

mr
manual de referencia

INGENIERÍA MECÁNICA Y DE MATERIALES

MATERIALES CERÁMICOS AVANZADOS: PROCESADO Y APLICACIONES

M^a Amparo Borrell Tomás | M^a Dolores Salvador Moya

INGENIERÍA MECÁNICA
Y DE MATERIALES



Editorial
Universitat Politècnica
de València

Materiales cerámicos avanzados: procesado y aplicaciones

M^a Amparo Borrell Tomás
M^a Dolores Salvador Moya

Colección *Manual de Referencia*

Los contenidos de esta publicación han sido evaluados mediante el sistema *doble ciego*, siguiendo el procedimiento que se recoge en http://bit.ly/Evaluacion_Obras

Para referenciar esta publicación utilice la siguiente cita: Borrell Tomás, M^a Amparo; Salvador Moya, M^a Dolores (2018). *Materiales cerámicos avanzados: procesado y aplicaciones*. Valencia: Editorial Universitat Politècnica de València

© M^a Amparo Borrell Tomás
M^a Dolores Salvador Moya

© 2018, Editorial Universitat Politècnica de València
Venta: www.lalibreria.upv.es / Ref.: 0728_04_01_01

Imprime: Byprint Percom, sl

ISBN: 978-84-9048-720-4

La Editorial UPV autoriza la reproducción, traducción y difusión parcial de la presente publicación con fines científicos, educativos y de investigación que no sean comerciales ni de lucro, siempre que se identifique y se reconozca debidamente a la Editorial UPV, la publicación y los autores. La autorización para reproducir, difundir o traducir el presente estudio, o compilar o crear obras derivadas del mismo en cualquier forma, con fines comerciales/lucrativos o sin ánimo de lucro, deberá solicitarse por escrito al correo edicion@editorial.upv.es.

Impreso en España

Índice

1. Métodos de procesado del polvo cerámico	1
1.1. Procesamiento cerámico	2
1.2. Proceso coloidal.....	3
1.3. Proceso de liofilización.....	6
1.4. Método Sol-Gel	8
2. Sinterización	13
2.1. Sinterización en estado líquido	14
2.2. Sinterización en estado sólido	17
2.3. Mecanismos de transporte durante la sinterización en estado sólido.....	19
2.3.1. Mecanismos que conducen al crecimiento de grano	21
2.3.2. Mecanismos que conducen a densificación	21
2.4. Cinética de sinterización.....	21
2.5. Variables que afectan a la sinterización.....	25
2.5.1. Crecimiento de grano	26
2.5.2. Fuerza motriz y movilidad	27
2.5.3. Crecimiento normal y anormal de grano.....	28
3. Procesados avanzados de sinterización (no-convencionales)	31
3.1. Sinterización asistida mediante campo eléctrico pulsado: Spark. Plasma Sintering (SPS).....	32
3.1.1. Fundamentos de la técnica	32
3.1.2. Ventajas de la técnica.....	33
3.1.3. Equipamiento, procesado y mecanismo	34

3.2. Sinterización por microondas	39
3.2.1. Principios básicos de las microondas	43
3.2.2. La fuente de microondas	44
3.2.3. Comportamiento de las microondas	47
3.2.4. Descripción del calentamiento por microondas	48
3.2.5. Aspectos teóricos del calentamiento dieléctrico	49
3.2.6. Calentamiento híbrido por microondas: Calentamiento bidireccional.....	52
3.2.7. Equipos singulares de sinterización por microondas	53
4. Materiales cerámicos avanzados: aplicaciones	63
4.1. Introducción.....	64
4.2. Materiales cerámicos para aplicaciones ópticas	65
4.2.1. Alúmina.....	67
4.3. Materiales cerámicos para aplicaciones biomédicas.....	71
4.3.1. La circonita como biomaterial.....	77
4.3.2. Hidroxiapatito	80
4.4. Materiales cerámicos para aplicaciones espaciales.....	85
4.4.1. El aluminosilicato de litio como material ultraestable	89
4.5. Materiales cerámicos para aplicaciones en barreras térmicas.....	94
4.5.1. Estructura de un recubrimiento de barrera térmica	96
4.5.2. Materiales para la capa cerámica de una barrera térmica.....	98
4.5.3. Recubrimientos multicapas y con función gradiente	101
4.6. Materiales cerámicos para aplicaciones especiales: desgaste	103
4.6.1. Carburos y boruros.....	104
4.6.2. Carbonitruros	112

