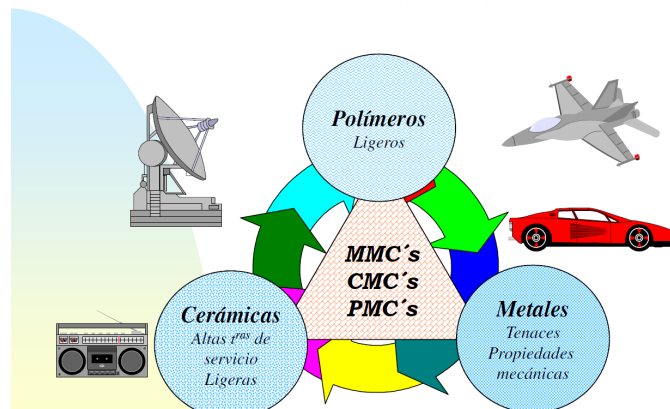


## MATERIAL COMPLEMENTARIO A LA ASIGNATURA



### "PROCESADO DE MATERIALES"

- Grado en Ingeniería de Materiales
- Doble Grado Ingeniería de Materiales - Ingeniería Mecánica

*María Natividad Antón Iglesias  
Dpto. Construcción y Agronomía  
Área de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica  
Universidad de Salamanca*

## TÉCNICAS DE PROCESADO Y CONSOLIDACIÓN. FABRICACIÓN DE COMPONENTES CERÁMICOS Y CMC'S

### 1. INTRODUCCION

La norma ANSI/ASTM C242/77 define el proceso cerámico como "La producción de artículos o recubrimientos a partir de materiales esencialmente inorgánicos, no metálicos, haciéndose el artículo o recubrimiento duradero con fines utilitarios o decorativos por acción de calor y temperatura suficientes para producir sinterización, reacciones en estado sólido, aglomeración, o conversión parcial o total al estado vítreo".

Las técnicas de procesado, tanto convencionales como no, de materiales compuestos de matriz cerámica (CMC's) son similares a las utilizadas para el conformado y la fabricación de materiales cerámicos policristalinos. Es importante considerar que el procesado de estos materiales, como de cualquier otro, forme parte del proceso de diseño de los componentes. La composición, tamaño, orientación de las partículas, fibras, "whiskers", o la composición, granulometría y homogeneidad de los refuerzos dentro de la matriz, pueden ocasionar unos resultados no deseados en la pieza final, que se derivan finalmente en unas propiedades mecánicas deficientes. Por lo tanto hay que tener en cuenta antes de fabricar un material compuesto una serie de propiedades de la matriz y el refuerzo necesarias para una buena interacción.

Los polvos (partículas, fibras o "whiskers") deben poseer un tamaño, superficie, forma, microestructura y densidad controladas o conocidas, antes de convertirlos en compactos en verde (o marrón). Las dos últimas son las más importantes, puesto que pueden conducir a defectos que, a veces, no son eliminados por la sinterización o el cocido. Los compactos en verde deben cumplir las siguientes propiedades: posean una forma similar y dimensiones correctas para conseguir el producto final, soportar las manipulaciones sin deteriorarse, conseguir el nivel y el tipo de porosidad adecuado. La pieza obtenida posee una densidad menor que la teórica y con una cierta resistencia en verde, lo suficiente para poder ser manipulada.

Cuando tenemos que elegir un tipo determinado de procedimiento en función del material compuesto deseado, se deben tener en cuenta los siguientes aspectos: continuidad, presión y temperatura del proceso, características de los polvos, fibras o "whiskers" a utilizar, densidad final deseada. A continuación se da repaso a los distintos métodos de conformado y consolidación, más utilizados para los materiales cerámicos y compuestos de matriz cerámica. Los productos cerámicos y CMC's más tradicionales y técnicos son manufacturados compactando polvo y partículas en matrices que son posteriormente calentadas a elevadas temperaturas para provocar la unión entre partículas. Las etapas básicas para el procesado de cerámicos por aglomeración de partículas son las siguientes :

- Preparación del material.
- Moldeado o fundido.
- Tratamiento térmico de secado, cocido o sinterización.

## **2. PREPARACIÓN DEL MATERIAL**

### **2.1. PROCESADO DE LAS PARTÍCULAS**

La naturaleza de la materias primas tiene un efecto importante las propiedades finales del material cerámico. La pureza, la distribución de tamaños, la reactividad, la forma polimórfica, la disponibilidad y el coste ser tenidos en cuenta y cuidadosamente controlados.

#### **2.1.1. Materias primas**

Las materias primas más utilizadas en la fabricación de cerámicos son los óxidos, cerámicos magnéticos y ferroeléctricos, nitruros carburos y boruros. La selección del material se realiza teniendo en cuenta los parámetros de:

- **Pureza** influye fuertemente en las propiedades de alta temperatura tales como la resistencia, la vida hasta la rotura y la resistencia a la oxidación.
- **Tamaño de las partículas y reactividad.** La distribución de tamaños, la variedad del mismo, proporciona un buen empaquetado del cerámico con una máxima uniformidad
- **Forma polimórfica.** Es necesario para asegurarnos una buena compacidad.

#### **2.1.2. Técnicas para obtener un tamaño de partículas determinado**

Ya hemos visto la importancia que tiene la distribución de tamaños de las partículas para obtener las propiedades optimas en el componente final. Las materias primas no se encuentran disponibles con la distribución de tamaño optima, sino que los fabricantes deben procesarlas para obtener la distribución deseada. Para ello se emplean las siguientes técnicas:

- Cribado.
- Separación por aire.
- Elutriación o decantación.
- Molienda por rozamiento o por rodillos.
- Precipitación.
- Congelación seca.
- Láser.
- Plasma.
- Calcinado.

Destacando como sistemas físicos: Molienda por bolas, molienda por vibración y molienda por fluido a alta velocidad

#### **Molienda por bolas.**

Podemos utilizar molinos secos o húmedos según el efecto físico a aplicar. El primero, aplicable a tamaños de 1 a 10  $\mu\text{m}$  consigue disminuir el tamaño de las partículas mediante impactos mecánicos, presiones y atricción de unas partículas con otras; en el húmedo las

partículas están suspendidas en un medio líquido. La molienda por bolas utiliza molinos cuya capacidad oscila entre 1 y 100000 litros según los diferentes de producción industrial. Existen tres categorías :

- Molino de baño, para pequeñas cantidades.
- Molino con tambor por derrame.
- Molino con diafragma o puertas de descarga.

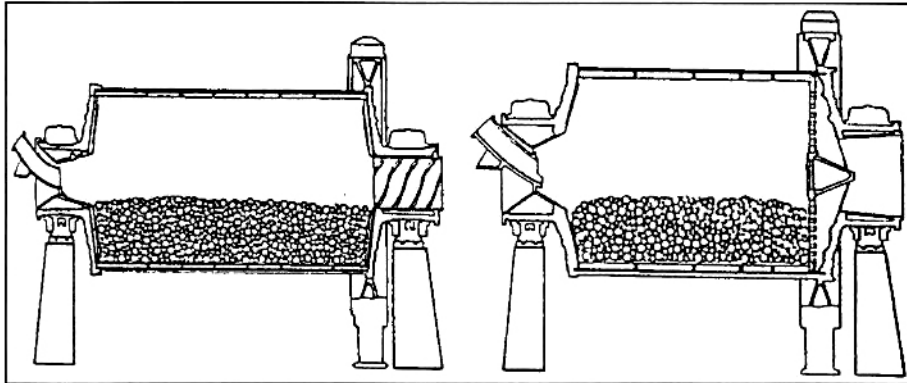


Figura nº 1 Molinos de bolas a)por derrame, b)por descarga.

### **Molido por vibración.**

Da una gran producción con un bajo coste, presentando además una buena distribución de tamaño de grano. Su principal característica es la vibración en los tres ejes de la cámara de molienda.

### **Molido por fluido a alta velocidad.**

Consiste en la interacción de uno o más chorros de fluido a lata velocidad, portando el material a moler, en otro chorro. El molido se produce por efecto de la colisión de las partículas que están en los fluidos como consecuencia de su impacto.

### **2.1.3. Preconsolidacion**

Las partículas, tal y como veremos más adelante, son compactadas para obtener las formas deseadas y luego densificadas para unirlas fuertemente, con el objetivo de aseguramos las propiedades del polvo (densidad regular, conductividad uniforme, etc.).

La preconsolidación es un proceso intermedio, y dependiendo del proceso posterior tendríamos que utilizar uno de los siguientes:

**Adición de aditivos.** La misión de estos aditivos dependerá de los procesos de conformado posterior, pero algunas de ellas son activar la densificación, dar resistencia al compacto en verde.

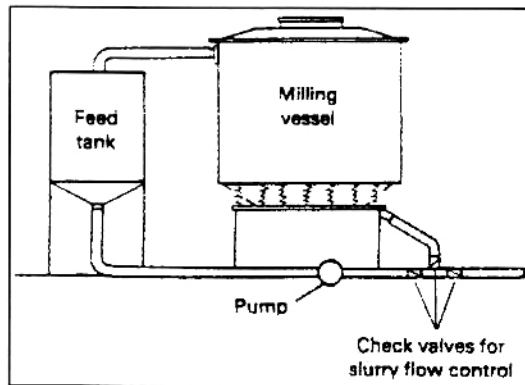


Figura nº 3 Molido por vibración

de polvo. El fluido es activado por un gas caliente, normalmente aire, a través de un distribuidor desde el fondo del fluido lechoso. La formación del granulado se produce por la nucleación a partir de las pequeñas gotas de aglomerante.

La granulado por spray en seco es el sistema mas común para granulado de polvos para presión. Es un sistema de producción continuo con un granulado uniforme y con buena reproductividad de propiedades.

**Métodos mecánicos de granulado.**

**Granulado en tambor.** Consiste en mezclar en un cilindro rotatorio inclinado, unos 10° con respecto a la horizontal, los polvos y el aglomerante. El tamaño de las pelles esféricas obtenidas vendrá dado por:

- ángulo de inclinación del tambor.
- altura del borde.
- velocidad de rotación.
- cantidad de aglomerante.

En el caso de que haya exceso de aglomerante, tendremos tamaños y formas de pelles irregulares.

**Granulado por presión.**

Son sistemas que proporcionan un granulado regular pero no esférico. Se emplean sistemas que comprimen ligeramente el grano dándole preformas que luego son cortadas. Hay tres tipos fundamentales :

**Granulado por spray.** Ya sea en seco o en húmedo, se utiliza para producir partículas uniformes y de mayor fluidez.

Funciona por la atomización de un liquido con una solución de aglomerante dentro de un lecho fluido

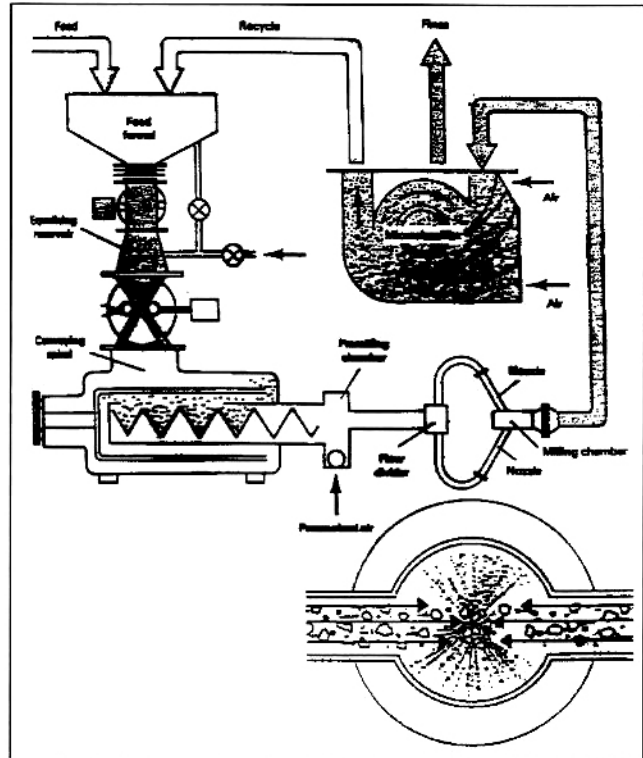


Figura nº 2. Molienda de alta velocidad.

- 1.- Compactación de los polvos al el espacio existente entre dos cilindros que giran a una determinada velocidad.
- 2.- Molino de pelles. Son de forma cilíndrica y comprimen los polvos cerámicos a través de un orificio. Suele añadirse aglomerante y lubricante.
- 3.- Extrusión. La geometría del granulado vendrá determinada por la forma del orificio.

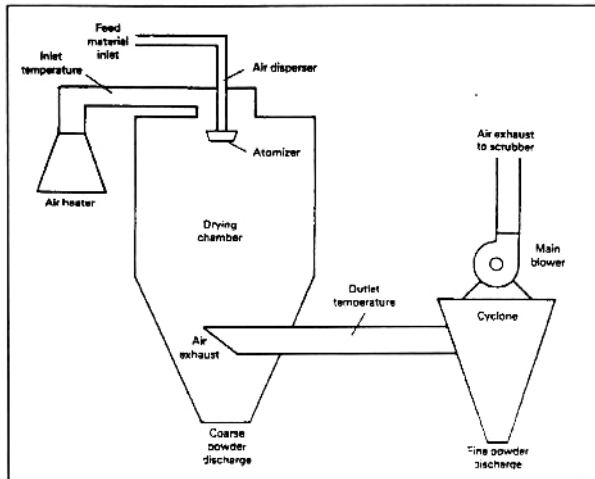


Figura nº 6 Granulado por spray seco

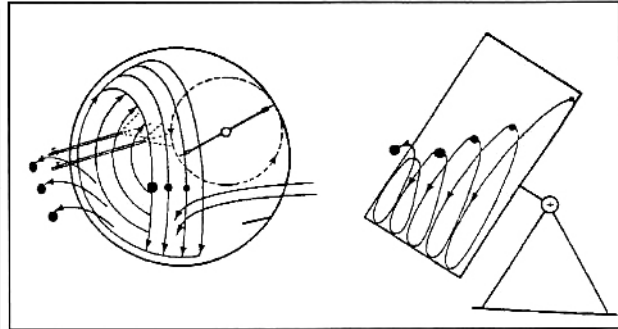


Figura nº 4. Granulado en tambor inclinado.

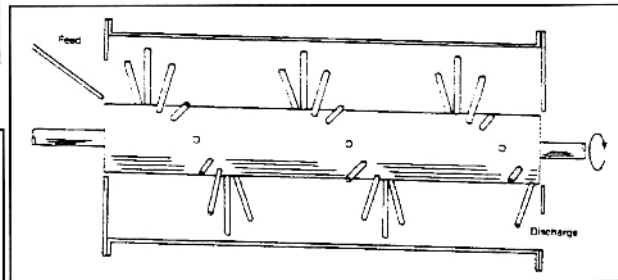


Figura nº 5. Granulado por extrusión

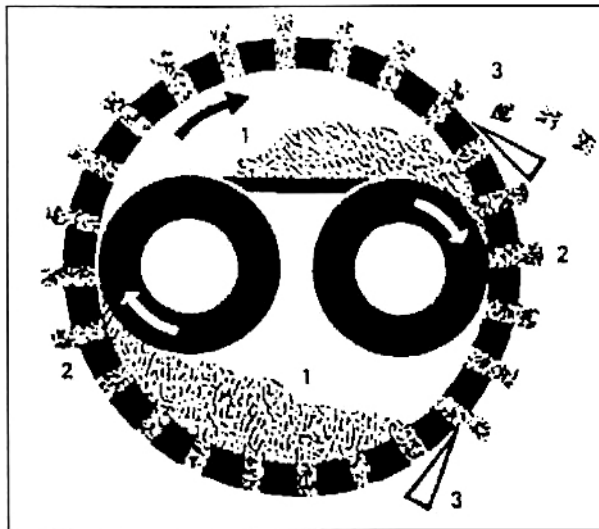


Figura nº 7 Molino para peletización

### 3. TÉCNICAS CONVENCIONALES

Existen muchas formas de producir cerámicos y vidrios. En el procesado convencional de cerámicos, excluyendo los vidrios, se requieren los siguientes pasos: se prepara el material en forma de polvo, que se conforma en la forma deseada en ya citado compacto en verde o marrón. El compacto se sinteriza a alta temperatura para obtener el material denso, y con

frecuencia se le somete simultáneamente a altas presiones. A veces se le somete a operaciones de acabado hasta la forma y rugosidad final.

