las líneas sólidas son ajustes de funciones $A+blogt$ a los datos experimentales en cada régimen de desgaste.

aplica una carga central de 240 N no se define bien la transición de desgaste en el intervalo de tiempos ensayado (más de 500 minutos), debido a que el material entra en régimen de desgaste severo tan rápidamente que el desgaste moderado resulta prácticamente indetectable. Disminuir la carga aplicada hasta 175 N y, posteriormente a 130 N, permite observar los dos regímenes de desgaste y entonces

la transición entre ambos, aunque la duración del régimen de desgaste moderado es del orden de tan sólo unos pocos minutos (menos de tres). Al reducir la carga central aplicada hasta 100 N ocurre que sólo se observa el régimen de desgaste moderado. Dado que el rango de cargas en el que es posible observar y evaluar las dos etapas del desgaste parece ser muy limitado, resulta entonces apropiado disminuir la velocidad de rotación mientras que la carga central se mantiene constante en 130 N.

En la Figura 3.30 se representan las distintas curvas de desgaste que se obtienen cuando la velocidad de rotación de la bola es 100, 50 y 25 rpm, respectivamente. Se observa que en el último caso (130 N y 25 rpm) la transición se retrasa hasta los 25 minutos de ensayo. Este tiempo de transición es suficientemente largo como para poder definir claramente los regímenes de desgaste moderado y severo, por lo que se va a escoger esta velocidad de deslizamiento como óptima dentro de los confines del presente estudio. De esta forma, en el estudio de desgaste como función de la microestructura que se hará seguidamente se van a adoptar como condiciones de ensayo 130 N de carga central y 25 rpm de velocidad de rotación (que corresponde a $\sim 0.012 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ de velocidad de deslizamiento).

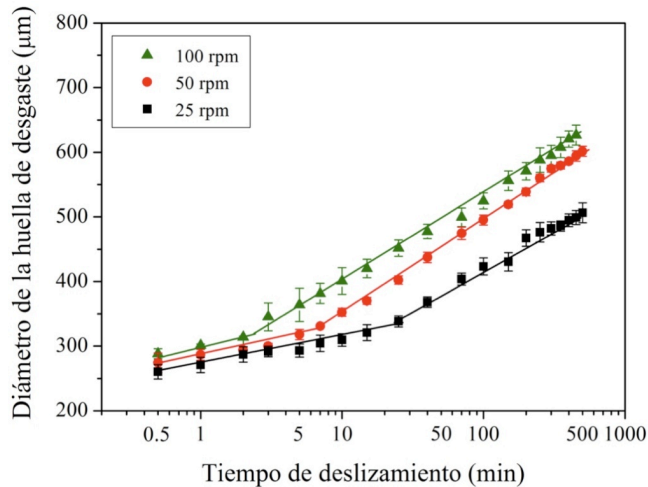


Figura 3.30. Curvas de desgaste del cerámico α -SiC-3.6Y-Al-2 para diferentes velocidades de rotación de la bola, a 130 N de carga central. Las líneas sólidas son ajustes de funciones A+Blgt a los datos experimentales en cada régimen de desgaste.

La observación de las huellas de desgaste mediante microscopía óptica bajo las condiciones de ensayo (130 N, 25 rpm) confirmó que la primera etapa de desgaste (moderado) está controlada por la acumulación de deformación plástica,

debido a que sólo se aprecia daño muy superficial en forma de arañazos en el material, tal y como se aprecia en la Figura 3.31. Sin embargo, en el segundo

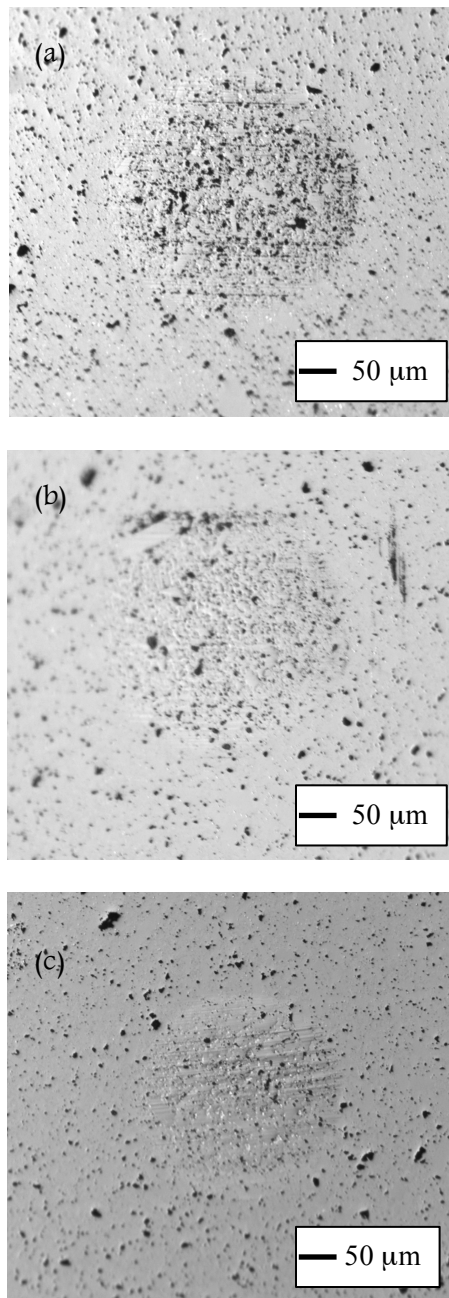


Figura 3.31. Imágenes de microscopía óptica del cerámico α -SiC-3.6Y-Al-2 durante el régimen de desgaste moderado (con un tiempo de deslizamiento de 0.5 minutos) carga central de 130 N y velocidades de deslizamiento de (a) 100 rpm, (b) 50 rpm y (c) 25 rpm.

régimen de desgaste (severo) pueden verse surcos y arañazos más profundos, tal y como se muestra en la Figura 3.32. Además, la observación del daño a nivel microestructural a mayores aumentos mediante SEM confirma la fractura de las fronteras de grano y el consiguiente arranque de material.