Métodos de procesamiento del polvo cerámico

1.1. Procesamiento cerámico	2
1.2. Proceso coloidal	2
1.3. Proceso de liofilización	6
1.4. Método Sol-Gel	8

1.1. Procesamiento cerámico

El procesamiento cerámico es el conjunto de operaciones por las que, a partir de las materias primas de partida, se llega a obtener una pieza con la forma y estructura deseada [1]. Por tanto, el procesamiento cerámico abarca desde la caracterización de las materias primas de partida, hasta el mecanizado del material final para hacer frente a las distintas sollicitaciones, pasando por el conformado de los polvos de partida en una pieza con la forma deseada denominada compacto en verde, y la sinterización de dicho compacto a la temperatura adecuada para obtener un material final que presentará una composición y una microestructura determinada. Es necesario controlar cada una de las etapas del procesamiento cerámico ya que las propiedades finales del material dependen de la composición y microestructura del mismo, y esta a su vez depende de dicho procesamiento cerámico. Esta dependencia se debe a lo que se denomina “memoria del procesamiento”, la cual consiste en que las heterogeneidades y defectos introducidos en cada etapa del procesamiento persistirán e incluso podrán dar lugar a más defectos durante las etapas posteriores y, por tanto, estarán presentes en el material final afectando a sus propiedades finales [2-6].

Una etapa fundamental del procesamiento cerámico es el conformado, etapa durante la cual las materias primas de partida se compactan para dar lugar a una pieza en verde con la forma final deseada. El objetivo de esta etapa es dar forma al material y aumentar el contacto entre las partículas para favorecer el proceso de sinterización. Existen diversas técnicas de conformado y mecanismos de consolidación. Una de las clasificaciones más usadas consiste en clasificar los métodos de conformado en función de la humedad o contenido en agua [7]. El conformado por vía seca es aquel en el que el grado de humedad es muy bajo ($< 7\%$ en volumen), y la compactación del polvo tiene lugar aplicando presión. Los métodos más utilizados son la presión uniaxial y la isostática. El conformado por vía plástica es aquel en el que el grado de humedad varía entre $15-50\%$ en volumen. Este mayor contenido en agua otorga a la mezcla cerámica cierta plasticidad. Los métodos más utilizados son la extrusión y el moldeo por inyección. Por último, y no por ello menos importante, el conformado por vía húmeda, también conocido como conformado coloidal, que es aquel en el que el grado de humedad suele ser mayor del 50% en volumen. Los métodos más comunes se basan en mecanismos de filtración o colaje, floculación-coagulación, gelificación y deposición. A continuación, se describe con más detalle este conformado coloidal, ya que es de gran importancia a la hora de procesar materiales cerámicos con excelentes propiedades.

1.2. Proceso coloidal

El término procesamiento coloidal hace referencia a las técnicas de procesamiento que hacen uso de suspensiones, incluyendo la etapa de conformado [6]. Para que este procesamiento se desarrolle de manera satisfactoria es necesario conseguir una suspensión coloidal estable y homogénea. La estabilidad de las partículas depende de las interacciones que sufren entre sí y con el medio de dispersión que las rodea [8,9]. Por tanto, es necesario conocer las fuerzas de interacción presentes en la suspensión para evitar la formación de aglomerados y su posterior sedimentación.