### 3.1. ADITIVOS

La compactación consiste en colocar las partículas en una matriz y aplicar la presión adecuada para obtener la conformación del material. Es necesaria la utilización de lubricantes, aglutinantes y defloculantes.

Los *aglutinantes* dan lugar a una unión temporal entre las partículas de tal forma que les proporciona la suficiente resistencia y tenacidad como para que puedan ser manejadas e incluso mecanizadas antes de la densificación. El tipo de aglutinante dependerá del tipo de compactación que vayamos a realizar, de su compatibilidad con el cerámico y de los requerimientos de pureza.

Los *lubricantes* son necesarios para ayudar a la redistribución de las partículas durante la compactación, mejorando su flujo hacia la matriz.

Los *defloculantes* no son solamente útiles en la adecuación de la viscosidad de la pasta cerámica, sino que pueden influir notablemente en las características finales de un prensado o de un extruido. Consiste en tratar la mezcla de materias primas con distintos tipos de electrolitos y sustancias orgánicas que producen espontáneamente coloides que estabilizan la pasta, disminuyendo su resistencia sin disminuir su densidad.

### 3.2. COMPACTACIÓN EN FRÍO Y SINTERIZACIÓN.

La compactación sea o no isostática de polvos cerámicos reforzados con partículas, "whiskers" o fibras seguida de sinterización es uno de los procesos más utilizados para conseguir materiales compuestos.

#### 3.2.1. Compactación uniaxial (Dry Pressing).

Sirve para la lubricación de cerámicas técnicas policristalinas mediante la consolidación y dotación de forma de polvos cerámicos finos, seguida de un densificado para darle las condiciones microestructurales y propiedades adecuadas. Se puede definir como la compactación y dado de forma simultánea uniaxialmente a polvo granulado, con pequeñas cantidades de agua y/o aglomerante orgánico, durante una compresión confinada en un troquel. Permite una gran variedad de formas y tiene una gran rapidez de ejecución con unas tolerancias y lubricación automática. Es especialmente adecuado para la lubricación de piezas pequeñas, pudiéndose llegar a una cadencia de 5.000 piezas/min.

Las variables del proceso son: la presión, las características del disco del troquel, la potencia de la máquina, las propiedades de fluidez, la compresibilidad del polvo, la temperatura y atmósfera de la alimentación del polvo al troquel, el ciclo o diagrama de aplicación de la presión con el tiempo.

El sistema debe presentar suficiente precisión como para poder obtener las condiciones de compactación y geometría de la pieza. Las ventajas que presenta son :

- Gran variedad de piezas.
- Uniformidad y tolerancias pequeñas

mientras que presenta los siguientes inconvenientes:

- Densidad o tamaño inadecuados.
- Desgaste de la matriz.
- Formación de grietas.
- Densidad no uniforme.

La compactación uniaxial puede realizarse en matriz de simple efecto, de múltiple efecto, etc. Pero los problemas adicionales que se suscitan con los cerámicos y CMC's es su elevada dureza y su baja compresibilidad, lo que hace que estos métodos no sean a veces los más adecuados para estos materiales, por el elevado desgaste de la matriz y por la dificultad para compactarlos<sup>1</sup>. Casi siempre es necesario la adición de un lubricante, agua o ligante orgánico que después se elimina<sup>2</sup>. Aún así tiene un equipamiento barato y se suele utilizar para cerámicos<sup>3</sup>.

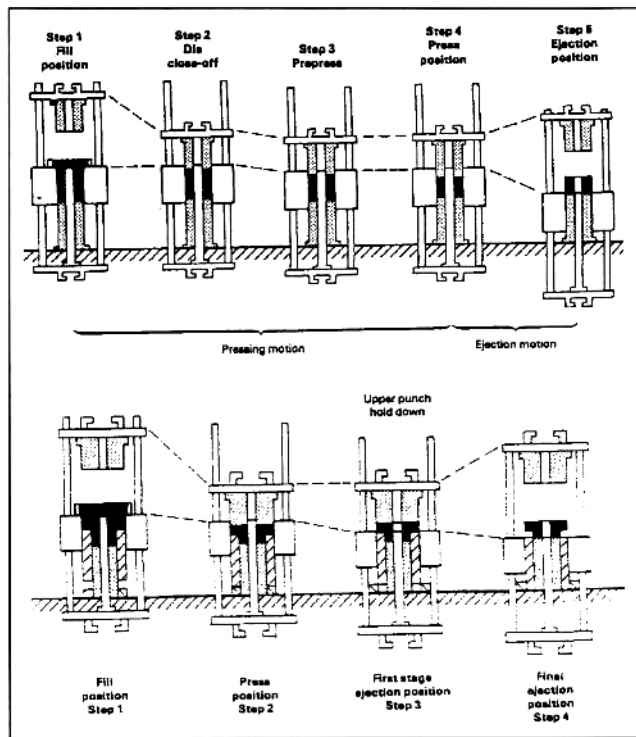


Figura nº 8 Compactación uniaxial

### 3.2.2. Compactación isostática.

Es una técnica de fabricación representativa de la aplicación de la Ley de Pascal, esto es, cuando la presión de un líquido contenido en un recipiente aumenta o disminuye, la presión cambia en todo el volumen del fluido. Esto es aplicado para ejercer presión de una forma uniforme en toda la superficie de la pieza. Los materiales comprimidos de esta forma obtendrán una compactación uniforme en todas las direcciones y retendrán la forma general del recipiente flexible que los contenga. Este proceso se utiliza de tres formas: en frío, en caliente y por explosivos.

La manufactura mediante presión isostática por explosivos se utiliza en la sinterización de polvos cerámicos y rara vez se usa en materiales

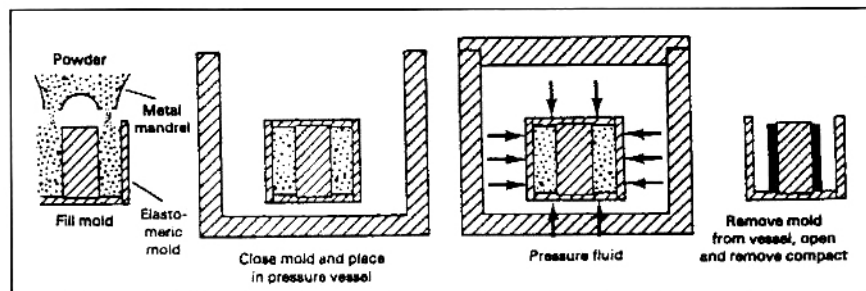


Figura nº 9. Compactación isostática en frío, ciclo general.

cerámicos. Para la compactación isostática en frío, siendo el sistema más común en la industria cerámica, necesitaremos un equipamiento relativamente sencillo:

- molde flexible.
- vaso de presión donde introducir el molde.
- sistemas de aglomeración de presión con la potencia y reservas adecuadas para mantenerla el tiempo necesario.
- sistemas de seguridad para evitar sobrepresiones
- sistema de control para regula la secuencia de la operación

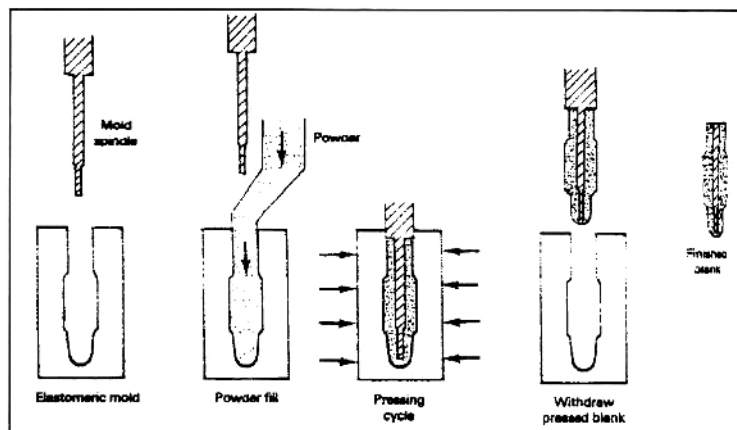


Figura nº 10 Ejemplo de fabricación de una pieza por compactación isostática en frío.

Este sistema nos proporciona las siguientes **ventajas**:

- producción muy uniforme de las piezas.
- posibilidad de obtención de formas y tamaños que otros sistemas no permiten
- posibilidad de fabricación más rápida que en el moldeo y la emisión ya que no necesita un secado posterior de las piezas.
- menor espacio en la planta por la eliminación del secado.
- menor sensibilidad a la presencia de impurezas que en el moldeo.
- posibilidad de posterior mecanizado en verde.
- reducción de las pérdidas por rotura catastrófica en el proceso de fabricación.

En cuanto a las **desventajas** estas son:

- información técnica limitada en cuanto a los parámetros del proceso y diseño de las herramientas adecuadas, lo cual nos obliga a investigar el proceso.
- necesidad de mucho tiempo para el desarrollo y estabilización del proceso de fabricación.
- costes iniciales relativamente bajos.

En cambio en la compactación isostática en frío (CIP)<sup>4,4</sup> se consigue una uniformidad de presiones en el compacto, por lo tanto la densidad es homogénea y próxima a la teórica, con una buena resistencia en verde. Los polvos cerámicos se introducen en un molde flexible e impermeable que puede estar en contacto con el fluido (en bolsa húmeda) o acoplado a la propia vasija (en bolsa seca)<sup>5</sup> y se presurizan a 200-500 MPa<sup>6</sup>. Después de la descompresión el molde se elimina, la pieza se extrae y puede ser sinterizada. Las principales ventajas del CIP

es que se pueden compactar piezas complejas con uniformidad en la densidad y el equipo es relativamente económico, pudiéndose compactar probetas con una elevada relación altura/diámetro<sup>7</sup>.

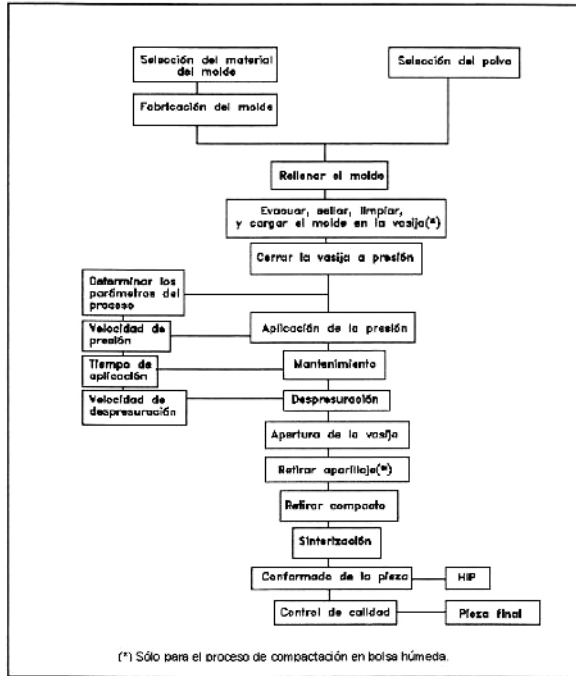


Figura nº 12 Esquema del proceso CIP<sup>8</sup>.

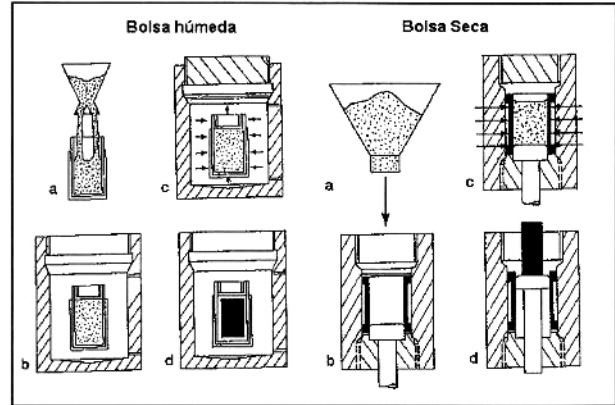


Figura nº 11. Llenado en los procesos en bolsa húmeda y seca<sup>7</sup>.

Entre los inconvenientes más importantes destacan una deficiente precisión dimensional, a veces se requieren operaciones de acabado superficial, el molde no suele ser reutilizado y es un proceso discontinuo. Existen métodos de producción de piezas en serie como el CIPS-

KB (Suecia), donde el polvo se carga en un molde fuera de la cámara de presión, facilitando su llenado. El CIP (figuras nº1 a nº4) se emplea con preferencia para todo tipo de polvos cerámicos ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ , etc.) y materiales procedentes de otras industrias como residuos silíceos<sup>9,10</sup>, clinker de cemento anhidro<sup>11</sup> o para obtener formas complejas.

Las técnicas de compactación por alta energía<sup>12</sup> tienen una aplicación limitada para la compactación en moldes cerrados. Una de las técnicas más utilizada es la compactación por explosivos. Los dos aspectos más importantes son el corto tiempo de aplicación de la presión (50  $\mu\text{s}$  - 50 ms) y la gran cantidad de energía cedida al material. Las principales ventajas del método son las altas densidades en verde que se consiguen<sup>13</sup> y que se puede aplicar a una amplia variedad de polvos. Los inconvenientes son el fuerte desgaste de los equipos, la falta de control dimensional, la dificultad para conseguir formas complejas y la falta de automatización.

Compactación por gravedad<sup>14</sup> es un sistema empleado para la obtención de filtros. Consiste en llenar por gravedad un molde de polvo y sinterizarlo dentro del molde. Presenta algunas dificultades el retirar la pieza del molde tras la sinterización, el adecuado relleno del molde para piezas complicadas, o la necesidad de gran cantidad de moldes para altas producciones.

Otros métodos de conformado en frío pueden ser el laminado y la extrusión, muy sencillos, en cuanto procedimiento y formas conseguidas, empleados para fabricar cerámicas tradicionales<sup>15</sup>. Sea cual fuere el método de conformado en frío utilizado, el resultado será un

compacto en verde sin ninguna utilidad si no es sinterizado o cocido. La sinterización es la técnica más común para consolidar polvos cerámicos y CMC's. La densificación del material envuelve procesos de difusión atómica.

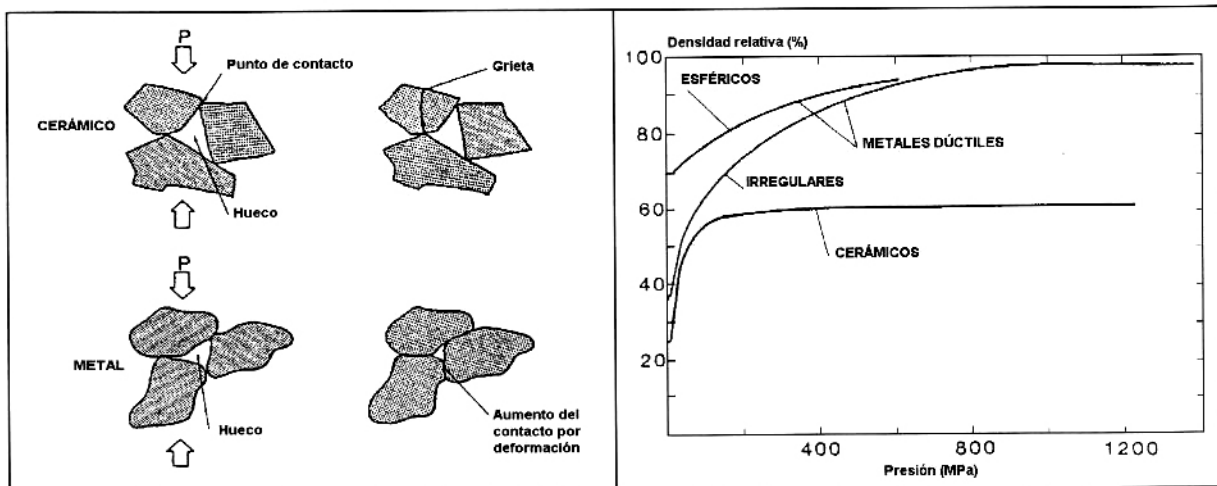


Figura nº 13 a) Comportamiento durante la compactación de los polvos cerámicos y metálicos. b) Compresibilidad de los polvos cerámicos y metálicos durante el C.I.P.