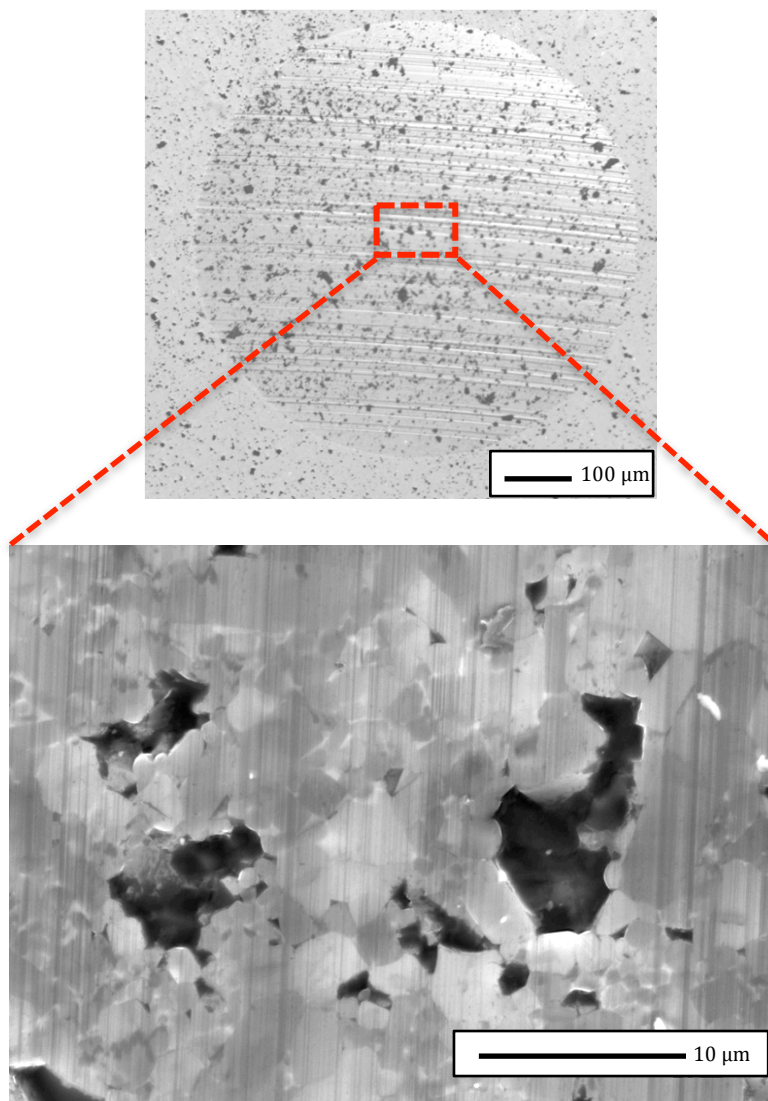


Figura 3.32. Micrografías del daño generado en α -SiC-3.6Y-Al-2 al final de los ensayos de desgaste (tiempo de deslizamiento de 500 min, carga central de 130 N, velocidad de deslizamiento de 25 rpm) a nivel macroscópico (microscopía óptica, arriba) y microestructural (microscopía electrónica de barrido, abajo).

En base a todo lo expuesto anteriormente se deduce que los mecanismos de desgaste bajo lubricación con gasoil son los mismos que cuando el lubricante

empleado es aceite de parafina con mayor viscosidad pero de similar composición química. Sin embargo, la diferencia entre ambos tribosistemas es la duración de los regímenes de desgaste y la severidad del daño introducido en el material. En particular, se puede concluir que el régimen de desgaste moderado es más elusivo bajo lubricación con diésel, es decir, no sólo se da únicamente a menores cargas centrales y velocidades de rotación más bajas, sino también se extiende durante menores tiempos de deslizamiento si se compara con el caso de aceite de parafina. Esto es muy relevante ya que indica que el intervalo en el que los componentes de SiC sinterizados con fase líquida pueden operar de forma segura es más corto, un aspecto éste que debería tenerse en cuenta si se pretenden fabricar componentes de motor sujetos a contactos deslizantes (tanto con SiC como con otros tribocerámicos). La menor resistencia al desgaste de estos materiales cuando se usa como lubricante gasoil comercial en comparación con aceite de parafina se atribuye a su menor viscosidad (3.8 cst para el diésel, en comparación con 34 cst para el aceite de parafina) [35, 36], que puede dar lugar a un menor radio de contacto efectivo, y por tanto una mayor presión de contacto, en el caso de lubricación con diésel. Esta hipótesis se confirmó mediante la realización de ensayos estáticos uniaxiales en α -SiC-3.6Y-Al-2 (130 N de carga aplicada, 0 rpm de velocidad de deslizamiento) con la muestra sumergida en aceite de parafina o en gasoil comercial. Los radios de contacto medidos fueron 233 y 212 μm , respectivamente. De este modo, consistentemente con el razonamiento previo, la presión de contacto inicial es de hecho 170 MPa mayor bajo lubricación con diesel.

Una vez identificadas las condiciones de ensayo adecuadas para la correcta observación de las transiciones de desgaste, la segunda parte de este estudio se va a dedicar a investigar el efecto de la microestructura sobre la resistencia al desgaste bajo lubricación con gasoil del SiC sinterizado con fase líquida de YAG. En particular, los efectos microestructurales estudiados son el contenido de fase intergranular, el tamaño de grano y el factor de aspecto de los granos.

