

TESIS DOCTORAL

Influencia de la molienda de alta energía en la cinética de sinterización por descarga eléctrica pulsada de cerámicos de ultra-altas temperaturas basados en ZrC

Beatriz Núñez González

Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de los Materiales

Conformidad de los Directores:

Fdo.: Ángel L. Ortiz

Fdo.: Fernando Guiberteau

Badajoz, 2013



GRUPO ESPECIALIZADO DE MATERIALES

UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA

Este trabajo se enmarca en el contexto de la línea de investigación *Fabricación y Procesado de Materiales Cerámicos Avanzados* desarrollada en el Grupo Especializado de Cerámicos de la Universidad de Extremadura.

A mi familia

Agradecimientos

Una vez finalizada esta Tesis Doctoral quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que, directa o indirectamente, han contribuido para que esto fuera posible.

En primer lugar quisiera mostrar mi gratitud a mis directores, D. Angel Luis Ortiz Seco y D. Fernando Guiberteau Cabanillas, por haber dirigido este trabajo y por toda la ayuda prestada en el desarrollo del mismo. Me gustaría hacer extensiva mi gratitud a los profesores D^a. Antonia Pajares Vicente y D. Pedro Miranda González, por su enorme amabilidad y simpatía.

También quiero mostrar mi agradecimiento al profesor Mats Nygren. Gracias a su gran experiencia y a sus consejos, siempre propuestos amablemente y con una sonrisa en la cara, el trabajo realizado durante mi estancia en la Universidad de Estocolmo fue mucho más fácil y agradable.

Gracias al trabajo realizado por todos los técnicos del Servicio de Análisis y Caracterización de Sólidos y Superficies del Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Extremadura. Sois una parte esencial de este trabajo y sin vosotros no hubiera sido posible.

A mis compañeros del Grupo Especializado de Materiales, especialmente a Víctor, Esther y Victorín. Vosotros sois algo más que compañeros, os habéis convertido en grandes amigos. No puedo imaginarme esta etapa de mi vida sin vosotros, sin vuestro apoyo, sin vuestros consejos y sobre todo sin vuestra alegría y buen humor. Muchísimas gracias a los tres. Carolina, no te pienses que me he olvidado de ti, pero es que son tantos los años que llevamos juntas que podrías estar casi en cualquier parte de estos agradecimientos. Contigo pasa lo contrario, somos amigas desde hace muchos años y ha sido en los últimos cuando te has convertido en compañera de laboratorio. Muchas gracias por tu amistad y por tu compañía durante todos estos años.

No puedo olvidarme de mis niñas, Azahara, Bea, Gloria y Gracy. Hace más de diez años ya que comenzamos nuestra etapa universitaria y tengo la suerte de seguir contando con vuestra amistad y con vuestro apoyo en todo momento. Muchísimas gracias por estar a mi lado y por demostrarme que siempre puedo contar con vosotras aunque pasen los días sin vernos. Ya queda menos para que todas terminemos esta difícil etapa de nuestras vidas y espero que cuando ese momento llegue nuestra amistad continúe como hasta ahora.

También tengo que mostrar mi gratitud a mis amigos de toda la vida, Rebe, Naty, Ali, Rebe N., Paco, Chencho, José Ignacio y Ángel, porque de una forma u otra vosotros también me habéis servido de apoyo durante todo este tiempo. Aunque estos últimos meses no nos hemos visto mucho, sé que estáis ahí y que puedo contar con vosotros en todo momento. Muchas gracias a todos.

Y las últimas líneas de estos agradecimientos, aunque no por ello son menos importantes, van dedicadas a las personas más importantes de mi vida. A Gonzalo, te cruzaste en mi camino nada más empezar esta etapa y me has acompañado durante todos estos años hasta llegar a su fin. Has estado a mi lado en los buenos momentos y también cuando más me flojeaban las fuerzas, tengo muy claro que sin ti esto no hubiera sido posible porque a tu lado todo parece mucho más fácil. Gracias por tu apoyo y por tus ánimos y gracias por hacerme sonreír cuando menos me apetece. Espero que sigamos juntos en las próximas etapas de nuestras vidas porque las mías no me las imagino sin ti. Te quiero. Y ya para finalizar tengo que agradecerle profundamente a mis padres y a mi hermano su cariño, confianza y apoyo incondicional, sois los que mejor me conocéis y los que mejor sabéis entenderme. Gracias a vosotros he logrado ser lo que soy y estar donde estoy. A los cuatro, MIL GRACIAS por formar parte de mi vida.