Para la producción de CMC's de fibras y "whiskers" existen limitaciones de tipo físico sobre todo en el caso de la sinterización de vidrios o materiales de matriz cerámica conteniendo una elevada relación longitud/diámetro en sus refuerzos, por ejemplo las fibras y "whiskers" pueden formar redes que podrían inhibir el proceso de sinterización y el fenómeno de densificación puede retardarse en matrices cristalinas y vítreas en presencia de refuerzos debido a la orientación y el tamaño de los refuerzos. Por ejemplo se ha observado que cuando el radio de los "whiskers" de SiC aumenta la densidad obtenida en los CMC's base alúmina disminuye<sup>16</sup>. Por otro lado hay que tener en cuenta la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica del refuerzo y la matriz.

### 3.2.3. Conformado plástico

El conformado plástico va a producir la forma deseada a partir de una mezcla de material cerámico y aditivos deformable bajo presión. Para dar a la mezcla la plasticidad requerida se suele añadir un material orgánico y, normalmente, además de la presión se da calor.

La mayor dificultad que tienen estos procesos radica en la eliminación del material orgánico antes de introducir la pieza en el horno.

### Moldeo por inyección de polvos (PIM).

Esta técnica se utiliza en la producción a bajo coste de un elevado número de piezas con, prácticamente, los mismos tipos que los utilizados en el moldeo por inyección de polímeros, con la única diferencia de utiliza matrices metálicas más duras. Es un proceso cíclico, en el cual, una mezcla de granulado cerámico es forzado a introducirse en la cavidad del molde para darle la forma requerida. Este proceso se realiza en los siguientes pasos:

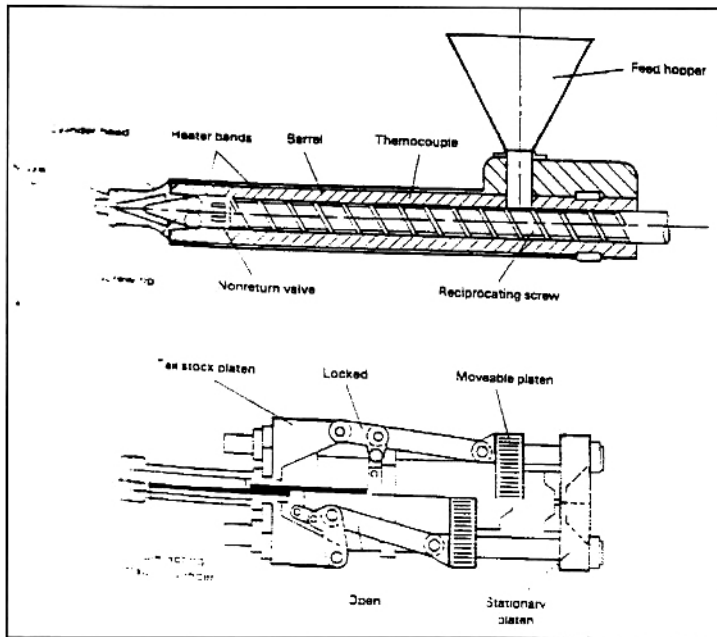


Figura nº 14 Esquema de la máquina utilizada para el moldeo por inyección.

- Fabricación de los polvos cerámicos adecuados.
- Desarrollo del aglutinante orgánico adecuado.
- Producción de una mezcla cerámico y aglutinante homogénea.
- Moldeo de la pieza.
- Eliminación del aglutinante orgánico.
- Sinterizado de la pieza.

Los defectos más comunes encontrados en las piezas fabricadas por este método son: partes incompletas, poros, arrugas y grietas.

El moldeo por inyección<sup>18</sup> pertenece al grupo de procesos que permiten conseguir una elevada producción. Bajo determinadas circunstancias, pero la mayoría de estas técnicas introducen en el conformado, ligantes o vehículo orgánico, que deben ser eliminados antes del proceso de sinterización del polvo cerámico. Estas técnicas se integran también dentro del campo de los materiales poliméricos.

El método de moldeo por inyección se utiliza para los polvos tanto metálicos como cerámicos. Es muy importante tener en cuenta que la resistencia y dureza de los polvos es mucho mayor que la de la gran mayoría de los polvos plásticos. La solución es mezclar el polvo con un ligante orgánico (en una proporción de 60/40)<sup>19</sup> para formar una masa plástica, que después de ser granulada, es calentada e inyectada en un molde (figura nº5).

La viscosidad del ligante debe ser lo suficientemente baja para que se rellene completamente el molde (se consigue mediante la modificación de la presión y temperatura). Al enfriar, el ligante solidifica pudiendo ser extraída la pieza del molde. La pieza es calentada para eliminar el

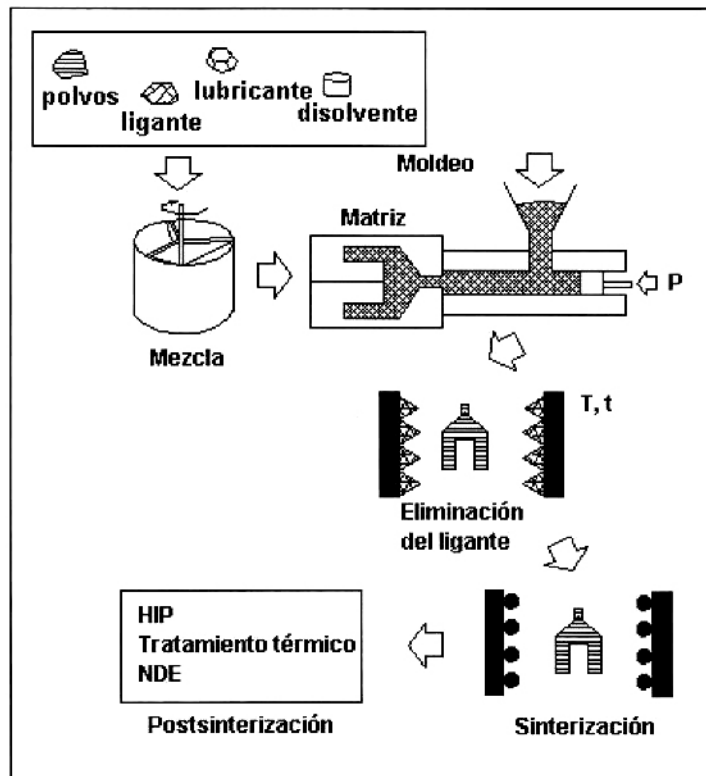


Figura nº 15 Etapas clásicas del proceso PIM<sup>17</sup>.

ligante (a veces en lechos de arena o material poroso). Se obtiene un compacto "en marrón" con una densidad en torno al 60%<sup>20</sup> y por último se sinteriza.

Esta técnica posee una gran cantidad de contracción (10-20%), con problemas añadidos de grietas, distorsión y tensiones residuales. Cuando tenemos una mezcla con gran cantidad de ligante, se da una contracción muy fuerte (20-25%), pero puede controlarse. Las densidades finales que se obtienen son del 95%. El acabado superficial es muy bueno y no necesita apenas mecanizado. Mediante esta técnica pueden obtenerse piezas complicadas (< 50g) y paredes delgadas (< 20mm)<sup>20</sup>.

Las principales dificultades con la que se encuentra este proceso se debe al precio de los polvos, superior a los convencionales debido a su tamaño (de 1 a 5 mm o inferior a 20mm), forma esférica, las dimensiones de los productos, las tolerancias dimensionales y los problemas en elegir y eliminar el ligante. En la etapa de sinterización se produce una gran contracción de la matriz que puede conducir a la aparición de grietas entre el refuerzo y la matriz. Pueden producirse tensiones en el enfriamiento debido a la diferencias entre los coeficientes de expansión térmica del refuerzo y la matriz. Es una técnica que se utiliza para fabricar piezas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, rotores de SiC, de alta resistencia (700 MPa)<sup>20</sup>. También se utiliza (sin la eliminación del ligante y la sinterización) para fabricar dielectromagnéticos<sup>21</sup>.

### **Moldeo por Extrusión.**

Es un proceso similar a la compactación pero utilizando un material más viscoso. Una mezcla de materiales plásticos y cerámicos, con presencia de aditivos orgánicos, se coloca dentro de un cilindro donde se amasa para eliminar el aire y darle consistencia uniforme siendo después obligado a pasar por una matriz, dándole un perfil según la boquilla empleada.

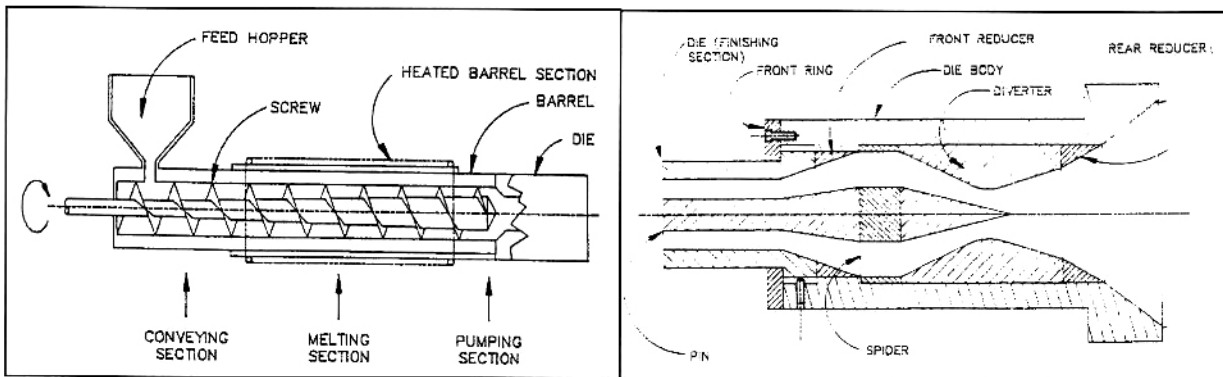


Figura nº 16 a) Esquema de la máquina utilizada en la extrusión de cerámicos. b) Ejemplo de la boquilla de una máquina de extrusión.

## **4. SINTERIZACIÓN**

La densificación de los materiales cerámicos se conoce técnicamente con el nombre de sinterizado. Consiste, fundamentalmente, en el suministro de calor a la pieza de material cerámico para proceder a la eliminación de poros existentes entre las partículas del material.

El proceso va acompañado de la contracción del componente y crecimiento y fuerte unión de las partículas adyacentes.

En el sinterizado las partículas coalescen por difusión al estado sólido a muy alta temperatura, pero por debajo del punto de fusión del compuesto. La difusión atómica tiene lugar entre las superficies de contacto de las partículas a fin de que resulten químicamente unidas.

#### 4.1. PROBLEMAS EN EL SINTERIZADO.

Varias condiciones pueden dar lugar a un sinterizado inadecuado disminuyendo las propiedades del material. Alguno de estos problemas son:

**Densidad variable (Warpage).** Está causado por un apoyo inadecuado durante el sinterizado o por variaciones en la densidad de las piezas a densificar. Puede causar retrasos en la producción.

**Quemado.** Es uno de los problemas más comunes. La mayoría de sus defectos son visibles en una inspección visual, pero algunos, como el crecimiento excesivo de grano solo son visibles en una inspección muy cuidada.

**Quemado de los aglutinantes.** Los aglutinantes, normalmente, orgánicos pueden dejar un residuo en el cerámico durante el sinterizado si los parámetros tiempo, temperatura y atmósfera no son debidamente controlados.

**Reacciones de descomposición.**

**Transformaciones polimórficas.** Usualmente no causan problemas durante el sinterizado, pero si durante el enfriamiento posterior si se produce posterior si se produce cambio de volumen.

### 5. PROCESOS CON APLICACIÓN DE PRESIÓN Y ALTA TEMPERATURA COMBINADAS.

Algunos de los procesos de compresión en caliente se encuentran frecuentemente incluidos dentro de la consolidación de CMC's. Esto es por la aplicación simultánea de presión y alta temperatura que puede acelerar la velocidad de densificación y la eliminación de porosidad. Se trata de procesos en los que la aplicación de presión se hace a elevada temperatura y se combina con la sinterización. Van dirigidos a conseguir unos productos finales más densos. Destacan el prensado en caliente (Hot pressing), extrusión en caliente, compactación isostática en caliente (HIP) y sus variantes (ROC, Ceracon), sinterforjado (Powder forging) e infiltración de pastas (Slurry infiltration). Las operaciones son complejas y costosas, por lo cual estos procesos están reservados a materiales caros o especiales.

#### 5.1. PRENSADO O COMPRESIÓN EN CALIENTE<sup>22</sup>. (HOT PRESSING).

Es análoga al sinterizado, con la única diferencia estriba en la aplicación simultánea de la presión y la temperatura. En general, el proceso se inicia emplazando una mezcla de polvos

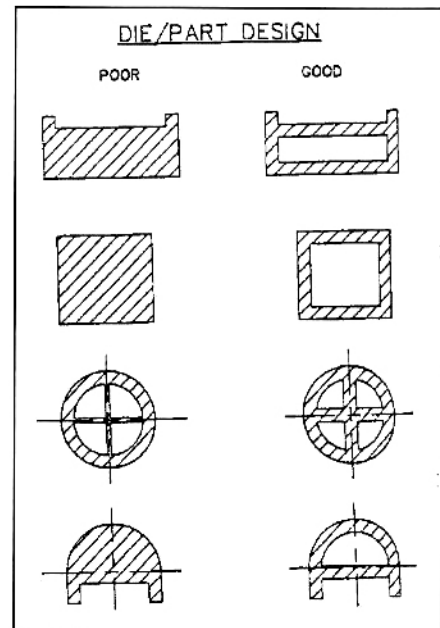


Figura nº 17. Ejemplos de secciones obtenidas mediante extrusión.

cerámicos o una forma precompactada en el interior de una matriz y se sinteriza mediante la aplicación de un ciclo apropiado de tiempo - temperatura - presión.

Con ello incrementamos la movilidad de las partículas y el contacto entre granos de polvo provocando una aceleración de la densificación. Este método presenta las siguientes ventajas:

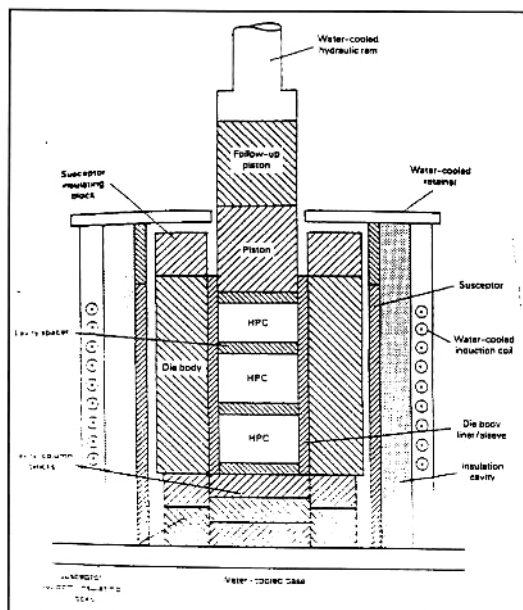
- Reducción del tiempo de densificado.
- Reducción de la temperatura de densificado con lo que limita el crecimiento de grano.
- Minimiza la porosidad residual dando mayor densidad
- Proporciona una mayor resistencia.

sus principales inconvenientes son:

- Necesidad de una fuente externa de presión que tenga la suficiente potencia y capacidad para realizar el ciclo, lo cual aumenta el coste.
- Herramientas muy caras y de vida limitada.
- Limitación en la forma final del cerámico.