- *Efecto del contenido de fase intergranular*

La Figura 3.33 muestra las curvas de desgaste para los materiales α -SiC-3.6Y-Al-2 y α -SiC-23.2Y-Al-2, que tienen el mismo tamaño de grano (1.1 μm) y sólo difieren en la proporción de YAG (en particular, 3.6 y 23.2% en volumen). En la

Tabla 3.10 se muestran los valores de las pendientes en los regímenes de desgaste moderado y severo, así como los tiempos de transición de desgaste, que se obtienen a

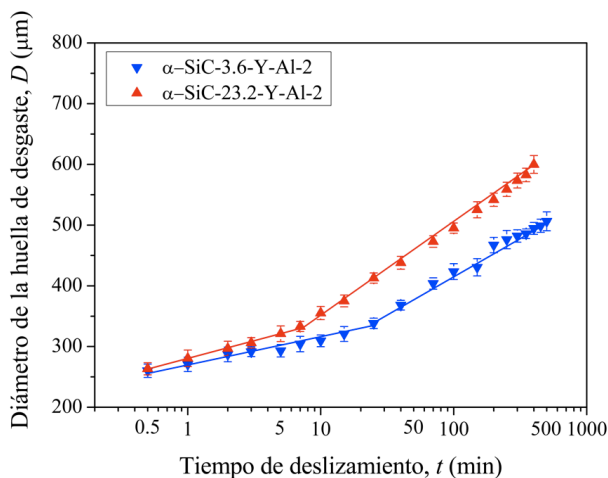


Figura 3.33. Curvas de desgaste de los cerámicos $\alpha\text{-SiC-3.6Y-Al-2}$ y $\alpha\text{-SiC-23.2Y-Al-2}$. Carga central de 130 N y velocidad de rotación de 25 rpm. Las líneas sólidas son ajustes de funciones $A+B\log t$ a los datos experimentales en cada régimen.

Tabla 3.10. Velocidades de desgaste moderado y severo de los materiales procesados y tiempos de transición.

Muestra	Velocidad de desgaste moderado ($\mu\text{m}/\log(\text{min})$)	Tiempo de transición (min)	Velocidad de desgaste severo ($\mu\text{m}/\log(\text{min})$)
$\alpha\text{-SiC-3.6Y-Al-2}$	49	25	126.5
$\alpha\text{-SiC-23.2Y-Al-2}$	63	7	153
$\alpha\text{-SiC-3.6Y-Al-5}$	54	15	142
$\beta\text{-SiC-23.2Y-Al-7}$	54.5	25	150

partir de ajustes a los datos experimentales. Se observa que el material con menor proporción de fase intergranular ($\alpha\text{-SiC-3.6Y-Al-2}$) es más resistente al desgaste, dado que el daño es siempre menor que en el material con una mayor cantidad de YAG ($\alpha\text{-SiC-23.2Y-Al-2}$) bajo las mismas condiciones de ensayo. Además, $\alpha\text{-SiC-3.6Y-Al-2}$ presenta una menor pendiente en régimen moderado y un mayor tiempo de transición (~ 3.6 veces mayor que $\alpha\text{-SiC-23.2Y-Al-2}$). Aunque este efecto se analizará en más detalle posteriormente, básicamente ocurre que al reducir el contenido en fase intergranular la dureza del material aumenta y con ello también su resistencia al daño por deformación plástica.

- Efecto del tamaño de grano

Al objeto de estudiar el efecto del tamaño de grano se compararán los materiales α -SiC-3.6Y-Al-2 y α -SiC-3.6Y-Al-5, que contienen la misma proporción de YAG (3.6% en volumen) pero existe un factor 2 de diferencia en el tamaño de grano (1.1 y 2.4 μm respectivamente). Las curvas de desgaste de estos materiales se muestran en la Figura 3.34, y los valores de las velocidades de desgaste y tiempos de transición en la Tabla 3.10. Puede observarse que el cerámico con menor tamaño de grano (α -SiC-3.6Y-Al-2) es más resistente en ambos regímenes de desgaste (Figura 3.34), esto es, sufre menos daño, tiene unas velocidades de desgaste moderado y severo menores y un tiempo de transición de desgaste mayor que α -SiC-3.6Y-Al-5 (Tabla 3.10). Brevemente, se anticipa que la menor dureza de material con mayor tamaño de grano da como resultado una menor resistencia a la deformación plástica, y por tanto al desgaste moderado.

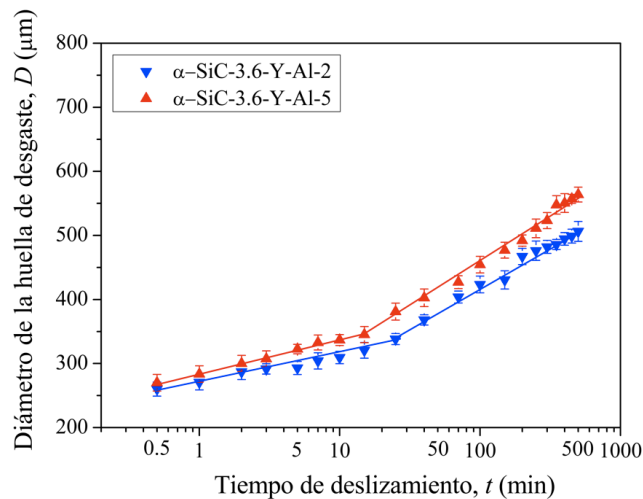


Figura 3.34. Curvas de desgaste de los cerámicos α -SiC-3.6Y-Al-2 y α -SiC-3.6Y-Al-5. Carga central de 130 N y velocidad de rotación de 25 rpm. Las líneas sólidas son ajustes de funciones $A+B\log t$ a los datos experimentales en cada régimen.