Los óxidos cerámicos son sustancias anfóteras que, cuando se hallan en un medio polar como el agua, sufren reacciones superficiales de oxidación y reducción en presencia de los productos de la hidrólisis del agua, H_3O^+ y OH^- . La adsorción de especies con carga contraria a la de la superficie provoca la formación de una doble capa eléctrica [10]. La (Figura 1) muestra el modelo de doble capa de Stern [11], según el cual las partículas presentan una carga superficial que es la responsable de que estas se rodeen de iones de signo opuesto para mantener la electroneutralidad cuando están en suspensión. La doble capa está formada por una capa de iones fuertemente adheridos a la superficie de la partícula (conocida como capa rígida) tras la cual comienza una capa difusa en la que la concentración de iones contrarios decrece al aumentar la distancia a la superficie.

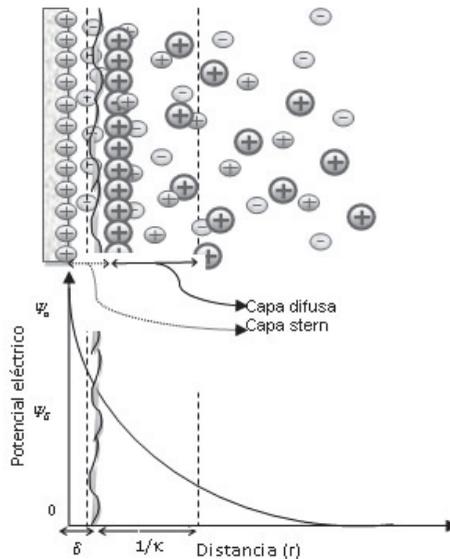


Figura 1. Esquema del modelo de doble capa de Stern [15].

El espesor de esta doble capa va a condicionar el comportamiento y estabilidad de la suspensión [12-14], ya que determina cuantitativamente el alcance de la repulsión electrostática entre las partículas. La suspensión es estable cuando las fuerzas repulsivas debidas a esta doble capa prevalecen sobre las fuerzas atractivas de tipo London-Van der Waals. En caso contrario, se forman aglomerados de partículas.

Cuando una partícula se mueve a través del líquido, la capa de Stern y parte de la capa difusa se mueven con ella. El potencial en el plano de cizalla entre la capa de Stern y la capa difusa se conoce como potencial zeta, el cual se puede determinar experimentalmente a partir de la movilidad electroforética de las partículas bajo la acción de un campo eléctrico. El potencial Zeta cuantifica la repulsión debida a la presencia de cargas en la superficie de las partículas, por lo que un mayor valor absoluto de potencial Zeta supone, en principio, una mayor estabilidad de la suspensión que forman esas partículas.

Al cambiar la concentración de iones determinantes de potencial, es decir, el pH, la adsorción relativa de los iones positivos y negativos varía y con ello la doble capa eléctrica de la partícula. Por tanto, se puede controlar la estabilidad de la suspensión considerando solamente las repulsiones electrostáticas entre las partículas (mecanismo de estabilización electrostático). El valor de pH en el que el valor del potencial zeta es cero define el punto isoelectrico, que, en ausencia de iones adsorbidos específicamente, coincide con el punto de carga cero, en el que la concentración de cargas positivas y negativas en la superficie de la partícula es la misma, siendo la diferencia de potencial entre la superficie de la partícula y el medio de dispersión cero, por lo que las partículas formarán aglomerados y sedimentarán.

Además de las características (químicas, morfológicas y de tamaño) de las materias primas de partida y del medio líquido de dispersión, la estabilidad de las suspensiones también depende del contenido en sólidos. Al aumentar éste, la estabilización electrostática resulta más difícil, por lo que es necesario utilizar polímeros orgánicos de longitud de cadena larga que se adsorben sobre la superficie de las partículas, evitando así que las partículas se agreguen por impedimento estérico [16]. Este tipo de estabilización se denomina estérica.