Para llevar a cabo este proceso se va a necesitar realizar las siguientes fases :

1. Construcción de un molde para definir la cavidad de presión. Se debe tener en cuenta la salida de gases de descomposición del aglutinante.
2. Ensamblaje de un pistón para generar la presión dentro del molde.
3. Introducción del material o la preforma en el molde.
4. Aplicación de una presión inicial.
5. Incremento de la presión y temperatura hasta los valores apropiados.
6. Mantenimiento de la presión y temperatura durante el tiempo necesario para que se produzca la densificación.
7. Enfriamiento para el desensamblaje. Extracción de la pieza e inspección.



El resultado general será una pieza que necesite un rectificado con diamante como operación final de acabado.

Se combinan las etapas de compactación y consolidación haciendo de ellas una sola. Una presión externa sobre el material cuando se está produciendo la sinterización ayudará a la densificación del mismo y la eliminación de los poros. En este proceso el polvo es introducido en un molde con la forma deseada, donde se calienta hasta la temperatura adecuada, con una presión, tiempo y atmósfera determinadas. Se puede alcanzar la densidad teórica pero con una precisión dimensional baja<sup>23</sup>.

Figura nº 18. Esquema general de un sistema para compresión en caliente.

Bajo la aplicación de la presión externa (de 10 a 200 MPa) las partículas, cuyo tamaño ideal oscila entre 0.1 y 1  $\mu\text{m}$ , se reapilarán fácilmente y se eliminarán las heterogeneidades y poros.

Esta técnica posee distintas variantes, entre ellas aplicar presión sin suficiente fase líquida o que ésta no posea una buena mojabilidad, que tiene un efecto similar al aumento de cantidad de líquido o de la mojabilidad.

En la década de los 60 los componentes realizados con  $\text{Si}_3\text{N}_4$  presentaban microporosidad, este problema fue resuelto mediante la aplicación de prensado en caliente (1850°C, 23 MPa, 4 horas) y dopantes como el MgO (HPSN), superando los problemas de la sinterización reactiva (RBSN)<sup>24</sup>. Cuando se realiza el proceso mediante sinterización (1700-1800°C) sin presión es necesario procurar que los polvos cerámicos posean un alto desarrollo superficial. Es un método indicado para compuestos de AlN sinterizados con fase líquida por la adición de dopantes<sup>24</sup> y piezas de BN, con una maquinabilidad<sup>25</sup>.

Ya que los cerámicos resisten altas temperaturas también sus temperaturas de procesado y consolidación deben ser altas. El prensado en caliente es un técnica cara, pero que se utiliza para procesar materiales cerámicos de matriz cerámica. Generalmente, los materiales procesados poseen una alta calidad. Uno de los defectos más comunes es la mala distribución de refuerzo (fibras, partículas, etc.) y la matriz que disminuyen el comportamiento del material. Ejemplos de compuestos obtenidos mediante prensado en caliente son fibras de carbón, alúmina, SiC y metálicas en una gran variedad de matrices: de vidrio, vitrocerámicas y de óxidos<sup>16</sup>.

Existe una variante semicontinua del proceso de prensado caliente, que consiste en que una vez retirado el punzón superior, se introduce una carga de polvo en la matriz que lo compacta en caliente, una vez obtenido el compacto caliente se retira por la parte inferior de la matriz a menor temperatura para posteriormente pasar a la sinterización<sup>19</sup>. La técnica de fase líquida transitoria junto con prensado en caliente se utiliza para conseguir  $\text{B}_4\text{C}$ <sup>26</sup>.

## 5.2. COMPACTACIÓN ISOSTÁTICA EN CALIENTE (HIP)<sup>27</sup>.

Los materiales cerámicos de ingeniería se caracterizan por su fuerza de cohesión intermolecular, lo cual nos permite usarlos en condiciones de elevada temperatura durante prolongados periodos de tiempo aprovechándonos, además, de su elevada dureza. Sin embargo debido a su gran cohesión, en ocasiones, es complicado conseguir una buena cohesión y la forma final requerida. Mediante técnicas HIP (Hot Isostatic Pressing) se ha conseguido dar solución al problema de la densificación y conformado de cerámicos.

Estos procesos utilizan la aplicación de una presión uniforme y omnidireccional a elevadas temperaturas para lograr la densificación e interconexión de las partículas. Se realiza mediante el uso de un gas inerte para la transmisión de la presión. Se debe impedir que dicho gas penetre en el cuerpo del cerámico; por ello se encapsula la pieza, normalmente, en un elemento de vidrio, dándonos otro problema que es la eliminación de los gases producidos por la descomposición del aglutinante. Para ello se introduce una sustancia dentro del encapsulado

que los elimine o bien se somete a la preforma a un proceso previo de eliminación del aglutinante mediante la aplicación de vacío.

Las desventajas que presenta este sistema son :

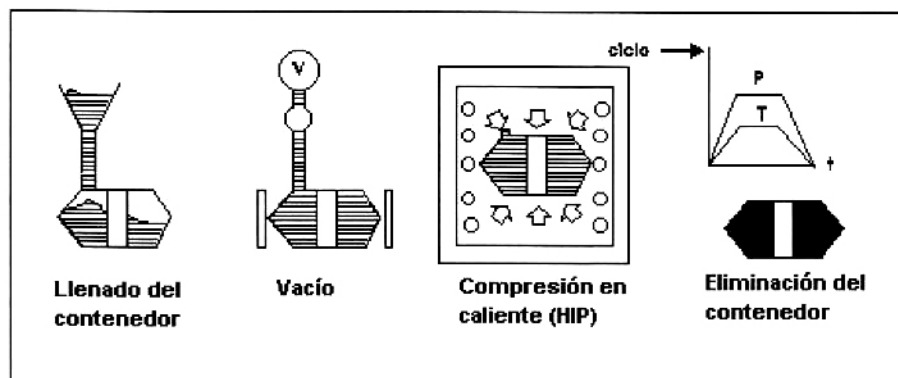
- Coste elevado de la instalación necesaria.
- Baja cadencia de producción.
- Necesidad de un mecanizado posterior para eliminar la capa de encapsulado.

El proceso a seguir sería:

1. Precompactación del polvo cerámico.
2. Aplicación del encapsulado.
3. Evacuación de los gases de descomposición del aglutinante.
4. Sellado de la cápsula.
5. Presurización y calentamiento de la cámara.
6. Despresurización y enfriamiento.
7. Eliminación de los restos del encapsulado.

El HIP es una técnica avanzada en la que se procede a una sinterización bajo presión, con la aplicación de una presión uniforme a una elevada temperatura. Una alta presión isostática (entre 100 y 350 MPa) es aplicada al polvo o compacto, mientras que las temperaturas alcanzan valores de hasta los 3000°C (cámaras de grafito) para producir la unión entre partículas<sup>19</sup>. La presión se aplica vía gas inerte (nitrógeno o argón) en una vasija de presión y el compacto está sometido a igual presión en todos sus puntos. Existen una serie de resistencias que calientan el recipiente (figura nº6). Bajo estas condiciones el gas argón tiene la viscosidad del agua y el transporte de calor se realiza a través de la convección y la radiación.

Las tres variables: temperatura, presión y tiempo, son parámetros ajustables que pueden ser optimizados para un material dado. Las unidades modernas de HIP permiten programar el ciclo de operación y el control de las variables. La mayor ventaja del HIP comparado con la sinterización sin presión es que la cantidad de aditivos puede reducirse al mínimo. En la sinterización convencional, los aditivos oscilan entre 5 y 15% del peso del cerámico.



El periodo de operación del ciclo HIP es largo y costoso, oscila de una a ocho horas, con una escasa capacidad de producción y solo se empleará para materiales avanzados, en los que los costes de producción sean mínimos en

Figura nº 19 Proceso HIP, con indicación de las variaciones de presión (P) y temperatura (T) frente al tiempo<sup>28</sup>.

comparación con el producto final. También encarece el proceso el empleo de cápsulas metálicas, donde se encierran los polvos. Existen distintos tipos de HIP en función de las temperaturas alcanzadas, como el WIP ("Warm Isostatic Pressing") con temperaturas hasta los 300°C<sup>29</sup>.

Hoy en día se intenta abaratar el sistema acortando la duración de los ciclos, así como utilizar presinterizados que no necesitan ser encapsulados. Mediante esta tecnología se han podido obtener piezas a partir de polvos no compactables por otros métodos. La precisión dimensional no es buena, pero las pérdidas por mecanizado son menores que las producidas por otros métodos. Se aplica para multitud de cerámicos, entre otros el Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>24,32</sup>, para CMC's de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> reforzado con ytria<sup>33</sup>, SiC, B<sub>4</sub>C<sup>26</sup>, ytria<sup>34</sup>, ferritas<sup>35</sup>, etc.

### 5.3. CERACON, ROC. VARIANTES DEL HIP (PRENSADO PSEUDOISOSTÁTICO).

Son procesos pseudoisostáticos con ahorro de tiempo y más económicos, pero disminuyendo la eficacia respecto al anterior. Han permitido la obtención de nuevos materiales, sobre todo en los casos en los que los fenómenos de segregación durante la solidificación permitían pocos avances.

En el proceso Ceracon<sup>34</sup> (figura nº 7a) las preformas se introducen en un medio cerámico granular con calentamiento exterior que transfiere la presión a la preforma. El ROC (Rapid Omnidireccional Compaction)<sup>35</sup> (figura nº 7b) es similar al anterior, pero empleando como fluido una matriz polimérica, que con el calor se comporta como un fluido. No requiere altas temperaturas, tiene un excelente control dimensional y las propiedades mecánicas que se obtienen son similares al HIP. El tamaño de la prensa es una de las limitaciones, además del coste del proceso y la inversión requerida que implican la fabricación a gran escala.

### 5.4. SINTERFORJADO (POWDER FORGING, SINTER-FORGING)<sup>36</sup>.

Este proceso es la forja de las preformas presinterizadas o sinterizadas hasta llevarlas a la forma final aumentando la densificación. La forja de estas preformas obtenidas por los sistemas convencionales, bien directamente, desde el horno de sinterizado, o calentándolas tras un período

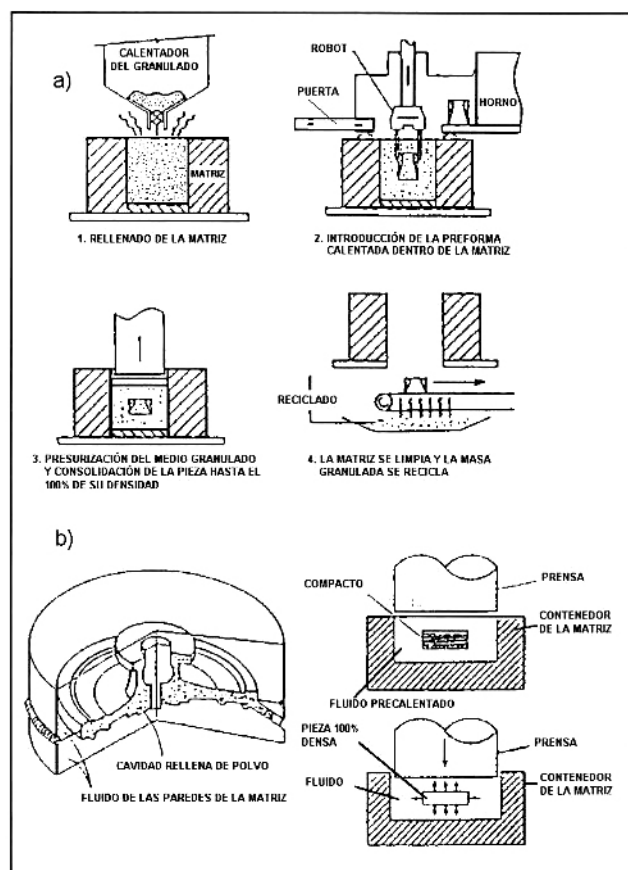


Figura nº 20. a) Proceso Ceracon<sup>30</sup>, b) Proceso R.O.C.<sup>31</sup>

de almacenaje. Esta tecnología, frente a la forja convencional, presenta las siguientes ventajas: las operaciones son menos costosas con ahorro de materias primas, se consigue un mejor acabado superficial e isotropía de propiedades. Normalmente se aplica en la industria del automóvil, en transmisiones, motores, y diferenciales.

Procesos como el sinterforjado pueden incrementar las propiedades finales de los materiales compuestos como en el caso de la alúmina estabilizada con zircona (ZTA)<sup>37,38</sup>, pero en estos sistemas durante la sinterización pueden aparecer fases líquidas (vítreas) no deseadas, debido a las impurezas lo que puede provocar cambios en las propiedades que se quieren obtener<sup>39</sup>. Es un método corriente a la hora de texturar o imprimir una serie de propiedades, eléctricas o magnéticas, en una dirección determinada<sup>40</sup>.

### 5.5. EXTRUSIÓN EN CALIENTE<sup>12</sup>.

El proceso es similar a la técnica de extrusión convencional. La diferencia entre ambos procesos estriba en la forma de alimentación de la máquina de extrusión, de esta forma se puede extruir el polvo sin compactar o bien el polvo compactado y presinterizado (figura nº8). También se extruyen simultáneamente el contenedor (acero extrasuave) con el polvo en el interior. Las presiones industriales a las que se someten a los polvos cerámicos (generalmente arcillas) oscilan entre 4 y 15 MPa. Los polvos cerámicos se extruyen junto con ligantes orgánicos que posteriormente se eliminan, las formas que se obtienen son simples. Variaciones en la contracción durante el secado y posibles deformaciones durante la manipulación pueden reducir la precisión dimensional<sup>55</sup>. Se utiliza para fabricar, tubos, ladrillos, plaquetas, discos etc. con sección constante<sup>16</sup>.

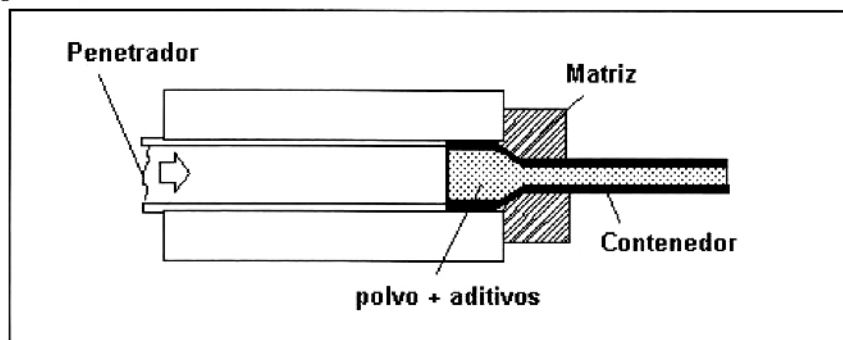


Figura nº 21 Proceso de extrusión de polvos con contenedor<sup>12</sup>.

### 5.6. INFILTRACIÓN DE PASTAS ("SLURRY INFILTRATION")<sup>16</sup>.

Una variante del prensado en caliente es la denominada infiltración de pastas, que es una técnica importante para conseguir un continuo de vidrio reforzado con fibra y compuestos de matriz vitrocerámica. Este proceso consta de dos partes: la primera de ellas es la incorporación de fase reforzante dentro de la matriz no consolidada y la segunda es la consolidación mediante prensado en caliente. Primero la fibra (preforma) se impregna con el material de la matriz, que está en estado pastoso debido a que está en solución acuoso o de alcohol con ligantes orgánicos, que se eliminan por calentamiento posterior. Finalmente el material se consolida mediante prensado en caliente. La figura nº9 esquematiza el proceso.

Este proceso posee el inconveniente de no poder obtener formas complejas, pero en cambio las temperaturas alcanzadas son mucho menores que para las matrices cerámicas cristalinas. Los parámetros de operación del prensado en caliente debe ser controlados, intervalo de temperatura, minimización del tiempo del proceso, utilización de una presión baja. Las condiciones de trabajo (presión y temperatura), deben ser las adecuadas para evitar el daño superficial de las fibras, puesto que deben ser tratadas con sumo cuidado y así evitar su rotura.