- Efecto del factor de aspecto de los granos

Finalmente, se ha estudiado también el efecto del factor de aspecto de los granos de SiC. Para ello, en la Figura 3.35 se representan las curvas de desgaste de los cerámicos α -SiC-23.2Y-Al-2 y β -SiC-23.2Y-Al-7; los valores de las velocidades de desgaste moderado y severo y tiempos de transición de desgaste se muestran en la Tabla 3.10. Ambos materiales están formados por granos de SiC del tipo α , el

primero de ellos porque se procesó directamente con polvo de partida α y el segundo debido a la transformación completa del politipo β en α [37]. Además, ambos materiales presentan el mismo contenido en fase intergranular (23.2% en volumen), por lo que la diferencia entre ellos es solamente la forma y tamaño de los granos de SiC, que son equiaxiados y de menor tamaño en α -SiC-23.2Y-Al-2 (tamaño de grano de 1.1 μm ; factor de aspecto de 1.4), y alargados y de mayor tamaño en β -SiC-23.2Y-Al-7 (tamaño de grano de 4.7 μm ; factor de aspecto de 4). Como se observa en la Figura 3.35, la microestructura de granos alargados es más resistente

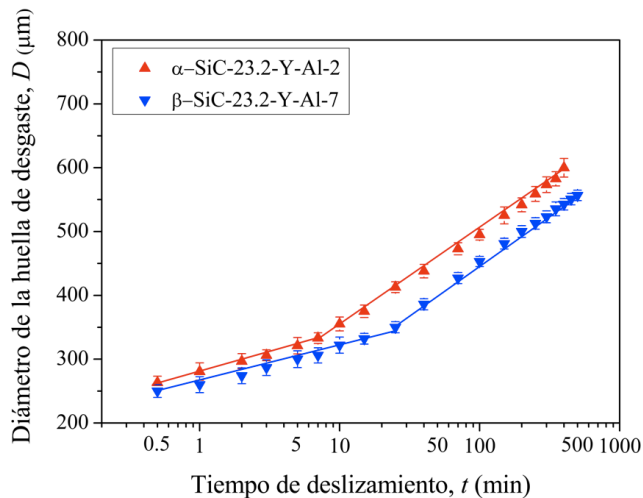


Figura 3.35. Curvas de desgaste de los cerámicos α -SiC-23.2Y-Al-2 y β -SiC-23.2Y-Al-7. Carga central de 130 N y velocidad de rotación de 25 rpm. Las líneas sólidas son ajustes de funciones $A+Bt^n$ a los datos experimentales en cada régimen.

al desgaste que la de granos equiaxiados, aun teniendo ésta un tamaño de grano menor. La mayor resistencia al desgaste moderado de β -SiC-23.2Y-Al-7 produce un retraso en el tiempo de transición al régimen de desgaste severo, cuya velocidad es similar en ambos materiales aunque ligeramente inferior en β -SiC-23.2Y-Al-7. Para explicar la mayor resistencia al desgaste del material con granos alargados es necesario considerar la distribución de las fases en ambos materiales y su efecto en el proceso de deformación. Mientras que en el material con granos equiaxiados la fase conectada, y que por tanto controla la deformación, es el YAG, que es más blando que el SiC, en el material con granos alargados la fase que controla la deformación es el SiC, de mayor dureza, lo que lo hace más resistente al daño.

En la Figura 3.36 se compara el daño a nivel microestructural a la

finalización de los ensayos. En ambos casos se aprecia la pérdida de material debido a la fractura de las fronteras de grano, si bien en β -SiC-23.2Y-Al-7 la red de granos de SiC permanece aproximadamente intacta, y tan sólo se observa arranque de fase intergranular aislada entre granos. Por el contrario, en α -SiC-23.2Y-Al-2 es evidente la pérdida tanto de fase intergranular como de granos de SiC, lo que resulta en una mayor severidad del daño, consistente con el mayor volumen desgastado en el material de granos equiaxiados en comparación con el material de granos alargados.

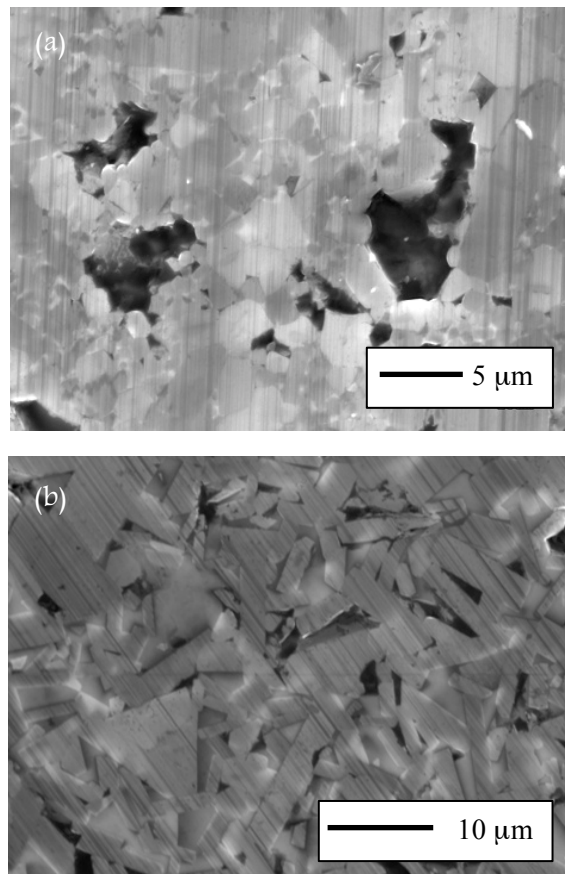


Figura 3.36. Micrografía de microscopía electrónica de barrido del daño por desgaste en (a) α -SiC-23.2Y-Al-2 y en (b) β -SiC-23.2Y-Al-7.