Resumen

Cabe esperar que el siglo XXI suponga una auténtica revolución en los vuelos espaciales, supersónicos y, en general, en el desarrollo de nuevos vehículos de propulsión. Para ello será necesario utilizar los denominados "cerámicos de ultra-altas temperaturas". Estos materiales tendrán que soportar temperaturas en el intervalo 1600-2400 °C en ambientes químicos muy hostiles y, además, mantener un elevado grado de integridad mecánica. La excelente combinación de propiedades químicas, mecánicas y térmicas que presenta el ZrC hace de este material uno de los candidatos más prometedores para uso a ultra-altas temperaturas. Si bien existen ya en la literatura algunos trabajos destinados a la fabricación y caracterización de las propiedades del ZrC puro o dopado, estos estudios son realmente escasos y carecen de una plataforma experimental común. La presente Tesis Doctoral pretende cubrir algunas de las carencias existentes en el conocimiento de los cerámicos de ZrC y además extraer directrices de procesado que sean útiles para la fabricación controlada de una nueva generación de materiales para uso en aplicaciones a ultra-altas temperaturas. Se trata de desarrollar a menores costes nuevos y mejores cerámicos avanzados basados en ZrC con una amplia variedad de microestructuras mediante el control adecuado del proceso de fabricación. El objetivo es por tanto llevar a cabo el estudio exhaustivo de los mecanismos de densificación de los cerámicos de ZrC con y sin adición de SiC. Para alcanzar dicho objetivo se han realizado experiencias sistemáticas de sinterización mediante descarga eléctrica pulsada modificando de manera controlada las características granulométricas de los polvos de ZrC, así como las proporciones relativas y las características granulométricas del SiC empleado como aditivo.

En primer lugar se ha llevado a cabo el estudio del efecto del tiempo de molienda mecánica de alta energía en la cinética de sinterización mediante descarga eléctrica pulsada de cerámicos de ZrC puro, es decir, sin la utilización de ningún tipo de aditivo. Los resultados de este estudio han indicado que el tamaño de cristalito del ZrC se refina de forma progresiva desde las condiciones granulométricas iniciales hasta alcanzar sólo unos pocos nanómetros a medida que aumenta el tiempo de molienda. Este refinamiento de tamaño de cristalito ha dado lugar a una importante mejora de la cinética de sinterización mediante descarga eléctrica pulsada. Dicha mejora es moderada cuando el refinamiento del tamaño de cristalito del ZrC alcanza el rango ultra-fino, mientras que es más acentuada con un refinamiento en el rango nanométrico.

En la segunda parte de este trabajo se ha investigado el efecto de la adición de diferentes proporciones de SiC (5, 17.5 y 30% en volumen) en la sinterización mediante descarga eléctrica pulsada de cerámicos de ZrC en función del grado de intensidad de la molienda mecánica de alta energía. Los resultados de este estudio han indicado que la cinética de sinterización mediante descarga eléctrica pulsada de las mezclas de polvos de ZrC-SiC mejora progresivamente al aumentar el tiempo de molienda debido al continuo refinamiento del tamaño de cristalito. Este estudio también ha revelado que la adición de SiC resulta beneficiosa para la cinética de

sinterización mediante descarga eléctrica pulsada del ZrC si los tiempos de molienda son lo suficientemente cortos como para refinar el tamaño de cristalito del SiC sólo hasta alcanzar la escala submicrométrica, aunque dicha mejora no se correlaciona con el contenido de SiC. Por el contrario, la adición de SiC resulta cada vez más perjudicial para aquellos tiempos de molienda que dan lugar al refinamiento de los cristales de SiC a escala nanométrica. Se ha propuesto que esta inesperada tendencia se debe por un lado a que el refinamiento de los cristales de ZrC es más lento en presencia de SiC y, por otro lado, al complejo papel que ejerce durante el proceso de sinterización las películas pasivantes de óxidos sobre las partículas de SiC durante el proceso de sinterización.