Las fibras también pueden sufrir daños por reacción indebida con la matriz a temperaturas demasiado elevadas. El control de la proporción relativa entre matriz y refuerzo, composición de las pastas vítreas, recubrimientos de los polvos, tamaño, distribución de partículas, cantidad de ligante, tienen importancia en las características del producto final. Hay que eliminar el ligante en su totalidad para evitar la porosidad y además el

tamaño de partícula de la matriz debe ser lo menor posible. En general se consigue una excelente distribución de fibras o refuerzos, con baja porosidad, y alta resistencia. La mayor desventaja es tener que emplear materiales con bajos puntos de fusión para la matriz.

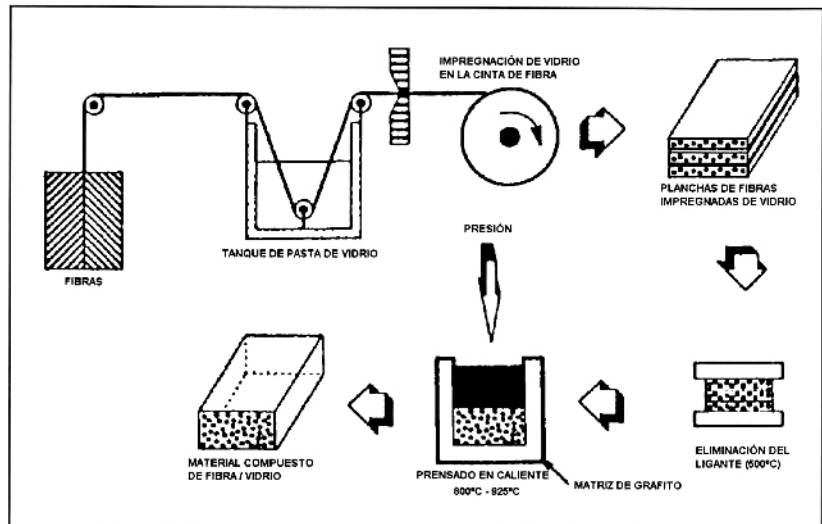


Figura nº 22 Esquema típico de la infiltración de pastas, para la fabricación de un CMC's vitrocerámico<sup>16</sup>.

## 5.7. MOLDEO EN BARBOTINA O "SLIP CASTING".

Este proceso se utiliza habitualmente para los polvos cerámicos y en menor medida para los metálicos. Consiste en que una suspensión con el polvo cerámico o metálico (que puede llevar otros aditivos como defloculantes, ligantes, etc., que mantengan el polvo en suspensión) rellena un molde quedando parte de la suspensión adherida al molde. Se extrae entonces el resto de la suspensión, se precalienta, se desmoldea y se sinteriza<sup>14</sup>. Los requisitos que debe cumplir el líquido son: una viscosidad apropiada, estabilidad química y fluidez adecuadas. El proceso no posee una alta productividad puesto que la suspensión debe permanecer un tiempo muy grande en el molde<sup>7</sup>. Se aplica tanto a cerámicas tradicionales<sup>15</sup> como a estructurales<sup>41</sup>. El esquema del proceso queda reflejado en la figura nº10. Es un proceso económico de producir formas complejas y con múltiples aplicaciones. Consiste una suspensión coloidal de polvos cerámicos en un líquido no miscible, generalmente agua, que es bombeada o vertida en el interior de un molde permeable. La succión capilar del molde hace que el líquido abandone la suspensión densificándola y haciendo que las partículas se depositen en las paredes del molde. Existen múltiples variantes de este proceso, como son:

- \* Moldeo simple sobre un molde de una pieza
- \* Moldeo simple sobre moldes de múltiples piezas
- \* Drain-casting. Es el más común de los procesos de moldeo y presentan las siguientes etapas fundamentales:

1. Preparación de la mezcla estable mediante polvo cerámico y un fluido.
2. Colocación de la mezcla (Barbotina) en un molde poroso que permita la absorción de una parte del fluido. El tiempo es un factor es fundamental.
3. Escurrido del sobrante de barbotina.
4. Secado del material dentro del molde.
5. Calentado y extracción del molde.

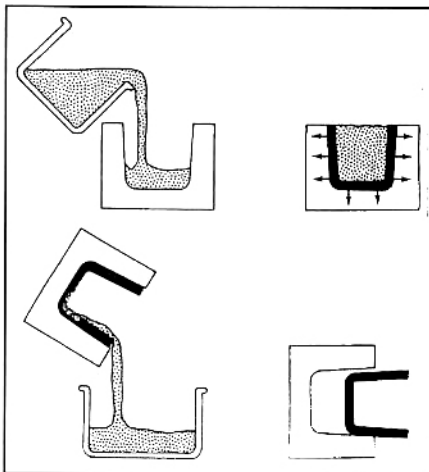


Figura n° 23 Esquema general del drain-casting

\***Moldeo sólido.** El proceso es idéntico al drain-casting pero el molde se llena de cerámica sólida al completo.

\***Moldeo en vacío.** En este caso, se aplica vacío por la parte exterior del molde consiguiendo una mayor velocidad en la operación, ya sea aplicando drain-casting o moldeo sólido.

\***Moldeo centrífugo.** Es un proceso recientemente desarrollado, en el cual se hace girar el molde para producir fuerzas que incrementen la consolidación de la pasta cerámica.

\***Molde con molde soluble.** Se utiliza para obtener formas muy complejas, en las cuales, ante la imposibilidad de sacar la pieza del molde, este se hace de un material soluble para disolverlo después. En el proceso de slip-casting hay una serie de puntos que

podríamos considerar como críticos:

- Constancia de las propiedades.
- Viscosidad.
- Capacidad de adoptar la forma del molde.
- Eliminación de las burbujas de aire.
- Velocidad de moldeo.
- Contracción de la pieza.
- Capacidad de separación entre pieza y molde.
- Resistencia de la pieza.

### 5.8. COMBINACIÓN DE PRENSADO EN CALIENTE Y REACCIÓN QUÍMICA.

Es un proceso híbrido de la prensado en caliente y la sinterización reactiva para realizar CMC's o MMC's. Se caracteriza por la reacción entre sí de uno o más componentes para dar un tercero. En general se presentan problemas de heterogeneidad y se requiere frecuentemente un tratamiento de postprensado posterior. Un ejemplo serían los CMC's de matriz de nitruro de silicio desarrollados por la NASA. A partir de compactos de sílice con un ligante polimérico y un disolvente orgánico para que adquiriera consistencia, se

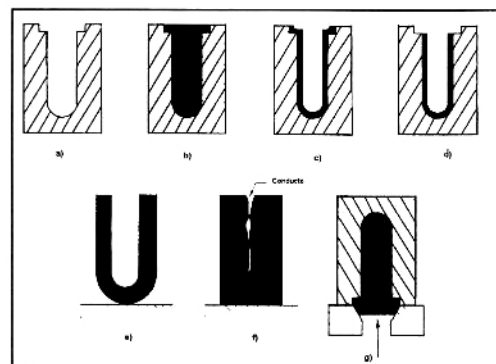


Figura n° 24 Procedimiento general para el Slip casting<sup>7</sup>.

consiguen laminados de un cierto grosor, por otro lado se realizan planchas de fibras de SiC. Se alternan en secuencia, se elimina el ligante y por último se realiza un prensado en caliente en una matriz de molibdeno y en atmósfera de nitrógeno o vacío. En estas condiciones se convierte en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mediante reacción con la atmósfera entre  $1100^\circ\text{C}$  y  $1400^\circ\text{C}$ . Este compuesto alcanza hasta un 30% de porosidad<sup>16</sup>.

Mediante prensado en caliente también se realizan compuestos reforzados con "whiskers". Las fibras continuas dan como resultado un material anisotrópico, así que se puede utilizar el prensado en caliente con fibras cortas o con "whiskers". Se mezclan con una pasta de material cerámico que se seca y posteriormente se realiza el prensado en caliente o un HIP. La aglomeración de los "whiskers" es un problema (ajustar el pH, utilizar dispersantes), los "whiskers" tienen que tener un cierto tamaño porque si no se produce un aumento en la viscosidad de la pasta. Como ejemplos:  $\text{SiC}_w/\text{Al}_2\text{O}_3$  a temperaturas de  $1500-1900^\circ\text{C}$ , con presiones de 20-40 MPa. Se usa combinación de procesamiento en seco y prensado en caliente para conseguir  $\text{SiC}_w/\text{Si}_3\text{N}_4$ , a temperaturas de  $1600^\circ\text{C}$  y  $1750^\circ\text{C}$ <sup>16</sup>. A veces se utiliza la combinación de prensado en caliente y aditivos, para conseguir una sinterización reactiva bajo presión: los aditivos suelen ser metales de transición como el Ni<sup>26</sup>. También se utiliza con éxito para materiales resistentes al desgaste de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>42</sup>.

### 5.9. MECANIZADO EN VERDE Y SINTERIZACIÓN.

Este procedimiento se utiliza cuando las piezas que se quieren conseguir poseen formas muy complicadas, imposibles de ser obtenidas por los métodos anteriores (figura nº11). Requieren maquinaria de alta precisión, luego en algunas ocasiones se encarece el proceso. El mecanizado en verde difiere del de las piezas ya sinterizadas en que no es necesario una elevada dureza en las herramientas que se utilizan, sin embargo está limitado en las posibles formas obtenidas, que depende generalmente de la porosidad y resistencia en verde de la pieza, que tenderá a fracturarse si no supera los 2 MPa<sup>7</sup>. La resistencia en verde depende de la interacción del ligante con el polvo cerámico, y los posibles defectos finales de la pieza dependerán de la distribución y la eliminación del ligante, así como del tamaño de las partículas de polvo.

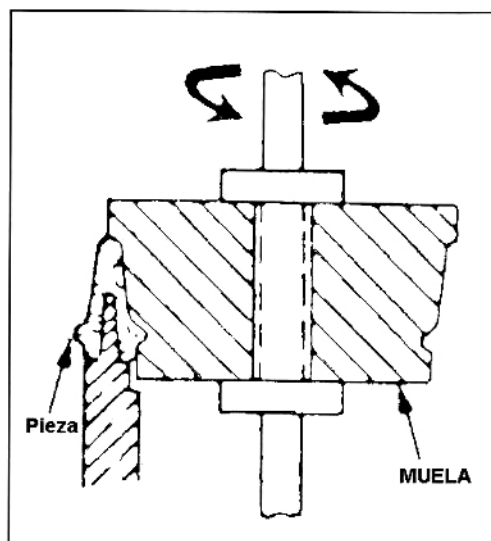


Figura nº 25. Perfil del mecanizado en verde.

Así como en el moldeo por inyección se pueden producir altas contracciones durante la sinterización que deben ser controladas. La elección del ligante tiene una especial importancia, tiene que proveer a la pieza de una resistencia suficiente. Se han realizado estudios recientes sobre la posibilidad de utilizar un ligante poliacrílico<sup>43</sup> con polvo de SiC y con polvo de alúmina, pastas que posteriormente se compactan y se dejan secar antes de mecanizar.

Consiste en el mecanizado del material antes de la densificación final, lo cual obliga a controlar muy cuidadosamente los parámetros del mecanizado para evitar someter a esfuerzos excesivos al material frágil. Los procesos de mecanizado en verde son normales después de la compactación isostática y cuando, mediante los diferentes procesos, no hemos conseguido la forma final necesitada, normalmente por limitaciones del proceso de fabricación.

El objetivo es conseguir componentes antes del densificado con la forma más próxima posible a la de la pieza final. Esto nos da varias ventajas:

- Aumenta la efectividad del proceso al ser unas diez veces más rápido y unas veinte veces más barato el mecanizado antes que después del densificado. Con aplicación de tecnologías CAM (Computer Assisted Manufactured) se van a conseguir aún mayores beneficios.
- Mayor capacidad del proceso al permitir obtener formas de piezas que con otros métodos serían imposibles.
- Realización del control de calidad del producto al permitir comprobar si la pieza está bien y corregir sus deficiencias o eliminarlas sin tener que llegar al final del proceso.

## **6. TÉCNICAS NO CONVENCIONALES**

Las técnicas que se incluyen en este apartado son: sinterización en microondas, infiltración, oxidación directa, reacción química in-situ, sol-gel, pirólisis de polímeros, síntesis de autopropagación a elevada temperatura (SHS). Estas técnicas sirven para multitud de materiales compuesto de matriz cerámicas, vitrocerámica, fibras, "whiskers", partículas, etc.

### **6.1. SINTERIZACIÓN EN MICROONDAS.**

En la sinterización convencional, el calor se aporta de forma externa, en el caso de la sinterización por microondas el calor se genera internamente. El microondas genera campos electromagnéticos en un rango de frecuencias de 0.3 a 300 GHz coherentes y polarizadas. Materiales cerámicos como el  $Al_2O_3$ , MgO y  $SiO_2$  y vidrios absorben microondas por encima de una cierta temperatura crítica<sup>44</sup>. Grandes secciones pueden ser calentadas uniformemente y sin apenas gradiente de temperaturas. Los procesos por microondas pueden ser más económicos que los de sinterización y calentamiento convencionales, y debido a que el calentamiento con microondas es 50 veces más rápido, ello deriva en un aumento en la productividad. Es un proceso con poco gasto energético. El calentamiento es más rápido y produce un cerámico con unas características más finas y grano más uniforme que el resto de los procesos cerámicos<sup>16</sup>. Esta técnica también se aplica para obtener clinker, debido a su ahorro energético y la alta calidad conseguida para los crudos obtenidos<sup>44</sup>.

### **6.2. INFILTRACIÓN.**

La infiltración consiste en rellenar la porosidad interconectada de una pieza con otro material con un punto de fusión inferior (o en forma gaseosa) al de la pieza original. Este proceso se realiza en dos etapas: en una primera etapa se obtiene un presinterizado compacto, rígido, mediante la sinterización convencional en estado sólido, de forma que se consigue un

esqueleto sólido; en una segunda etapa se añade un segundo material líquido o que funde a la temperatura de sinterización y rellena los huecos interconectados del compacto, se requiere una porosidad interconectada (10%)<sup>17</sup>.

La infiltración de una preforma, la técnica es muy similar a la infiltración por polímeros líquidos o metales líquidos pero las temperaturas utilizadas son mayores. Un apropiado control, de la fluidez de la matriz del líquido (efecto de capilaridad), es la llave de la técnica. Esto aporta una alta densidad, y que no existan apenas poros en la matriz. Puede utilizarse cualquier tipo de geometría<sup>45</sup>.

El proceso a alta temperatura puede conducir a reacciones entre el refuerzo y la matriz que podrían inhibir el llenado total. Las diferentes expansión térmica que pueden tener refuerzo y matriz, el gran intervalo de temperatura entre la de infiltración y la temperatura ambiente, y es difícil conseguir un compuesto libre de grietas. Las viscosidades de los cerámicos son generalmente altas, pero cuando se procede a la infiltración se hace difícil. La mojabilidad del refuerzo con la matriz fundida tiene que ser alta. Una preforma realizada de refuerzo, sea "whisker", partícula, etc. y con porosidad interconectada puede ser llenada por capilaridad. La aplicación de presión o vacío puede ayudar al proceso.

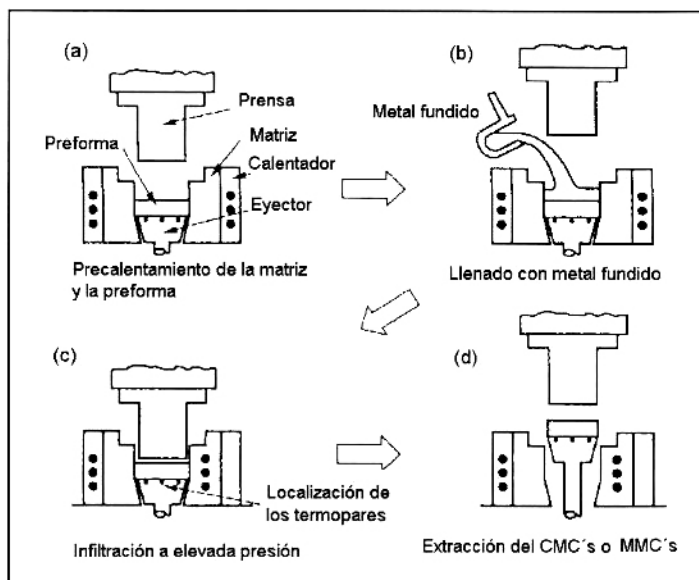


Figura nº 26. Esquema resumen del squeeze casting<sup>46</sup>.