3.4.3 Análisis

Los distintos efectos microestructurales investigados en este estudio pueden explicarse, al menos de forma cualitativa, utilizando el modelo empleado en

secciones anteriores propuesto por Cho *et al.* [4]. La Tabla 3.11 resume los valores de l , q (ecuación 1.30) y H_V de los cuatro materiales considerados en este estudio.

En primer lugar, para analizar el efecto del contenido de fase intergranular sobre la resistencia al desgaste de los cerámicos de SiC se consideran los materiales α -SiC-3.6Y-Al-2 y α -SiC-23.2Y-Al-2. Ambos presentan microestructuras de grano equiaxiado y el mismo tamaño de grano, pero difieren en el contenido de YAG. De este modo, la dureza de α -SiC-23.2Y-Al-2 es menor que la de α -SiC-3.6Y-Al-2, mientras que q es mayor en α -SiC-23.2Y-Al-2 que en α -SiC-3.6Y-Al-2. La menor dureza de α -SiC-23.2Y-Al-2 resulta en una mayor velocidad de introducción y acumulación de dislocaciones durante el deslizamiento, que da como resultado una tensión $\sigma_D(t)$ más elevada, y por tanto una mayor velocidad de desgaste moderado en comparación con α -SiC-3.6Y-Al-2 (Tabla 3.10). La mayor tensión residual presente en α -SiC-23.2Y-Al-2 también contribuye, junto con el mayor valor de $\sigma_D(t)$, a que se alcance antes el valor de ${}^{FG}K_{IC}$ en este material de acuerdo a la ecuación 1.28, y ocurra por tanto una transición prematura al régimen de desgaste severo. Como consecuencia, α -SiC-3.6Y-Al-2 entra en el régimen de desgaste severo ~ 3.6 veces más tarde que α -SiC-23.2Y-Al-2 y es también más resistente al desgaste en este régimen aun teniendo menor tenacidad a fractura que la que presenta α -SiC-23.2Y-Al-2 (Tabla 3.9). Esto es razonable porque, si bien ambos materiales deben tener tenacidades de frontera de grano similares (los valores de tenacidad a fractura dados en la Tabla 3.9 miden la tenacidad en el tramo elevado de la curva-R), α -SiC-23.2Y-Al-2 comienza a sufrir desgaste abrasivo antes que α -SiC-3.6Y-Al-2, por lo que su velocidad de desgaste en régimen severo también será mayor.

Tabla 3.11. Valores de l , H_V y q para los materiales fabricados.

Muestra	Tamaño de grano, l (μm)	Dureza, H_V (GPa)	Tensión residual, q (MPa)
α -SiC-3.6Y-Al-2	1.1	26 ± 2	53
α -SiC-23.2Y-Al-2	1.1	16 ± 1	254
α -SiC-3.6Y-Al-5	2.4	21 ± 1	53
β -SiC-23.2Y-Al-7	4.7	16 ± 1	254

Para explicar el efecto del tamaño de grano del cerámico de SiC se consideran los materiales α -SiC-3.6Y-Al-2 y α -SiC-3.6Y-Al-5. Los dos presentan una microestructura de granos equiaxiados y tienen el mismo contenido de fase

intergranular, pero distinto tamaño de grano. La tensión residual q es la misma para ambos materiales, puesto que no depende del tamaño de grano. La menor dureza de α -SiC-3.6Y-Al-5 (Tabla 3.11) resulta en una mayor facilidad de introducción de dislocaciones durante el deslizamiento en este material y, por tanto, en una mayor $\sigma_D(t)$ y velocidad de desgaste en régimen moderado. Además, en base a la ecuación 1.28 el factor $K(t)$ para un tiempo dado aumenta con l . Ambos factores contribuyen al menor tiempo de transición de α -SiC-3.6Y-Al-5 en comparación con α -SiC-3.6Y-Al-2. En el régimen de desgaste severo, el cerámico con menor tamaño de grano de SiC presenta también una menor velocidad de desgaste, aunque su tenacidad a fractura obtenida mediante indentación Vickers es menor que la de α -SiC-3.6Y-Al-5. Al igual que se explicó anteriormente esto se debe a que, si bien ambos materiales deben tener tenacidades de frontera de grano similares (los valores de tenacidad a fractura dados en la Tabla 3.9 miden la tenacidad en el tramo elevado de la curva-R), α -SiC-3.6Y-Al-5 comienza a sufrir desgaste abrasivo antes que α -SiC-3.6Y-Al-2, por lo que su velocidad de desgaste en este régimen también será mayor.

Finalmente, para analizar el efecto del factor de aspecto de los granos de SiC se comparan los materiales α -SiC-23.2Y-Al-2 y β -SiC-23.2Y-Al-7, que presentan una microestructura de grano fino y equiaxiado, y una microestructura de grano grueso y alargado, respectivamente. A pesar de que ambos tienen durezas Vickers similares (Tabla 3.11), β -SiC-23.2Y-Al-7 es más resistente al desgaste y presenta un tiempo de transición mayor. Esto se debe a que a las bajas presiones de contacto que se alcanzan durante los ensayos de desgaste la introducción de dislocaciones es la única contribución a la deformación. Por el contrario, la presión de contacto en un ensayo con un impresor puntiagudo Vickers es muy alta; esto ocasiona, además de la introducción de dislocaciones, la fractura de las fronteras de grano en los materiales cerámicos, pero como ambos materiales tienen interfases de la misma naturaleza, pues entonces presentan valores de H_v similares. De este modo, la deformación de β -SiC-23.2Y-Al-7 está controlada por los granos duros de SiC que forman la fase conectada, mientras que en α -SiC-23.2Y-Al-2 la fase conectada es el YAG, que es más blando que el SiC. Esto hace que β -SiC-23.2Y-Al-7 sea más resistente al desgaste moderado (es decir, más resistente a la deformación plástica) y provoca un retraso en la transición al desgaste severo [13] (Tabla 3.10). Sin embargo, la mayor tenacidad a fractura del cerámico con la microestructura de granos alargados no reduce considerablemente su velocidad de desgaste severo con respecto al material

de granos equiaxiados, lo que se debe a que la tenacidad de frontera de grano es similar en ambos cerámicos. La ligera disminución en la velocidad de desgaste severo en el material con los granos de SiC alargados se debe al retraso en la transición de desgaste en este material con respecto al cerámico con grano de SiC equiaxiado.