Abstract

The 21st century has ushered in a new, exciting era of hypersonic and supersonic flights, and in the development of the propulsion vehicles. A common aspect of these future systems is the need for new ultra-high temperature ceramics (UHTC), which must operate in air and be re-usable. The ceramics used in these applications will have to withstand temperatures in the interval 1600-2400 °C, while maintaining mechanical integrity. ZrC possesses a desirable combination of chemical, mechanical and thermal properties and these properties make it to be one most promising UHTC. Although there are already some studies in the literature focused on the fabrication and characterization of the properties of pure or doped ZrC, these studies are scarce and lack a common experimental platform. The present Ph.D. Thesis is aimed at trying to cover some the gaps in ZrC knowledge and also to deduce useful processing guidelines for the controlled fabrication of a new generation of ZrC materials for use in ultra-high temperature applications. In particular, the aim is to develop at lower cost novel and enhanced ZrC ceramics with a wide variety of different microstructures by means of the suitable control of the fabrication process. The specific objective is indeed the study of the mechanisms of densification in the ZrC ceramics without and with SiC addition. In order to reach this objective, systematic spark plasma sintering experiments have been carried out, modifying in a controlled form by high-energy ballmilling the characteristics of ZrC powders and also altering the content of SiC

Firstly the effect of the duration of high-energy ball-milling on the spark-plasma sintering kinetics of additive-free ZrC was investigated. It was found that the crystallite size of ZrC is refined progressively from the as-purchased condition down to a few nanometers with increasing high-energy ball-milling time, and that this crystallite size refinement progressively enhances the spark plasma sintering kinetics, reducing the characteristic temperatures of the sintering process. While this enhancement was found to be only moderate with the refinement to the ultra-fine range, it was highly marked with the refinement to the nanometer range.

In the second part of this work the effect of the SiC addition (5, 17.5, or 30 vol.%) on the spark-plasma sinterability of ZrC was investigated as a function or the degree of high-energy ball-milling intensity. It was found that the spark plasma sintering kinetics of the ZrC-SiC powder mixtures is enhanced progressively with increasing co-milling time, which is due to the progressive refinement of the crystallite sizes. It was found that the SiC addition is beneficial for the spark plasma sintering kinetics of ZrC if the co-milling time is short enough so as to refine the SiC crystallite size only to the submicrometre range, although the improvement does not correlate with the SiC content, but on the contrary it is increasingly detrimental for those co-milling times that promote SiC refinement to the nanoscale. This unexpected trend is due to slower ZrC crystallite size refinement in the presence of SiC and especially to the complex role played during spark plasma sintering by the passivating oxide films onto the SiC particles.

Índice general

Agradecimientos	XI
Resumen/Abstract	XV
Índice general	XXI
Índice de figuras	XXV
Índice de tablas	XXXV
 Introducción 1.1 Cerámicos de ultra-altas temperaturas 1.2 El carburo de circonio (ZrC) 1.3 Propósito 1.4 Referencias 	1 6 19 25 28
 2 Sinterización mediante descarga eléctrica pulsada 2.1 El proceso de sinterización 2.1.1 Sinterización en estado sólido 2.1.2 Mecanismos de transporte durante la 	33 36 38
2.1.2 Advectation as a sinterización as a sinteriza	41 42
densificación 2.1.3 Cinética de sinterización 2.1.4 Variables que afectan a la sinterización 2.1.5 Crecimiento de grano 2.2 Fundamentos de la sinterización mediante desca	43 44 48 49 arga
eléctrica pulsada 2.2.1 Inicios de la sinterización mediante corrier eléctrica	51 nte 53