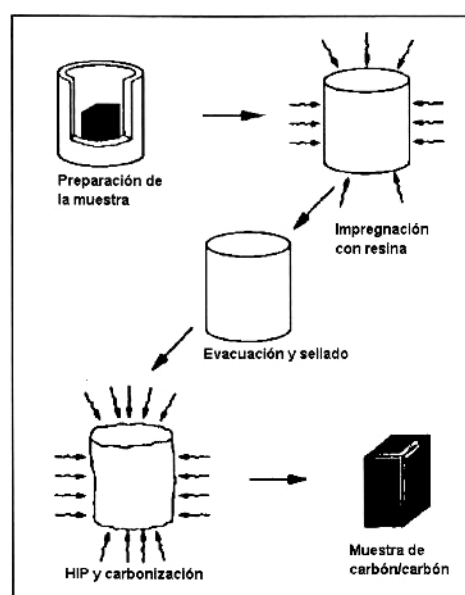


Figura nº 27. Procesado y consolidación de CMC's carbono/carbono<sup>16</sup>

La infiltración de intermetálicos en preformas fibrosas, por ejemplo fibra de alúmina como refuerzo en una matriz de intermetálicos (TiAl, Ni<sub>3</sub>Al y Fe<sub>3</sub>Al) preparadas mediante pressure casting, o squeeze casting (figura nº13), donde la matriz fundida es presionada por un gas inerte a entrar dentro de la preforma, similar a la infiltración del aluminio<sup>46</sup>. Una versión especial de la infiltración es la impregnación a alta presión de carbono (HIPIC) y se aplica para las obtención de materiales compuestos carbono/carbono (figura nº12), resistentes a elevadas temperaturas (>2000°C) pero incompatibles con el oxígeno<sup>47</sup>. Otra versión de la infiltración es la pultrusión de fibras continuas a través de vidrio fundido, se realiza para SiC/vidrio<sup>16</sup>.

Los distintos tipos de infiltración poseen como ventajas: la matriz se forma en un único paso, y se obtienen productos homogéneos. Las desventajas son: Las altas

temperaturas de fusión de los cerámicos hacen que se produzcan reacciones entre la matriz y el refuerzo, los cerámicos tienen mayores viscosidades que los metales y su infiltración se dificulta. La matriz puede fracturar durante la solidificación por diferencia entre contracciones entre la matriz y el refuerzo. Esto se elimina eligiendo componentes con parecidos coeficientes de expansión térmica.

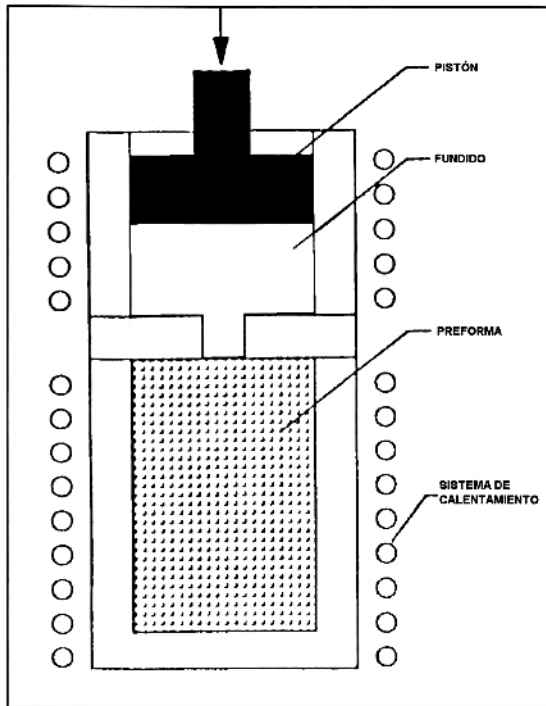


Figura nº 28. Proceso de infiltración<sup>16</sup>.

La electrodeposición de un metal (Ni) a temperatura ambiente<sup>48</sup> sobre compactos de alúmina se puede considerar como una de las últimas técnicas de infiltración, también la electrodeposición química de soluciones acuosas de  $Al_2O_3$  y  $ZrO_2$  sobre substratos de SiC<sup>49</sup>, con sinterización posterior.

La infiltración (figura nº14) también se utiliza para obtener MMC's de matriz cobre reforzados con fibra de grafito, en los cuales la fibra se haya recubierta con carburo de molibdeno, lo que produce una buena interacción entre matriz y refuerzo y buena estabilidad dimensional frente a los mismos obtenidos por procesos de squeeze casting, HIP o prensado en caliente<sup>50</sup>. También para conseguir MMC's a partir de preformas de fibra de alúmina (Saffil) infiltradas con MgLi<sup>51</sup>, alúmina/ Al -Mg<sup>52</sup>

Las dificultades que se presentan, son: la contaminación superficial que dificulta el mojado, si el líquido formado es muy agresivo puede erosionar la preforma, la penetración por ángulos diedros próximos a cero puede ocasionar hinchamientos, si no se calcula bien la cantidad de líquido se pueden tener fenómenos de exudación y de porosidad residual, además de posibles reacciones no deseadas que durante la infiltración inhiban el proceso de sinterización<sup>52</sup>. Cantidades de fase líquida menores que el 1% son suficientes para recubrir los granos sólidos, pero la viscosidad debe ser baja para evitar la exudación<sup>7</sup>, pero generalmente se obtienen valores mayores del 5%<sup>30</sup>. Las principales ventajas serían: buen control dimensional y la posible eliminación de la porosidad interconectada.

### 6.3. OXIDACIÓN DIRECTA (PROCESO LANXIDE DIMOX)

Otra versión de los procesos de infiltración es el proceso DIMOX<sup>TM</sup> (figura nº15), o de oxidación directa<sup>16</sup>, que consiste en tener una preforma, en el caso de un material compuesto,

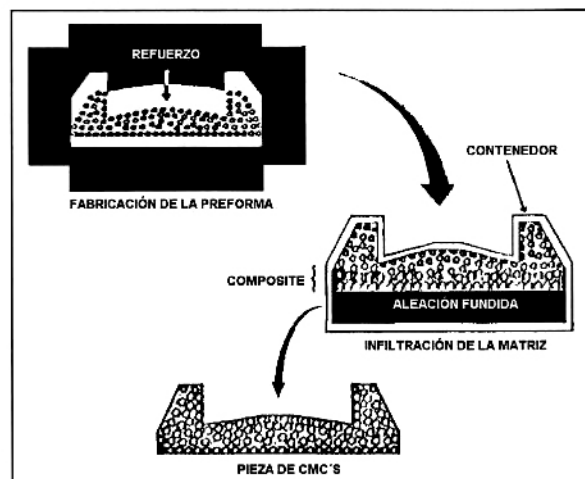


Figura nº 29. Proceso DIMOX<sup>16</sup>.

puede ser un compacto en verde cerámico, o un compuesto fibroso en preforma. Mediante este método el metal infiltrado está sujeto a la oxidación directa, los productos de reacción se forman sobre la superficie del metal fundido, el metal es sustituido por producto de oxidación en la interfase mientras avanza, creando una zona intermedia que puede aumentar la coherencia entre ambas fases, por ejemplo el aluminio se oxida a alúmina (Al-Si / mullita<sup>53</sup>), si se quiere conseguir AlN se tendría que realizar en atmósfera de nitrógeno.

El producto final de este proceso es un compacto en tres dimensiones, con una red conectada de material cerámico además de un 5 a 30% de material sin reaccionar. La cerámica se sitúa en la interfase entre matriz y refuerzo. Ejemplo compuesto de SiC<sub>f</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrB<sub>2</sub><sub>pl</sub>/ZrC (reacción de Zr con B<sub>4</sub>C). La presencia de metal residual puede aumentar la tenacidad a fractura del compuesto. Se consiguen materiales como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-(Al-Si) a partir de preformas de SiC<sup>54</sup>.

Es necesario el control apropiado de la cinética de reacción. Es un proceso de bajo coste y se pueden conseguir formas complejas. Es fácil obtener compuestos reforzados con fibras. Las desventajas del proceso son su dificultad para controlar la reacción, existe siempre una cantidad de metal residual que es difícil de eliminar. Otra dificultad es conseguir formas grandes y complicadas.

#### 6.4. TÉCNICAS DE REACCIÓN QUÍMICA IN-SITU.

Las técnicas de reacción química in situ para producir CMC's son extensión de las que realizan para conseguir cerámicos monolíticos. Algunas de las técnicas son CVD deposición química de vapor, CVI impregnación química de vapor, PVD deposición física de vapor y diferentes tipos de técnicas de sinterización reactiva (reaction bonding).

##### 6.4.1. Deposición química de vapores (CVD) e impregnación química (CVI).

La deposición química de vapores es otra técnica que puede ser utilizada para realizar cerámicos. Se utiliza en algunas ocasiones para realizar depósitos o capas finas sobre dispositivos electrónicos<sup>55</sup>, siendo su mayor problema la adhesión de las mismas. El CVD de cerámicos es un proceso libre de aditivos pero con la desventaja que es muy lento y no pueden ser realizadas piezas de formas complejas. La diferencia entre la PVD y la CVD consiste en que mientras en la primera se produce una evaporación y deposición del compuesto (generalmente por bombardeo), en la segunda se parten de precursores que mediante reacción química producen el compuesto que se quiere depositar<sup>55</sup>. En algunas ocasiones se emplea el CVD para conseguir los polvos que posteriormente se consolidarán mediante presión y temperatura<sup>56,57</sup>. Es una técnica utilizada para conseguir MMC's de mullita reforzada con "whiskers" de SiC<sup>58</sup>. Se han realizado estudios comparativos sobre recubrimiento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (por CVD) y TiAlN (por PVD) en herramientas de corte, siendo más efectivo el primero de ellos<sup>59</sup>.

Cuando la CVD se utiliza para impregnar grandes cantidades de material matriz en preformas fibrosas, se denomina impregnación o CVI. Estas técnicas está llegando a ser bastante importantes desde el punto de vista comercial. Materiales cerámicos como SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y HfC

son realizados mediante este método. Las preformas suelen ser hilos, tramados o formas en tres dimensiones. Simplemente mediante el CVI se deposita un reactante gaseoso sobre una preforma que sirve como sustrato. El proceso típico requiere un reactor de temperatura controlada, con entrada y salida de los gases reactantes<sup>16</sup>. Existen dos variantes: la isotérmica y con gradiente de temperaturas (figura 16). Este proceso es muy lento y presenta la difusión de las especies en el sustrato, pero se produce una reducción de tensiones.

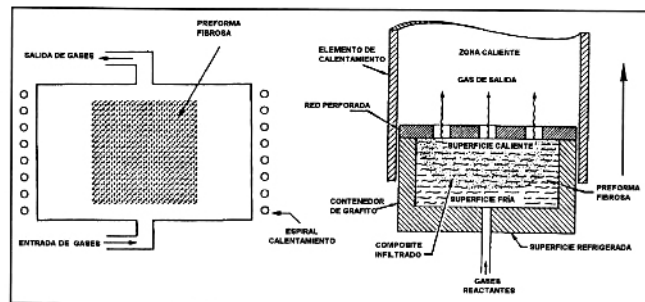


Figura n° 30. a) Proceso Isotérmico, b) Proceso con horno móvil<sup>16</sup>.

Una de las desventajas del proceso isotérmico es que los poros tienden a cerrarse e impiden la penetración, necesiéndose múltiples ciclos de impregnación, de ahí la lentitud del proceso. La otra variante, con un gradiente de temperaturas y presiones, evita este problema y se eliminan los ciclos múltiples, donde los gases reaccionan en la zona caliente mientras que pasan a través de la zona de menor temperatura sin reaccionar. La zona de reacción varía debido al movimiento del reactor. La porosidad sigue siendo alta y la densidad final de la pieza está en torno al 93-94%. Las ventajas de este proceso se resumen en: unas buenas propiedades mecánicas a elevada temperatura, se pueden conseguir gran número de formas complejas y una considerable flexibilidad en fibras y matrices<sup>16</sup>.

Una variedad de matrices cerámicas como óxidos, vidrios, cerámicos e intermetálicos pueden ser sintetizados mediante este método. Comúnmente, el proceso envuelve una descomposición isotérmica del compuesto químico en fase vapor para conseguir el cerámico deseado. Las temperaturas para conseguir un compuesto de matriz cerámica son inferiores a las que se necesitan en otros métodos (950-1000°C), puesto que se introducen gases que dan este producto sólido. Parte de las reacciones ocurren sobre el soporte sólido. En este proceso se deben tener en cuenta los siguientes factores: descripción de los frentes de reacción y las preformas, flujo y difusión a través de los poros, análisis de la interfase, la variación de las propiedades de transporte con el tiempo. La deposición ocurre en las paredes de los poros, la transferencia ocurre por difusión. La densificación de la matriz se produce del interior hacia el exterior lo que evita que se formen poros en el interior<sup>16</sup>.

#### 6.4.2. Recubrimientos con materiales cerámicos.

Las técnicas anteriores proceden de serie de técnicas consistentes básicamente en depositar recubrimientos cerámicos no porosos sobre un sustrato.

#### Deposición química de vapor.

Estas técnicas se usan para producir cerámicos avanzados como herramientas de altas prestaciones, compuestos reforzados de fibra, células solares de alta eficacia y sistemas superficiales de protección contra oxidación para alta temperatura. En este proceso, el material

cerámico sólido se deposita sobre un sustrato con la superficie caliente como consecuencia del resultado de una reacción en la fase gaseosa. La reacción de deposición puede ser de varios tipos principalmente de reducción, descomposición térmica o de desplazamiento. Los reactores donde se producen CVD (Chemical Vapor Deposition) pueden ser de pared caliente o de pared fría.

En los primeros, todas las paredes de la cámara están calientes, incluido el sustrato a cubrir; como consecuencia de ello se produce la deposición en toda las superficies dando como resultado muchos problemas de mantenimiento y baja eficacia. Por el contrario, en los de pared fría, solamente el sustrato está caliente, bien por inducción, radiación o resistencia. Este tipo de reactores es más complejo y requiere un mayor grado de control para realizar la deposición. Las ventajas inherentes al CVD frente a otras técnicas de recubrimiento son las siguientes :

- Gran velocidad de deposición, solamente superada por el spray por plasma.
- Distribución uniforme a lo largo de todo el contorno del sustrato.
- Necesidades de temperatura inferiores a las utilizadas en otros métodos.

Para optimar las propiedades mecánicas del material es necesario un control de la microestructura con lo que podemos tener tres tipos de sustratos:

\* **Sustrato equiaxial.** Es la microestructura mas deseada mecánicamente y presenta una distribución de granos muy finos. Se obtiene con una elevada concentración de gas y se potencia con la presencia de impurezas que catalizan la renucleación.

\* **Sustrato epitaxial.**

\* **Sustrato columnar.**

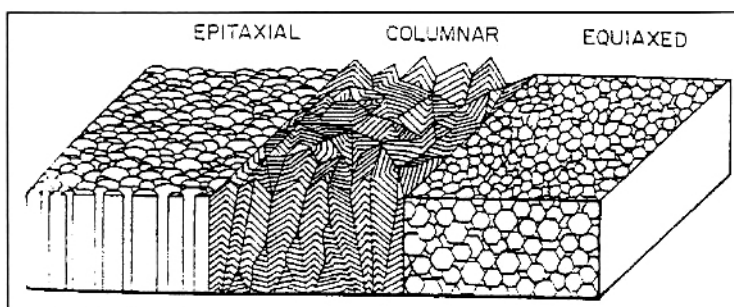


Figura nº 31. Diferentes tipos de microestructuras en los CVD.

Las desventajas del CVD son:

- La temperatura requerida para la deposición, frecuentemente, excede la máxima temperatura de uso del sustrato metálico.
- Necesidad de utilización de elementos corrosivos, inflamables o tóxicos durante el proceso químico.
- Costes relativamente altos de los precursores.
- Equipo necesario para el procesamiento muy alto.