En base a los resultados experimentales y al análisis realizado se concluye que los efectos microestructurales sobre el desgaste por contacto deslizante de cerámicos de SiC sinterizado con fase líquida bajo lubricación con combustible diésel son los mismos, a nivel cualitativo, que los obtenidos bajo lubricación con aceite de parafina más viscoso. En particular, la disminución de la cantidad de fase intergranular y del tamaño de grano, o bien el aumento del factor de aspecto de los granos, permiten reducir la velocidad de desgaste moderado y retrasar la transición desde el régimen de desgaste moderado, controlado por deformación, hasta el régimen de desgaste severo, controlado por fractura. No obstante, existen diferencias a nivel cuantitativo, que son de gran importancia para el diseño de componentes de motor. En concreto, el efecto lubricante del diésel es menor que el de otros lubricantes comunes, como la parafina (más viscoso) o el agua (reactivo, formando tribocapas de baja fricción), de forma que resulta en una mayor presión de contacto sobre los componentes. Esto hace por una parte que el intervalo de cargas y velocidades en el que los materiales operan en régimen de desgaste moderado sea mucho más limitado y, por otra parte, reduce las diferencias en resistencia a desgaste que se obtienen mediante control microestructural. La menor capacidad lubricante del diesel en comparación el aceite de parafina o el agua resultará en un anticipo en la aparición del régimen de desgaste severo bajo unas condiciones de contacto determinadas, con la consiguiente pérdida de integridad estructural del material por arranque masivo de granos. No obstante, el diseño microestructural puede usarse de manera efectiva para extender el régimen de desgaste moderado y controlar el desgaste severo de los tribocomponentes de SiC sinterizados con fase líquida empleados como componentes de motor. Se puede conseguir una mayor resistencia al desgaste bajo lubricación con combustible diesel mediante (i) el refinamiento del tamaño de los granos de SiC y la reducción del contenido de fase secundaria o (ii) el alargamiento de los granos de SiC, lo que requiere de mayores cantidades de fase secundaria. Cada estrategia tiene sus ventajas e inconvenientes propios y, en particular las microestructuras de grano alargado tienen el beneficio

de que incrementan la tenacidad a fractura debido a la mayor efectividad del mecanismo de puentado de fisuras [34], lo cual puede también facilitar el mecanizado de las piezas [38]. Por el contrario suponen una degradación en la dureza que se puede evitar en las microestructuras de grano fino [33]. Ambos tipos de microestructuras se pueden fabricar de forma fácil y con un bajo coste mediante sinterización sin presión, especialmente los de granos finos y equiaxiados que se preparan partiendo de polvo más barato de α -SiC y usando tiempos de sinterización más cortos.

3.5 Referencias

1. O. Borrero-Lopez, A. L. Ortiz, F. Guiberteau, N. P. Padture, Effect of the Nature of the Intergranular Phase on Sliding-Wear Resistance of Liquid-Phase-Sintered α -SiC. *Scripta Materialia*, 2007. **57**(6): 505-508.
2. F. Rodríguez-Rojas, A. L. Ortiz, F. Guiberteau, M. Nygren, Oxidation Behaviour of Pressureless Liquid-Phase-Sintered α -SiC with Additions of $5\text{Al}_2\text{O}_3+3\text{RE}_2\text{O}_3$ (Re=La, Nd, Y, Er, Tm, or Yb). *Journal of the European Ceramic Society*, 2010. **30**(15): 3209-3217.
3. H. K. Zhou Y., Toriyama M., Yamauchi Y., Kanzaki S., Effect of Intergranular Phase Chemistry on the Microstructure and Mechanical Properties of Silicon Carbide Ceramics Densified with Rare-Earth Oxide and Alumina Additions. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001. **84**(7): 1642-1644.
4. S. J. Cho, B. J. Hockey, B. R. Lawn, S. J. Bennison, Grain-Size and R-Curve Effects in the Abrasive Wear of Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989. **72**(7): 1249-1252.
5. O. Borrero-López, A. L. Ortiz, F. Guiberteau, N. P. Padture, Effect of Microstructure on Sliding-Wear Properties of Liquid-Phase-Sintered α -SiC. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005. **88**(8): 2159-2163.
6. S. Y. Zinov'ev, V. A. Krzhizhanovskaya, V. B. Glushkova, Thermal Expansion of Rare-Earth Aluminum Garnets. *Inorganic Materials*, 1987. **23**(4): 630-632.
7. A. G. Evans, D. B. Marshall. *Wear Mechanisms in Ceramics*. Conf. Proc. *Fundamentals of friction and wear of materials*. 1981. Metals park, OH: American Society for Metals.