	2.2.2 Configuración básica y principios de la sinterización mediante descarga eléctrica	
	nulsada	56
	223 Parámetros que afectan a la sinterización	
	mediante descarga eléctrica pulsada	60
	2231 Efecto de la corriente	61
	2.2.3.1 Effecto de la presión	61
	2233 Efecto de la velocidad de calentamiento	66
	2.3 Referencias	67
3	Molienda mecánica	73
	3.1 Introducción	76
	3.2 Proceso de molienda mecánica	77
	3.3 Tipos de molinos	84
	3.4 Factores que afectan a la molienda mecánica	91
	3.5 Referencias	97
4	Material y método experimental 4.1 Preparación de los polyos	101 104
4	Material y método experimental4.1 Preparación de los polvos4.2 Caracterización microestructural de los polvos	101 104 107
4	 Material y método experimental 4.1 Preparación de los polvos 4.2 Caracterización microestructural de los polvos 4.2.1 Dispersión láser 	101 104 107 108
4	 Material y método experimental 4.1 Preparación de los polvos 4.2 Caracterización microestructural de los polvos 4.2.1 Dispersión láser 4.2.2 Difractometría de ravos X 	101 104 107 108 110
4	 Material y método experimental 4.1 Preparación de los polvos 4.2 Caracterización microestructural de los polvos 4.2.1 Dispersión láser 4.2.2 Difractometría de rayos X 4.2.3 Picnometría de He 	101 104 107 108 110 113
4	 Material y método experimental 4.1 Preparación de los polvos 4.2 Caracterización microestructural de los polvos 4.2.1 Dispersión láser 4.2.2 Difractometría de rayos X 4.2.3 Picnometría de He 4.2.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X 	101 104 107 108 110 113 114
4	 Material y método experimental 4.1 Preparación de los polvos 4.2 Caracterización microestructural de los polvos 4.2.1 Dispersión láser	101 104 107 108 110 113 114 116
4	 Material y método experimental 4.1 Preparación de los polvos 4.2 Caracterización microestructural de los polvos 4.2.1 Dispersión láser	101 104 107 108 110 113 114 116 126
4	 Material y método experimental 4.1 Preparación de los polvos 4.2 Caracterización microestructural de los polvos 4.2.1 Dispersión láser	101 104 107 108 110 113 114 116 126
4	 Material y método experimental 4.1 Preparación de los polvos 4.2 Caracterización microestructural de los polvos 4.2.1 Dispersión láser	101 104 107 108 110 113 114 116 126 128
4	 Material y método experimental 4.1 Preparación de los polvos 4.2 Caracterización microestructural de los polvos 4.2.1 Dispersión láser	101 104 107 108 110 113 114 116 126 128 128
4	 Material y método experimental 4.1 Preparación de los polvos 4.2 Caracterización microestructural de los polvos	101 104 107 108 110 113 114 116 126 128 128 129
4	 Material y método experimental 4.1 Preparación de los polvos 4.2 Caracterización microestructural de los polvos 4.2.1 Dispersión láser	101 104 107 108 110 113 114 116 126 128 128 129 130
4	 Material y método experimental 4.1 Preparación de los polvos	101 104 107 108 110 113 114 116 126 128 128 128 129 130 132
4 5	 Material y método experimental 4.1 Preparación de los polvos	101 104 107 108 110 113 114 116 126 128 128 128 129 130 132 135
4 5	 Material y método experimental 4.1 Preparación de los polvos	101 104 107 108 110 113 114 116 126 128 128 129 130 132 135

eléctrica pulsada......138

5.2 Cinética de sinterización mediante descarga eléctrica pulsada de mezclas de polvos de ZrC-SiC sometidos	
a molienda de alta energía	159
5.3 Referencias	204
Conclusiones/Conclusions	209
Anexo I	221

Índice de figuras

1.1	Clasificación de los materiales cerámicos atendiendo a su composición y a sus aplicaciones5
1.2	Logros alcanzados en décadas anteriores y previsiones futuras en las investigaciones en las aeronáuticas y espacial
1.3	(a) Imagen de un transbordador espacial regresando a tierra y (b) onda de choque generada durante la etapa de re-entrada en la atmósfera9
1.4	Diseño del transbordador espacial X43A9
1.5	Esperanza de vida de los materiales usados actualmente en los motores de propulsión 10
1.6	Elementos de la tabla periódica que constituyen el grupo de materiales UHTC13
1.7	Micrografía obtenida mediante microscopía electrónica de barrido de la superficie de fractura del HfB ₂ sinterizado mediante SPS a 2200 °C 16
1.8	Micrografía obtenida mediante microscopía electrónica de barrido de la superficie pulida del $HfB_2+2.5\%Si3N_4$ (en peso) sinterizados mediante HP a 1800 °C17
1.9	Densidad relativa frente a la temperatura de sinterización de cerámicos basados en ZrC sinterizados mediante SPS