**Deposición química asistida por plasma.** En esta técnica los reactivos son introducidos dentro de sistemas de alta energía por radiofrecuencias o microondas descomponiéndose y depositando, formando una lámina delgada.

La deposición por plasma produce recubrimientos muy eficaces a baja temperatura del sustrato. Se aplica principalmente en recubrimientos de elementos semiconductores y en la manufactura de células fotoeléctricas de alta eficacia

**Deposición física de vapor.**

Es un proceso en el cual se crea el vapor mediante evaporación o por sublimación metálica por bombardeo iónico; posteriormente es conducido hacia el sustrato donde forma una película sólida al depositarse. Hay diferentes sistemas de PVD (Physical Vapor Deposition) debido a los diferentes métodos de generar el vapor.

**6.4.3. Consolidación reactiva o reacción química (Reaction bonding - RB)**

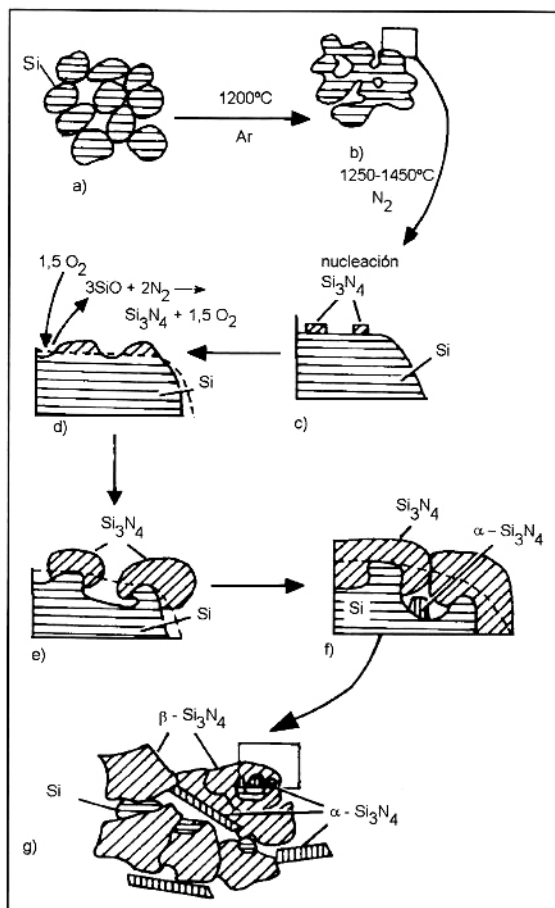


Figura nº 32 Esquema de reacciones durante la obtención del Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mediante sinterización reactiva<sup>30</sup>.

El término sinterización reactiva se usa cada vez menos, algunos investigadores lo utilizan para denominar a los procesos que no envuelven prensado en caliente. Otros autores restringen el término para aquellos procesos en los que existe reacción química entre los componentes para producir el producto deseado. La consolidación reactiva o sinterización en fase líquida reactiva es otra forma de describir este tipo de procesos. Se pueden obtener compuestos basados en el carburo de silicio, como el SiC<sub>w</sub>/Si. Otra de las versiones de la reacción exotérmica entre polvos elementales se puede encontrar en el campo de los intermetálicos<sup>16</sup>.

El cerámico deseado se obtiene mediante una reacción química. Generalmente un compacto reacciona con un líquido o gas, para conseguir el cerámico deseado. Se consigue la formación de AB a partir de la reacción entre los compuestos A y B. Se caracteriza por la gran liberación de calor debida a la reacción entre los constituyentes, ya que normalmente es exotérmica. En esta técnica, se producen fenómenos de transporte de masa entre el sólido y el vapor o a la fase líquida. Los reactantes se combinan para producir el material cerámico mediante una reacción, un ejemplo es el Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> o

RBSN (figura nº17) que se consigue por éste método, a partir de compactos de Si en atmósfera de nitrógeno a temperaturas superiores a 1420°C<sup>24</sup>, aunque presentan impurezas. Una de las mayores ventajas de la consolidación reactiva es el pequeño cambio dimensional o contracción observada durante la reacción o sinterización comparada con el 10-20% en otros procesos. Por el contrario se obtienen una gran cantidad de poros difíciles de eliminar (10-

15%) lo que da como resultado una baja resistencia y además puede existir un remanente de compuestos sin reaccionar<sup>16</sup>. La sinterización en fase líquida reactiva se produce normalmente con un cambio dimensional más elevado<sup>45</sup>.

El proceso de sinterización reactiva es similar a la utilizada para los cerámicos monolíticos y también se utiliza para realizar materiales compuestos de matriz cerámica. Otras ventajas son las que siguen: pueden usarse gran cantidad de "whiskers" o fibras, es multidireccional pero la fibra continua también se puede usar, alcanzándose menores temperaturas que las de sinterización, en la mayoría de los casos. Es muy importante conseguir un perfecto control de la composición y la temperatura y el resultado final es un compuesto generalmente estequiométrico.

Es uno de los pocos métodos capaces de producir componentes de gran tamaño. Una amplia variedad de materiales cerámicos son sinterizados bajo condiciones de reacción. Una gran parte de las cerámicas técnicas se obtienen mediante este proceso, por ejemplo SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>60</sup> y CMC's como ZrB<sub>2</sub>/ZrC<sup>61</sup>, TiB<sub>2</sub>/mullita<sup>62</sup>, B<sub>4</sub>C/TiB<sub>2</sub><sup>63</sup>, etc. Otra técnica sería la sinter-carbonización para la obtención de carburos (mezcla de óxidos con carbono a temperaturas próximas 2000°C), con posterior conformado y sinterización en fase líquida (2000°C) por la acción de aditivos<sup>26</sup>.

#### **6.4.4. Sol-gel y pirólisis de polímeros.**

El sol-gel y la pirólisis de polímeros son técnicas utilizadas en la realización de materiales cerámicos convencionales, también pueden ser utilizadas para conseguir materiales compuestos de matriz cerámica, utilizando los huecos dejados por una preforma inicial.

El proceso de fusión puede producir cerámicos con una alta densidad próxima a la teórica, pero las temperaturas son muy altas y a veces la viscosidad a las temperaturas de procesado es demasiado alta para permitir la homogeneización. A veces, las altas temperaturas pueden provocar la eliminación de alguno de los componentes. Por el contrario la vía química permite un grado de homogeneidad a escala molecular y una alta pureza en los vidrios y los cerámicos que se consiguen<sup>16</sup>.

El sol-gel es una técnica que aparece por primera vez en 1846, Jacques Ebelman y la química del proceso fue especificada en 1920<sup>64</sup>. Es la formación de un vidrio o un cerámico mediante polimerización química de los componentes en estado líquido (sol) a baja temperatura, seguido de reacciones químicas como la hidrólisis o la condensación a temperaturas mucho menores que la fusión directa. El tamaño de las partículas en un sol generalmente varía entre 1 y 100nm, luego presenta las características de un fluido. También puede ser obtenida mediante la mezcla de un precursor-metal (metal alcóxido), un disolvente (alcohol), un catalizador (ácido) y agua. La hidrólisis y reacciones de policondensación hacen que la viscosidad del sol se incremente hasta el estado de gel. El gel (precursor) es lo mismo que un sólido húmedo, un gel es una suspensión en la cual el líquido es tan viscoso que se comporta más o menos como un sólido. La figura nº18 ilustra la influencia de los factores más importantes de esta técnica.



Figura nº 33 Resumen de los factores más importantes en la técnica de sol-gel<sup>64</sup>.

La técnica consta de los siguientes pasos: una solución conteniendo un compuesto de tipo metálico, alcóxido de metal, acetato o haluro que reacciona para forma un sol. El sol se convierte en un gel por hidrólisis, el cual se calienta para conseguir el producto final deseado, un vidrio, un vitrocerámico o un cerámico. El gel húmedo consiste en una red de

partículas, alcohol y agua, y durante su secado se produce una gran cantidad de contracción, eliminando residuos como agua y productos orgánicos. La conversión de gel a cerámico se realiza a temperaturas mucho menores que en los procesos de fusión o convencionales de polvos. La figura nº19 ilustra el esquema típico de este tipo de proceso. La mayoría de las ventajas que posee esta técnica para la realización para un cerámico convencional son las mismas que para CMC's: bajas temperaturas, gran homogeneidad en las composiciones y potencial para producir materiales compuestos multifásicos de una única matriz.

Es una técnica muy versátil en las formas que se obtienen: polvos, láminas o fibras. Los productos más comunes son: la obtención de geles base sílice para la obtención de SiC y el Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>65</sup> e hidrólisis, policondensación de alcóxidos metálicos para conseguir óxidos metálicos (cerámicos o vidrios), óxidos mixtos como la mullita<sup>66,67,68,69,70</sup>, ternarios como la mullita/MgO-PSZ<sup>71</sup>, cordierita<sup>72</sup>, vidrios<sup>73</sup> y algunas fases del clinker, como el C<sub>3</sub>S, se obtienen mediante sol-gel con una disminución importante en las temperaturas (1250°C)<sup>74</sup>.

Las desventajas del sol-gel para la obtención de CMC's es su gran cantidad de contracción y baja producción comparadas con las técnicas de infiltración de pastas. Las red de fibras posee de una gran superficie para el gel y consecuentemente la contracción durante el secado produce una gran cantidad de grietas en la matriz. Lo normal es repetir las impregnaciones para que se produzca una matriz densa.

La impregnación de preformas fibrosas y el bobinado de filamentos son dos importantes técnicas. En el bobinado de filamentos, la fibras van pasando a través de un tanque conteniendo el sol y una vez impregnadas se le da la forma adecuada, es necesario secar y calcinar después de cada impregnación. La técnica de sol-gel también puede emplearse combinada con el

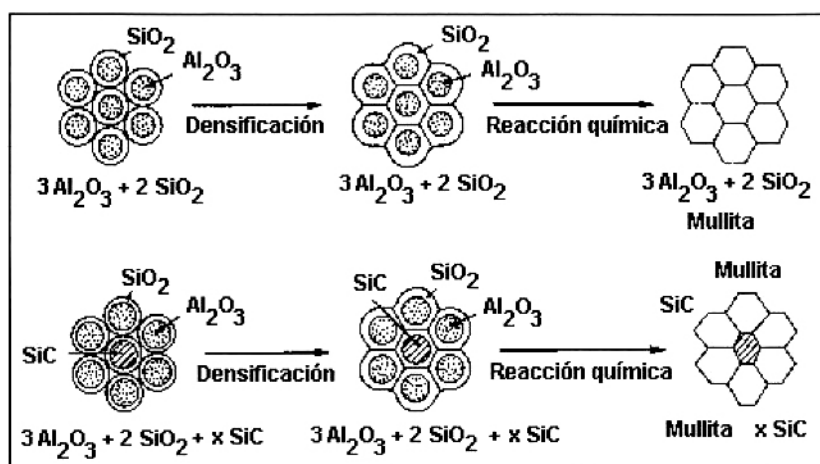


Figura nº 34 Reacciones químicas durante la sinterización posterior al sol-gel<sup>64</sup>.

método de infiltración de pastas. Una ventaja es que la consolidación se puede hacer a bajas temperaturas, pero el recubrimiento es poroso y no uniforme<sup>30</sup>.

Los cerámicos covalentes, por ejemplo, pueden ser producidos mediante pirólisis de precursores de polímeros a temperaturas por debajo de 1400°C. Además los precursores poliméricos pueden emplearse para obtener las matrices cerámicas en un material compuesto como por ejemplo SiC/TiC a partir de un polímero base silicio conformado junto con titanio<sup>30</sup>. Para seleccionar la matriz es necesario que posea una baja contracción, buenas propiedades mecánicas, fácil fabricación y alta resistencia. Como resumen, el sol-gel y la ruta de polímeros para la realización de CMC's tienen las siguientes ventajas: muy buen control de la composición de la matriz, es relativamente fácil infiltrar las preformas de fibras, las temperaturas son relativamente bajas para la densificación y las desventajas podrían ser: baja producción y alta contracción durante la sinterización, resultando a veces la fractura de la matriz, siendo necesarios muchos ciclos de infiltración y densificación<sup>30</sup>.

#### **6.4.5. Síntesis de autopropagación a elevada temperatura (SHS).**

Esta técnica se usa para realizar gran cantidad de materiales refractarios. Un clásico ejemplo de SHS es la reacción de la termita. El SHS envuelve síntesis de compuestos sin aporte externo de energía, por reacción exotérmica<sup>55</sup>, y pueden ser utilizadas para sintetizar compuestos cerámicos que no se obtienen por otros métodos. Un ejemplo sería la reacción exotérmica entre Al finamente dividido y óxido férrico mediante ignición. Las temperaturas son del orden de 2500°C<sup>16</sup>.

La mayor desventaja es que los productos son muy porosos (30 a 50%), debido a la mezcla original de los reactantes y por el gran cambio en volumen que resulta de la transformación de los reactantes en los productos. La absorción de gases por las altas temperaturas generadas durante el proceso también puede aumentar la porosidad. La aplicación de alta presión durante la combustión o inmediatamente después, cuando la temperatura es todavía alta, conduce a la densificación. El prensado en caliente, el laminado y las ondas de choque se suelen emplear para aplicar la presión. Esta síntesis puede preceder a la compactación por explosivos. Por ejemplo mediante mezcla de Ti y carbón negro, y mediante compactación en frío y por ignición del compacto en una cavidad refrigerada, la onda de combustión que atraviesa el compacto produce TiC. Las ventajas del SHS son: simplicidad, un bajo coste en el equipo<sup>55</sup>, buen control de la composición química, diferentes tamaños y formas que pueden ser obtenidos y la alta temperatura de combustión (4000°C).

Muchos cerámicos como los boruros, carburos y nitruros, siliciuros y silicuros así como compuesto como el SiC<sub>w</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pueden ser sintetizados por SHS. El proceso da como resultado un compacto frágil, que posteriormente es molido y consolidado generalmente por HIP. Otro proceso de similares características es el XD<sup>TM16</sup>, donde la reacción exotérmica sirve para producir aleaciones multifásicas, a las que después se les aplica prensado en caliente a 1450°C para conseguir la densificación total. Refuerzos en forma de partículas, "whiskers" y plaquetas pueden ser adicionados a la aleación principal para conseguir un material compuesto. Un buen ejemplo son partículas de TiB<sub>2</sub> (1µm), distribuidas en una matriz de intermetálico como TiAl, TiAl + Ti<sub>3</sub>Al, NiAl

Como resumen se podría decir que aunque existen gran cantidad de métodos para el conformado y la consolidación de los polvos cerámicos, pero la gran mayoría de ellos se podrían considerar como modificaciones o mejoras. Una gran cantidad de los materiales cerámicos y/o CMC's mencionados o no, podrían ser procesados por distintos métodos, como de hecho así es; pero lo innegable es que todo depende si el proceso es viable económicamente. La tabla nº1 refleja a modo de ejemplo algunos de los distintos procesos utilizados para los CMC's más comunes.

Tabla nº1. Distintos ejemplos de procesamiento y consolidación de CMC's<sup>16</sup>.

Proceso	Ejemplos
Infiltración de pastas y prensado en caliente	SiC/vitrocerámico Carbón/vitrocerámico C/vidrio Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /vidrio Mullita/vidrio
Procesado de polvos y prensado en caliente, procesado del fundido Método DIMOX	SiC/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiC/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiC/SiC
Sol-gel (infiltración y sinterización/ prensado en caliente)	C/vidrio Mullita/mullita
CVI (infiltración de una preforma)	SiC/SiC C/SiC
Conversión de polímeros (infiltración y pirólisis)	C/C C/SiC

## 7. MECANIZADO FINAL

Normalmente será necesario el mecanizado de algunas superficies para satisfacer las tolerancias dimensionales, dar un acabado superficial mejorado y eliminar las rebabas. El mecanizado representa una porción significativa del coste de fabricación, y por tanto deberá ser minimizado y realizado del modo más eficiente posible. Los materiales cerámicos son difíciles y caros de mecanizar debido a su naturaleza frágil y elevada dureza, por lo que deberá realizarse cuidadosamente para evitar la fractura frágil del componente. Por este motivo nos podemos utilizar las herramientas de corte para metales ya que no serán suficientemente duras o causarán su fractura por una elevada concentración de esfuerzos. El material cerámico sobrante podrá ser eliminado mediante acción mecánica (Mounted Abrasive Machining, Free Abrasive Machining y Mecanizado por Impacto Abrasivo), mediante acción térmica (Photoetching, Mecanizado por Descarga Eléctrica, Mecanizado por Láser y Mecanizado por Ultrasonidos) y mediante acción química.