8. T. I. Mah, K. A. Keller, S. Sambasivan, R. J. Kerans, High-Temperature Environmental Stability of the Compounds in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ System. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997. **80**(4): 874-878.
9. V. M. Candelario, M. I. Nieto, F. Guiberteau, R. Moreno, A. L. Ortiz, Aqueous Colloidal Processing of SiC with $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Liquid-Phase Sintering Additives. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013. **33**(10): 1685-1694.
10. M. J. Weber, M. Bass, K. Andringa, R. R. Monchamp, E. Comperchio, Czochralski Growth and Properties of YAlO_3 Laser Crystals. *Applied Physics Letters*, 1969. **15**(10): 342-345.
11. O. Borrero-Lopez, A. L. Ortiz, F. Guiberteau, N. P. Padture, Effect of Liquid-Phase Content on the Contact-Mechanical Properties of Liquid-Phase-Sintered α -SiC. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007. **27**(6): 2521-2527.
12. O. Borrero-López, A. L. Ortiz, A. D. Gledhill, F. Guiberteau, T. Mroz, L. M. Goldman, N. P. Padture, Microstructural Effects on the Sliding Wear of Transparent Magnesium-Aluminate Spinel. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012. **32**(12): 3143-3149.
13. O. Borrero-Lopez, A. L. Ortiz, F. Guiberteau, N. P. Padture, Improved Sliding-Wear Resistance in in Situ-Toughened Silicon Carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005. **88**(12): 3531-3534.
14. O. Borrero-Lopez, A. L. Ortiz, F. Guiberteau, N. P. Padture, Sliding-Wear-Resistant Liquid-Phase-Sintered SiC Processed Using α -SiC Starting Powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007. **90**(2): 541-545.
15. O. Borrero-Lopez, A. L. Ortiz, F. Guiberteau, N. P. Padture, Microstructural Design of Sliding-Wear-Resistant Liquid-Phase-Sintered SiC: An Overview. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007. **27**(11): 3351-3357.
16. E. Ciudad, O. Borrero-Lopez, F. Rodriguez-Rojas, A. L. Ortiz, F. Guiberteau, Effect of Intergranular Phase Chemistry on the Sliding-Wear Resistance of Pressureless Liquid-Phase-Sintered α -SiC. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012. **32**(2): 511-516.
17. A. L. Ortiz, O. Borrero-Lopez, M. Z. Quadir, F. Guiberteau, A Route for the Pressureless Liquid-Phase Sintering of SiC with Low Additive Content for Improved Sliding-Wear Resistance. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012. **32**(4): 965-973.

18. B. R. Lawn, N. P. Padture, L. M. Braun, S. J. Bennison, Model for Toughness Curves in Two-Phase Ceramics: I. Basic Fracture Mechanics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993. **76**(9): 2235-2240.
19. X. Wang, N. P. Padture, H. Tanaka, A. L. Ortiz, Wear-Resistant Ultra-Fine-Grained Ceramics. *Acta Materialia*, 2005. **53**(2): 271-277.
20. J. Zhang, F. Meng, R. I. Todd, Z. Fu, The Nature of Grain Boundaries in Alumina Fabricated by Fast Sintering. *Scripta Materialia*, 2010. **62**(9): 658-661.
21. I. Álvarez-Clemares, A. Borrell, S. Agouram, R. Torrecillas, A. Fernández, Microstructure and Mechanical Effects of Spark Plasma Sintering in Alumina Monolithic Ceramics. *Scripta Materialia*, 2013. **68**(8): 603-606.
22. M. Cologna, B. Rashkova, R. Raj, Flash Sintering of Nanograin Zirconia in <5 s at 850°C. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010. **93**(11): 3556-3559.
23. Z. A. Munir, D. V. Quach, M. Ohyanagi, Electric Current Activation of Sintering: A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011. **94**(1): 1-19.
24. M. Oghbaei, O. Mirzaee, Microwave Versus Conventional Sintering: A Review of Fundamentals, Advantages and Applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010. **494**(1-2): 175-189.
25. E. Ciudad, E. Sánchez-González, O. Borrero-López, F. Guiberteau, M. Nygren, A. L. Ortiz, Sliding-Wear Resistance of Ultrafine-Grained Sic Densified by Spark Plasma Sintering with $3Y_2O_3+5Al_2O_3$ or $Y_3Al_5O_{12}$ Additives. *Scripta Materialia*, 2013. **69**(8): 598-601.
26. A. Lara, A. L. Ortiz, A. Muñoz, A. Domínguez-Rodríguez, Densification of Additive-Free Polycrystalline β -SiC by Spark-Plasma Sintering. *Ceramics International*, 2012. **38**(1): 45-53.
27. C.-H. Lee, H.-H. Lu, C.-A. Wang, W.-T. Lo, P. K. Nayak, J.-L. Huang, Microstructure and Fracture Behavior of β -Si₃N₄ Based Nanoceramics. *Ceramics International*, 2011. **37**(2): 641-645.
28. G.-D. Zhan, J. Kuntz, J. Wan, J. Garay, A. K. Mukherjee, Alumina-Based Nanocomposites Consolidated by Spark Plasma Sintering. *Scripta Materialia*, 2002. **47**(11): 737-741.
29. B. M. Moshtaghioun, F. L. Cumbreira, A. L. Ortiz, M. Castillo-Rodríguez, D. Gómez-García, Additive-Free Superhard B₄C with Ultrafine-Grained Dense