1.10	Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de las superficies pulidas (izquierda) y de las superficies de fractura (derecha) de las muestras de ZrC puro sinterizadas a 2100 °C a partir de polvos de ZrC molidos (MZ) y sin moler (ZrC)
1.11	Micrografía obtenida mediante microscopía electrónica de barrido de la superficie de fractura de la muestra de ZrC-SiC sinterizada mediante SPS a 1800 °C 25
2.1	Distintos tipos de sinterización
2.2	(a) Densificación seguida de crecimiento de grano y (b) aumento del tamaño de grano 38
2.3	Ángulo diedro de equilibrio entre el borde de grano y la interfase vapor/líquido 39
2.4	Evolución del tamaño de grano frente a la densidad40
2.5	Mecanismos atómicos básicos que pueden conducir a: (a) crecimiento de grano y cambio de la forma del poro y (b) densificación41
2.6	Esquema que ilustra cómo el movimiento del material desde el área entre las partículas hacia el poro conduce a contracción y densificación
2.7	Modelo de dos esferas para la etapa inicial de la sinterización
2.8	Variación del ángulo diedro debido a la relación entre $\gamma_{h\sigma} v \gamma_{sv}$ (Ecuación 1.1)47

2.9	Estabilidad de los poros en el estado final de la sinterización en función del número de granos con los que los poros contactan
2.10	Esquema del proceso de sinterización mediante: (a) prensado en caliente y (b) descarga eléctrica pulsada 52
2.11	Número de patentes ECAS desde 1900 hasta la primera mitad de 2008 54
2.12	Número de patentes ECAS publicadas desde 1900 a 2008 para (a) materiales funcionales y (b) materiales estructurales
2.13	Representación esquemática del equipo de sinterización mediante descarga eléctrica pulsada57
2.14	Esquema de la corriente fluyendo entre las partículas57
2.15	Transferencia de material durante el proceso de sinterización 59
2.16	Distribución de corriente en el equipo de SPS para (a) una muestra aislante de alúmina y (b) una muestra conductora de cobre
2.17	Patrón de pulsos 8:2 (on:off) en el sistema de SPS63
3.1	Etapas del proceso de molienda para un material dúctil78
3.2	Etapas del proceso de molienda para mezclas de partículas dúctiles
3.3	Etapas del proceso de molienda de partículas dúctil- frágil
3.4	Molino vibratorio

XXVII

3.5	Molino centrífugo	86
3.6	Movimiento de las bolas y los polvos en el interior de la vasija de un molino planetario	87
3.7	Molino planetario	88
3.8	Molino Atritor	39
3.9	Diferentes configuraciones del molino Atritor: (a) molino de eje horizontal y (b) molino de eje vertical	39
3.10	Molino de alta energía	91
4.1	(a) Recipiente de teflón empleado en la homogeneización y evaporación del etanol de las mezclas de polvos y (b) estufa calefactora empleada en el secado de las mezclas de polvos 1 0)5
4.2	Molino de agitación de alta energía utilizado en el refinamiento de los polvos cerámicos 1 0)6
4.3	Vasijas de molienda y bolas de WC utilizadas para la molienda de alta energía de los polvos cerámicos 1 0)6
4.4	Equipo de dispersión láser para el análisis del tamaño de las partículas de polvo 1 0)8
4.5	Difractómetro de rayos X empleado para la recogida experimental de los drifractogramas de rayos X de los polvos y muestras sinterizadas11	1
4.6	Estereopicnómetro utilizado para la determinación de la densidad de los polvos de ZrC11	13