Si el polímero orgánico de cadena larga que se adsorbe sobre la superficie de las partículas presenta carga eléctrica (polielectrolito), se combinan los dos procesos anteriormente descritos, el electrostático y el estérico. Este mecanismo de estabilización se conoce como electroestérico. A distancias cortas entre partículas actúa el mecanismo estérico y a distancias largas el electrostático debido a la presencia de cargas en las cadenas poliméricas. Los polielectrolitos provocan un desplazamiento del punto isoelectrico, siendo el caso más frecuente el uso de polielectrolitos aniónicos que desplazan el punto isoelectrico hacia valores de pH más ácidos [17,18].

La mayor estabilidad de una suspensión concentrada se ve reflejada en los valores de viscosidad dinámica de la misma, que se define como la resistencia interna que ofrece un líquido al movimiento de sus distintas partes [19]. Así, en una suspensión estable, las partículas se encuentran bien dispersas y la posibilidad de movimiento de dichas partículas en el medio de suspensión es alta, lo que da lugar a valores bajos de viscosidad [8].

Una vez obtenida la suspensión homogénea y estable, la siguiente etapa es el conformado para obtener el compacto en verde mediante la consolidación de las partículas en suspensión tras eliminar el medio de dispersión. Los distintos procesos de consolidación pueden clasificarse en función del mecanismo de separación sólido-líquido (filtración, evaporación, deposición, floculación/coagulación y gelificación), o en función de la forma a reproducir. En este último caso habría que distinguir entre el conformado de sustratos, capas y recubrimientos (colaje en cinta, electroforesis, inmersión, etc.) o piezas de geometría compleja, que a su vez podrían ser huecas (métodos de colaje) o macizas (colaje con presión, procesos de gelificación, y coagulación/floculación) [1].

Una de las técnicas de conformado coloidal más conocida y usada es la filtración coloidal o colaje en moldes permeables, conocida en terminología anglosajona como “slip casting”. Este método presenta importantes ventajas frente a otros métodos de conformado entre las que se pueden destacar que conduce a una mayor homogeneidad microestructural, permite obtener piezas de simetría compleja y forma casi definitiva (reduciendo el mecanizado), normalmente se realiza en agua (evitando el uso de disolventes orgánicos) y no requiere grandes inversiones en equipamiento [1]. La (Figura 2) muestra un esquema del proceso de colaje en moldes permeables. El molde absorbe parte del líquido de la suspensión por capilaridad, de forma que se produce una capa de partículas cohesionada. Posteriormente, la eliminación del líquido remanente entre las partículas del compacto conformado produce la contracción de la pieza, permitiendo la extracción del molde [20].

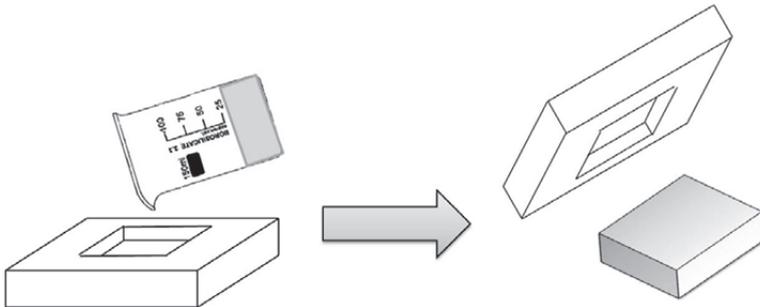


Figura 2. Esquema del proceso de colaje en moldes permeables.

El uso de suspensiones concentradas (contenido en sólidos ≈ 40 % vol.) con valores de viscosidad bajos (≈ 100 - 600 mPa·s a 100 s⁻¹) conduce a piezas homogéneas y con valores de densidad en verde altos (≈ 50 - 60 %) [21-25], ya que hay un mejor desplazamiento de las partículas y un mejor empaquetamiento de las mismas [1,2,26].