- Microstructures. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014. **34**(3): 841–848.
30. M. Nygren, Z. Shen, On the Preparation of Bio-, Nano- and Structural Ceramics and Composites by Spark Plasma Sintering. *Solid State Sciences*, 2003. **5**(1): 125–131.
31. X. Sun, Y. Wang, D. Y. Li, G. Wang, Modification of Carbide Austempered Ductile Iron with Nano Ceria for Improved Mechanical Properties and Abrasive Wear Resistance. *Wear*, 2013. **301**(1–2): 116–121.
32. E. Ciudad, O. Borrero-López, A. L. Ortiz, F. Guiberteau, Microstructural Effects on the Sliding-Wear Resistance of Pressureless Liquid-Phase-Sintered SiC under Diesel Fuel. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013. **33**(4): 879–885.
33. O. Borrero-López, A. Pajares, A. L. Ortiz, F. Guiberteau, Hardness Degradation in Liquid-Phase-Sintered SiC with Prolonged Sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007. **27**(11): 3359–3364.
34. N. P. Padture, In Situ-Toughened Silicon Carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994. **77**(2): 519–523.
35. A. Neyman, The Influence of Oil Properties on the Fretting Wear of Mild Steel. *Wear*, 1992. **152**(1): 171–181.
36. N. Yilmaz, Temperature-Dependent Viscosity Correlations of Vegetable Oils and Biofuel-Diesel Mixtures. *Biomass and Bioenergy*, 2011. **35**(7): 2936–2938.
37. H. Xu, T. Bhatia, S. A. Deshpande, N. P. Padture, A. L. Ortiz, F. L. Cumbreira, Microstructural Evolution in Liquid-Phase-Sintered SiC: Part I, Effect of Starting Powder. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001. **84**(7): 1578–1584.
38. N. P. Padture, C. J. Evans, H. H. K. Xu, B. R. Lawn, Enhanced Machinability of Silicon Carbide via Microstructural Design. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995. **78**(1): 215–217.

Conclusions

In this study, exhaustive investigation has been carried out on the effect of certain processing and tribosystem (in particular lubricant) variables on the sliding wear resistance of advanced liquid-phase-sintered SiC ceramics, aimed at obtaining new processing guidelines with the objective of contributing to the development of improved triboceramics. The most relevant conclusions obtained from this research are presented below.

- In relation to the effect of intergranular-phase chemical composition on the sliding-wear resistance of pressureless liquid-phase-sintered SiC ceramics densified with 10%vol in $5\text{Al}_2\text{O}_3+3\text{RE}_2\text{O}_3$ ($\text{RE}=\text{La, Nd o Yb}$) additives, it is worth mentioning the following:
 1. Sliding-wear resistance increases as the size of RE^{3+} cation in RE_2O_3 decreases, with lower mild and severe wear rates and a delay in mild-to-severe wear transition.
 2. The improvement in sliding-wear resistance as the size of RE^{3+} in RE_2O_3 decreases is largely due to the increased hardness of the intergranular phase which results from the bond $\text{RE}^{3+}-\text{O}^{2-}$ strengthening in RE_2O_3 .
 3. Tailoring the intergranular phase chemistry via the selection of rare-earth oxides with small cation sizes thus emerges as another approach to improving the sliding-wear resistance of liquid-phase-sintered SiC ceramics.
- Regarding the intergranular-phase source effect on the sliding-wear resistance of ultrafine grained SiC ceramics densified by spark plasma sintering (SPS) with $3\text{Y}_2\text{O}_3+5\text{Al}_2\text{O}_3$ or $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) additives, we should point out that:
 1. Sliding-wear resistance improves when using YAG directly as a sintering additive, with lower mild and severe wear rates being observed, as well as delayed mild-to-severe wear transition.

2. The improvement in the sliding-wear resistance when using YAG as a sintering additive is due to its carbothermal reduction during SPS. This results in a ceramic with a lower amount of residual intergranular phase of YAlO_3 (YAP), which is then harder and tougher than the ceramic with intergranular phase of YAG resulting from the use of $3\text{Y}_2\text{O}_3+5\text{Al}_2\text{O}_3$ additives.
 3. Using CO-rich sintering atmospheres, and/or the combination of additives $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$, instead of the more extended $3\text{Y}_2\text{O}_3+5\text{Al}_2\text{O}_3$, could be more beneficial for the sliding-wear resistance of liquid-phase-sintered SiC if YAP would also crystallize during sintering.
- Concerning the effect of post-sintering annealing treatments on the sliding-wear resistance of liquid-phase-sintered SiC nanoceramics prepared by SPS, we should mention the following:
 1. The sliding-wear resistance of SiC nanoceramics prepared by SPS improves with post-sintering annealing, if it is gentle enough not to induce grain coarsening. In particular, mild and severe wear rates remain constant before and after post-sintering annealing, but the onset of the severe-wear regime is noticeably delayed and the final damage generated is lower with prolonged sliding times.
 2. The improvement in the sliding wear resistance observed with post-sintering annealing is the consequence of the grain-boundary strengthening, as grain boundaries become more relaxed and achieve a state of greater equilibrium. This results in an increased grain-boundary toughness and/or a possible reduction in residual stresses resulting from the ultra-rapid processing of the material.
 - Concerning the influence of microstructure on sliding-wear resistance of pressureless liquid-phase-sintered SiC ceramics under diesel fuel lubrication, it should be pointed out that:
 1. The sliding-wear behaviour of pressureless liquid-phase-sintered SiC ceramics under diesel fuel shows the same two-step process (mild wear-severe wear) and mechanisms (plastic deformation-fracture) as wear under the typical paraffin oil lubrication.
 2. The resistance to sliding-wear of pressureless liquid-phase-sintered SiC lubricated with diesel fuel decreases with increasing contact load and sliding speed, showing higher mild and severe wear rates and shorter mild-

to-severe wear transition.

3. Compared to the chemically similar paraffin oil, diesel fuel lubrication increases mild-wear rate and shortens the transition to severe wear, due to its lower viscosity.
4. Improvements in the sliding-wear resistance of pressureless liquid-phase-sintered SiC under diesel fuel lubrication require a microstructural design aimed either at reducing intergranular-phase content and grain size, or at aspect ratio of the SiC grains. These are the same processing guidelines as the ones previously obtained for paraffin oil lubricant.