### 7.1. MECANIZADO POR ACCIÓN MECÁNICA.

**Mounted Abrasive Machining.** Las herramientas abrasivas montadas consisten en pequeñas y duras partículas pegadas o inmersas en una matriz más suave. Pueden realizarse estas

herramientas en una amplia variedad de composición y configuraciones. Se las conoce comúnmente como muelas.

**Free Abrasive Machining.** Consiste al el uso de abrasivos sueltos, normalmente para lograr al acabado final de la superficie y con un tamaño de partícula muy pequeño.

**Mecanizado por impacto abrasivo.** Las partículas de abrasivo inmersas en una corriente fluida son lanzadas contra la superficie a mecanizar.

## 7.2. MECANIZADO POR ACCIÓN TÉRMICA

**Photoetching.** Consiste en situar una máscara delante del compuesto mientras se le somete a una radiación de luz ultravioleta. Las zonas no protegidas por la máscara serán una reacción química que dará lugar a elementos, que al ser sometidos a calor, producirán su cristalización. El material cristalizado es fácilmente eliminable.

**Mecanizado por descarga eléctrica (Electroerosión).** Se emplean múltiples descargas eléctricas, dentro de un medio dieléctrico, para provocar la erosión del material.

**Mecanizado por láser.** Consiste en eliminar el material sobrante mediante la acción producida por descargas de un rayo láser sobre la superficie de la pieza.

**Mecanizado por ultrasonidos.** En este sistema la energía eléctrica se convierte en vibraciones de baja amplitud que son transmitidas hacia un fluido con abrasivo en suspensión. La pieza queda mecanizada por la interacción de dicho abrasivo con la superficie de la pieza.

## 7.3. MECANIZADO POR REACCIÓN QUÍMICA

El mecanizado químico se usa normalmente para lograr un acabado mejorado, mayor resistencia y un menor coeficiente de rozamiento.

## 8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- 1 Bochinni, G.F.: "Friction effect in compaction of powders". *Workshop on Advanced Sintered Materials. Fundación Gómez Pardo - E.T.S.I. Minas. Madrid. 1994.*
- 2 Sanchez, P.J. et al.: "Caracterización y propiedades cerámicas de una pizarra aluminica que contiene pirofillita". *Boletin de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, vol.33, n°4, pp.199 - 205. 1994.*
- 3 Kapuri, N., Rai, K.N. y Upadhyaya, G.S.: "Sintering of mullite-based composites containing ZrO<sub>2</sub>". *Journal of Materials Science, vol.31, n°6, pp.1481-1487.1996.*
- 4 Abe, O. et al.: "Characterisation of CIP formed powder compacts". *Sintering'87, vol.1, pp.273-278. Ed. Elsevier Applied Science. 1987.*
- 5 Tengzelius, J. y Pettersson, O.: "Design and manufacturing possibilities with dry-bag cold isostatic pressing". *CIPS Information, p.85.1985.*

- 
- 6 Reed, J.S.: "Principles of ceramics processing". *Segunda edición, pp.442-444. Eds. John Wiley & Sons. 1995.*
  - 7 Quintus Isostatic Pressing Technology Handbook. *Ed. Asea Metallurgy. 1984.*
  - 8 Price, P.E. y Kohler, S.P.: "CIP of Metal Powders". *Metals Handbook, vol.7, pp.444-445.1984.*
  - 9 Cambronero, L.E.G. et al.: "Optimisation of the sintering process of raw material wastes". *AMPT'97. Ed. M. Andritschky, vol.1, pp. 167-171.1994.*
  - 10 Hommel, R.O. y Marvin, C.G.: "Silica - the next environmental hazard?". *American Ceramic Society Bulletin, vol.71, n°12, pp.1805.1992.*
  - 11 Torralba et al.: "Mechanical behaviour and reliability of sintered portland clinker reinforced with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiC". *Interceram, vol.45, n°5, pp.315 - 318.1996.*
  - 12 Lenel, F.V.: "Powder Metallurgy. Principles and applications". *Metal Powder Industries Federation, N.J., p.33.1980.*
  - 13 Freim, J. Mckittrick, J. y Nellis, W.J.: "Densification of dynamically shock compacted Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> powders synthesized through rapid solidification". *Metallurgical and Materials Transactions A - Physical Metallurgy and Materials Science, vol.26, n° 10, pp.2503 -2509. 1995.*
  - 14 Hirschorn, J.S.: "Introduction to Powder Metallurgy". *American Powder Metallurgy Institute. 1969.*
  - 15 Almeida, N.H. et al.: "Characteristic of microstructure and mechanical properties of conventional ceramic obtained by conventional process: effect of white and red clays contents". *AMPT'97. Ed. M. Andritschky, vol.1, pp.197-201.1994.*
  - 16 Chawla, K.K.: "Ceramic Matrix Composites". *Ed. Chapman & Hall.1993.*
  - 17 German, R.M.: "Powder Injection Moulding". *Metal Powder Industries Federation. 1990.*
  - 18 Dowson, A.G.: "Powder Metallurgy: the process and its products". *British Powder Metal Federation, pp.1-29, Ed. Adam Hilger, 1990.*
  - 19 Torralba, J.M.: "Obtención de materiales cerámicos estructurales". *Jornadas Técnicas sobre Materiales Estructurales para la Defensa. 1995.*
  - 20 Odriozola, A., Ochoa, Y y Gutierrez, M.: "Moldeo por Inyección de cerámicas". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, vol.33, pp.267-271.1994.*
  - 21 Slusarck, B. et al.: "Injection moulding dielectromagnets". *AMPT'97. Ed. M. Andritschky, vol.2, pp. 946-948.1994.*
  - 22 Goetzel, C.G.: "Hot Pressing". *Metal Handbook, vol.7, p.501.1984.*
  - 23 Matthews, F.L. y Rawlings,R.D.: "Composite materials: Engineering and Science", pp. 121-122. *Eds. Chapman & Hall. 1994.*
  - 24 Hampshire, H.: "Nitride Ceramics", *en Materials Science and Technology. Eds. R.W.Cahn et al. VCH. 1994.*
  - 25 Carborundum Corporation/ Boron nitride Division.: "Boron Nitride materials". *Industrial Heating, vol.64, n°4, pp.65.1997.*
-

- 26 Telle, R.: "Boride and Carbide Ceramics", en *Materials Science and Technology*, vol.11. Eds. R.W.Cahn et al. VCH. 1994.
- 27 Price, P.E. y Kohler, S.P.: "Hot isostatic pressing of metal powders". *Metals Handbook*, vol.7, p.419.1984.
- 28 Ruiz-Prieto, J.M., Torralba, J.M. y Cambronero, L.E.G.: "Apuntes sobre materiales cerámicos estructurales". *Master sobre Materiales Avanzados para la Ingeniería*. Universidad Politécnica de Madrid. 1991.
- 29 Asari, A. et al.: "Recent process in CIP and HIP systems". *Sintering'87*, vol.2, pp.761-766. Ed. Elsevier Applied Science. 1987.
- 30 Ferguson, B.L. y Smith, O.D.: "Ceracon Process". *Metal Handbook*, vol.7, p.537.1984.
- 31 Keito, C.A.: "Rapid Omnidirectional compaction". *Metal Handbook*, vol.7, pp. 537-542.1984.
- 32 Lee, W. E y Rainford, W.M.: "Ceramics Microstructures: property control by processing". Eds. Chapman & Hall. Primera Edición. 1994.
- 33 Yeheskel, O. et al.: "Hot isostatic pressing of silicon nitride with yttria additions". *Journal of Materials Science*. Vol.19, pp.745-752.1984.
- 34 Besson, J.L. et al.: "Compressive creep of a fine-grained polycrystalline yttria". *Journal of the American Ceramic Society*, vol.79, n°3. 1996.
- 35 Uchino, K.: "Ferroelectric Ceramics" en *Materials Science and Technology*, vol.11, Eds. R.W.Cahn et al. VCH. 1994.
- 36 Lee, P.W. y Kuhn, H.A.: "Powder Metallurgy Forging". *Metals Handbook*, vol.7, p.410.1984.
- 37 He, Y.T, et al.: "Sinter Forging of zirconia-toughened alumina". *Journal of Materials Science*, vol.29, n°24, pp.6505-6512. 1994.
- 38 He, Y.T, et al.: "Improvement of mechanical properties of zirconia-toughened alumina by sinter-forging". *Journal of Materials Science*, vol.29. pp.5868-5874. 1994.
- 39 Cawley, J.D. y Lee, W.E.: "Oxide Ceramics" en *Materials Science and Technology*, vol.11. Eds. R.W.Cahn et al. VCH. 1994.
- 40 Clarke, D.R.: "Oxide superconductors". en *Materials Science and Technology*, vol.11. Eds. R.W.Cahn et al. VCH. 1994.
- 41 Groat, E.A. y Mroz, T.J.: "Aqueous slip casting of stabilised AlN powders". *American Ceramic Society Bulletin*, vol73, n°11, pp.75-78. 1994.
- 42 Ray, A.K. et al.: "Impact fatigue and indentación fracture toughness studies on an alumina-based wear- resistant ceramic". *Interceram*, vol.46, n°3, pp.184-187.1997.
- 43 Kevin, X.L. y McAnany, W.J.: "Acrylic binder for green machining". *American Ceramic Society Bulletin*, vol.74,n°5, pp.61-64.1995.
- 44 Fang, Y., Roy, D.M. y Roy, R.: "Microwave clinkering of ordinary and coloured portland cements". *Cement and Concrete Research*, vol.26, n°1, pp.41-48.1996.
- 45 German, R.M.: "Liquid phase sintering". Ed. Plenum Press. 1985
- 46 Ray, S.P. y Yun, D.I.: "Squeeze-Cast Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al Ceramic-Metal composites". *Ceramic Bulletin*, pp. 195-197, vol.70, n°2. 1991.

- 
- 47 Ruiz-Prieto, J.M.: "Nuevos materiales: Presente y futuro". *Jornadas Técnicas sobre Materiales Estructurales Avanzados para la Defensa*. 1995.
- 48 Hirata, Y., Hyoda, H. y Hatano, H.: "Infiltration of nickel into porous alumina by electrodeposition". *Materials Letters*, vol.21, pp.155 - 159. 1994.
- 49 Chaim, R. et al.: "Electrochemical ZrO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings on SiC substrates". *Journal of Materials Science*, vol.29, n°23, pp.6241-6248. 1994.
- 50 Riddlebaugh, S.: "Copper/graphite composites made faster and cheaper". *Advanced Materials & Processes*, vol.151, n°8, pp.7. 1997.
- 51 Kudela et al.: "Phase transformations of delta Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Saffil) fibres during their interaction with molten MgLi alloys". *Journal of Materials Science*, vol.31, pp.1595-1602. 1996.
- 52 Jonas, T.R., Cornie, J.A. y Russell, K.C.: "Infiltration and wetting of alumina particulate preforms by aluminum and aluminum magnesium alloys". *Metallurgical and Materials Transactions A - Physical Metallurgy and Materials Science*, vol.26, n°6, pp.1491-1497.1995.
- 53 Gao, Y., Jia, J., Loehman, R.E. y Ewsuk, K.G.: "Transmission electron microscopy study of Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites fabricated by reactive metal infiltration". *Journal of Materials Research*, vol.10, pp.1216 -1225. 1995.
- 54 Jayaram, V et al.: "Microstructure control and wear of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-(Al,Si) composites made by melt oxidation". *Journal of the American Ceramic Society*. vol.79, n°3, pp.770-772.1996.
- 55 Chediak, J.A.: "Ceramic Engineers in the 21st Century". *The American Ceramic Society Bulletin*, pp. 52-55, vol.75, n°1. 1996.
- 56 Itatani, K. et al. "Some properties of mullite powders prepared by chemical vapour deposition.1. Preparation of mullite powder". *Journal of Material Science*, vol.30, n°5, pp.1158-1165.1995.
- 57 Itatani, K. et al. "Some properties of mullite powders prepared by chemical vapour deposition.2. Sinterability". *Journal of Material Science*, vol.30, n°5, pp.1196-1202.1995.
- 58 Somiya, S. y Hirata, Y.: "Mullite powder technology and applications in Japan". *Ceramic Bulletin*, vol.70, n°10, 1624-1632.1991.
- 59 Weiner, M.: "CVD aluminum oxide protects better than TiAl nitride". *Advanced Materials & Processes*, vol.151, n°6, pp.13. 1997.
- 60 Boskovic,S. et al.:" Reaction sintering of silica-aluminum nitride mixture forming  $\beta$ -silicon nitride solid solution". *Sintering - New Developments*, pp.374-380. Ed. M.M.Ristic. Elsevier Scientific.1979.
- 61 Johnson, W.B. et al.: "Preparation and processing of platelet reinforced ceramics by the directed reaction of zirconium with boron carbide". *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, vol.9. 1989.
- 62 Ho, C.T.: "In situ reacted TiB<sub>2</sub> - reinforced mullite". *Journal of Materials Science*, vol.30, pp.1338 - 1342. 1995.
- 63 Kim, D.K. y Kim, C.H.: "Pressureless sintering and microstructural development of B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> composites". *Advanced Ceramic Materials*, vol.3, pp. 52-55. 1988.
- 64 Schneider,H, Okada,K y Pask, J.A.: "Mullite and mullite ceramics". Eds. John Wiley & Sons. 1994.
-

- 
- 65 Lencart, F. y Viera, J.M.: "Carbothermal reduction and nitridation of silica: nuclear planar growth controlled by silicon monoxide diffusion on reductor surface". *AMPT'97. Ed. M. Andritschky, vol.1, pp. 191-196.1994.*
- 66 Li, D.X. y Thomson, W.J.: "Kinetic mechanisms for mullite formation from sol-gel precursors". *Journal of Materials Research, vol, 5, n° 9, 1963-1969.1990.*
- 67 Okada, K. y Otsuka, N.: "Review of mullite synthesis routes in Japan". *Ceramic Bulletin, vol.70, n°10, 1633-1640.1991.*
- 68 Sales, M. y Alarcón, J. : "Evolución estructural de los geles de mullita". *Boletin de la Sociedad Española de Ceramica y Vidrio, vol.33, n°5, pp.273-278. 1994.*
- 69 Schneider, H. et al.: "Synthesis and structural characterisation of non-crystalline mullite precursors". *Journal of Non-crystalline solids, vol.178, pp.262-271.1994.*
- 70 Chakraborty, A.K.: "Role of hydrolysis water-alcohol mixture on mullitization of  $Al_2O_3SiO_2$  monophasic gels". *Journal of Materials Science, vol.29, n°23, pp.6131-6138. 1994.*
- 71 Lin, C.C., Zangvil, A. y Ruh, R.: "Phase and microstructure evolution in alcoxide derived mullite/MgO- partially stabilised zirconia". *Journal of the American Ceramic Society, vol.78, n°5, pp.1361-1371.1995.*
- 72 Sales, M. y Alarcón, J.: "Crystallisation of sol-gel derived glass ceramic powders in the CaO-MgO- $Al_2O_3SiO_2$  system.2. Cordierita". *Journal of Materials Science, vol.30, n°9, pp. 2341-2347.1995.*
- 73 Sales, M. y Alarcón, J.: "Glass ceramic materials in the CaO-MgO- $Al_2O_3SiO_2$  system obtained by sol-gel". *Third Euro-Ceramics, vol.3, pp. 1121-1126. Ed. Faenza Editrice Ibérica, S.L.1993.*
- 74 Wang, Y. y Thomson, W.J.: "Kinetic studies of tricalcium silicate formation from sol-gel precursors". *Journal of Materials Science, vol.31, n°5, pp.1319-1325. 1996.*