1.3. Proceso de liofilización

Dada la estrecha relación existente entre microestructura y propiedades, el control de la síntesis de polvos ultrafinos es un aspecto clave en la obtención de materiales avanzados. En este contexto, es necesario mejorar los métodos de preparación de polvos submicro- y nanométricos con un amplio abanico de composiciones, tamaños y morfologías. La liofilización se aplica en la producción de materiales avanzados [27-29], dado que permite aislar precursores desordenados con estequiometrías complejas bien controladas.

Un tratamiento térmico adecuado de estos precursores conduce a la obtención de polvos nanométricos. Las aplicaciones comerciales (electrónica, farmacia, catálisis, pigmentos, etc.) vienen determinadas por las propiedades específicas de los materiales. Comparado con procesos alternativos, como el método sol-gel, la liofilización permite un control más preciso de la estequiometría, obteniendo una distribución catiónica más homogénea en sistemas multicomponentes [27].

Esta técnica fue empleada por primera vez en el procesado de materiales cerámicos por Schnettler y sus colaboradores en 1968 [30].

Las tecnologías de liofilización han evolucionado y, actualmente, se ha convertido en un proceso habitual en la industria, con aplicaciones en el campo de los alimentos, en el farmacéutico (medicamentos, tejidos, plasma, sueros y otros productos biológicos), en la industria química (preparación de catalizadores), en el secado de materiales orgánicos (madera, flores, taxidermia), preservación de documentos y libros antiguos.

La liofilización de disoluciones está adquiriendo una gran importancia como técnica de preparación de polvos multicomponentes. En este sentido, es importante establecer una composición adecuada de la disolución a liofilizar y conocer la naturaleza fisico-química de sus constituyentes, con el fin de prever su comportamiento durante el proceso. Las propiedades de los reactivos de partida y de los disolventes empleados influirán en el desarrollo del proceso de secado, en la naturaleza del producto final, en el impacto ambiental y en la duración y coste del proceso de liofilización. De la elección adecuada de los reactivos y disolventes dependerán otros aspectos relacionados con el proceso: temperatura, método de congelación, tecnología de vacío aplicada y características del liofilizador.

El proceso de liofilización se divide en tres etapas (Figura 3) [31]:

- 1) Congelación: proyección de la disolución sobre un baño criogénico
- 2) Secado primario
- 3) Secado secundario

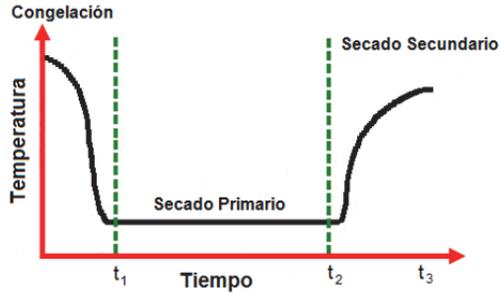


Figura 3. Etapas del proceso de secado.

El proceso se inicia con la congelación instantánea de una disolución y su posterior secado a presiones y temperaturas inferiores a las del punto triple del disolvente empleado, de manera que la sublimación esté termodinámicamente favorecida frente a la fusión (Figura 4). La distribución atómica en el sólido obtenido es aleatoria y homogénea, similar a la que existe en el seno de una disolución estable. De esta forma se obtienen precursores amorfos, desordenados, homogéneos y estequiométricos. Posteriormente, para obtener los productos deseados, se procede al tratamiento térmico del precursor resultante.

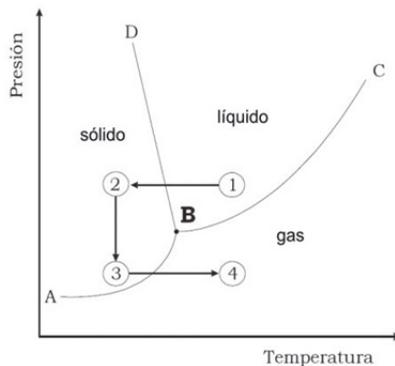


Figura 4. Esquema del proceso de liofilización: (1) disolución a temperatura ambiente. (2) disolución congelada. (3) sólido obtenido conectado al liofilizador operando a presión por debajo de la atmosférica. (4) disolvente en fase gaseosa. (3) → (4) sublimación (siempre que el aporte de energía sea el necesario y no comprometa la estabilidad del sistema). B: punto triple.

1.4. Método Sol-Gel

El método sol-gel es una técnica para elaborar materiales con distintas formas y tamaños usando disoluciones de precursores y temperaturas moderadas, a través de la formación de una suspensión coloidal (sol), de tamaño de partícula de 1-1000 nm y su consiguiente gelificación para formar una red continua en una fase líquida (gel) [32].

Sus ventajas e inconvenientes se recogen en la (Tabla 1).

Tabla 1. Ventajas e inconvenientes de los procesos Sol-Gel.

Ventajas	Inconvenientes
Homogeneidad a tamaño atómico	Óxidos porosos
Alta pureza	Sustancias peligrosas a veces tóxicas
Buen control de la estequiometría	Numerosos parámetros experimentales
Tamaño de partícula nanométrico	
Residuos fácilmente eliminables	
Temperaturas de trabajo bajas	
Obtención de formas muy variadas	

Como se ha comentado anteriormente, la ruta de síntesis por el método sol-gel implica una transición desde un estado coloidal en suspensión (sol) a una red formada por un esqueleto relleno por disolvente que una vez seco da el material sólido (polvo seco) [32]. Según el producto final deseado (polvo, recubrimientos, estructuras porosas o densas) el proceso varía (Figura 5).

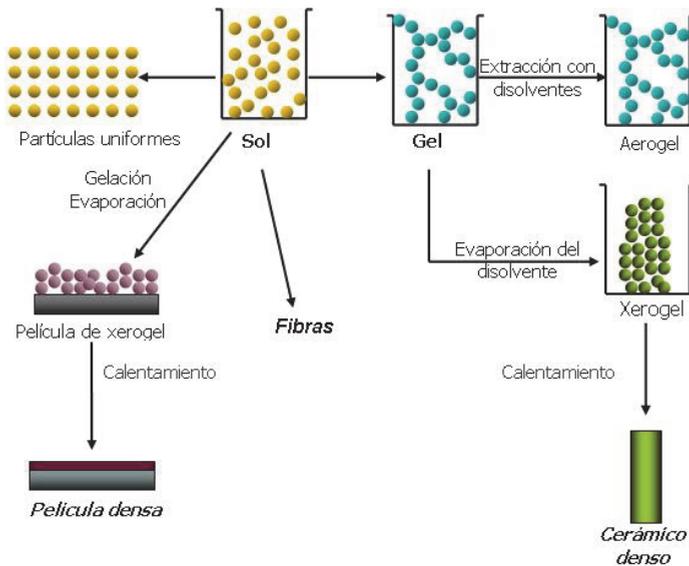


Figura 5. Etapas del proceso sol-gel.

Los materiales de partida (precursores) para preparar el sol pueden ser sales inorgánicas o compuestos organometálicos que sufren una serie de transformaciones a lo largo de las etapas del proceso sol-gel, tal y como se muestra en la (Figura 5) y se describen a continuación:

- **Formación del sol:** los precursores se disuelven (generalmente en alcohol o agua) e hidrolizan. En condiciones controladas de pH, temperatura y agitación se mezclan las disoluciones con los precursores, asegurándose de que no hay heterogeneidades químicas que se puedan materializar en fases indeseadas. Se forma la suspensión coloidal de partículas en el líquido, denominada sol.
- **Gelificación:** se produce una condensación o polimerización de los precursores. Las partículas en suspensión se agregan a través del sol formando una red que da lugar al gel produciéndose un aumento de la viscosidad de la mezcla y la apariencia es de un sólido elástico (Figura 6). Después del proceso de gelificación, la muestra consiste en una red tridimensional de partículas con poros rellenos de disolvente.

Para seguir leyendo haga click aquí