4.7	Espectrofotómetro fotoelecrónico de rayos X para la determinación de la composición química de algunas composiciones de polvos seleccionadas 115
4.8	(a) Equipo de sinterización mediante descarga eléctrica pulsada utilizado en la fabricación de las muestras cerámicas y (b) detalle del interior de la cámara durante la sinterización 116
4.9	Representación esquemática de la colocación de cada uno de los elementos en la cámara del equipo y dimensiones de los mismos
4.10	Matriz, pistones, camisa y láminas de grafito utilizados en la sinterización de las muestras cerámicas 118
4.11	Ciclos de sinterización empleados para el polvo de ZrC puro en las siguientes condiciones: (a) sin moler y 1 min de molienda; (b) 3, 5 y 10 min de molienda; y (c) 30, 60 y 180 min de molienda 120
4.12	Ciclos de sinterización empleados pata el polvo de ZrC-5%SiC en las siguientes condiciones: (a) sin moler; (b) 1 min de molienda; (c) 3 min de molienda; (d) 5 min de molienda; (e) 10 y 30 min de molienda; (f) 60 min de molienda; y (g) 180 min de molienda 121
4.13	Ciclos de sinterización empleados para el polvo de ZrC-17.5%SiC y ZrC-30%SiC en todas las condiciones de molienda 125
4.14	(a) Equipo de granallado de bolas y (b) rectificadora, utilizados ambos para eliminar los restos de grafito adheridos a las muestras sinterizadas 127
4.15	Pulidora automática y suspensiones de diamante utilizadas en el pulido de las muestras cerámicas 128

4.16	Microscopio electrónico de barrido empleado en las observaciones microestructurales
4.17	Balanza analítica de precisión con el accesorio para la determinación de densidades acoplado utilizada para la determinación de la densidad absoluta de las muestras cerámicas
5.1	Tamaño medio de cristalito del ZrC en función del tiempo de molienda para el polvo de ZrC 138
5.2	Curvas de densificación SPS en función de la temperatura para los polvos de ZrC (a) de partida y sometidos a molienda de alta energía durante (b) 1 min, (c) 3 min, (d) 5 min, (e) 10 min, (f) 30 min, (g) 60 min y (h) 180 min140
5.3	Comparación de las curvas de densificación de SPS en función de la temperatura para el polvo de ZrC con los diferentes tiempos de molienda144
5.4	Evolución de (a) T_{OS} , (b) T_{OIS} , (c) T_{OFS} , (d) T_{GBD} y (e) T_{FD} con el tiempo de molienda de alta energía para los polvos de ZrC
5.5	Evolución de T_{OS} , T_{OIS} , T_{OFS} , T_{GBD} y T_{FD} con el tiempo de molienda de alta energía para los polvos de ZrC 150
5.6	Dependencia de (a) T_{OS} , (b) T_{OIS} , (c) T_{OFS} , (d) T_{GBD} y (e) T_{FD} con el tamaño de cristalito de ZrC151
5.7	Dependencia de T_{OS} , T_{OIS} , T_{OFS} , T_{GBD} y T_{FD} con el tamaño de cristalito de ZrC
5.8	Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de los cerámicos de ZrC

	procesados a partir de (a) polvos sin moler sinterizados mediante descarga eléctrica pulsas a 2100 °C durante 3 min y de (b) polvos sometidos a molienda de alta energía durante 180 min sinterizados mediante descarga eléctrica pulsada a 1850 °C sin tiempo de mantenimiento
5.9	Curvas de densificación SPS en función de la temperatura para los polvos de ZrC-5%SiC sometidos a molienda de alta energía durante (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 3 min, (d) 5 min, (e) 10 min, (f) 30 min, (g) 60 min y (h) 180 min
5.10	Curvas de densificación SPS en función de la temperatura para los polvos de ZrC-17.5%SiC sometidos a molienda de alta energía durante (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 3 min, (d) 5 min, (e) 10 min, (f) 30 min, (g) 60 min y (h) 180 min165
5.11	Curvas de densificación SPS en función de la temperatura para los polvos de ZrC-30%SiC sometidos a molienda de alta energía durante (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 3 min, (d) 5 min, (e) 10 min, (f) 30 min, (g) 60 min y (h) 180 min
5.12	Comparación de las curvas de densificación SPS en función de la temperatura de los polvos de ZrC-SiC sometidos a molienda de alta energía durante diferentes tiempos y para los distintos contenidos de SiC en estudio: (a) 5% en volumen, (b) 17.5% en volumen y (c) 30% en volumen
5.13	Evolución de T_{OS} , T_{OIS} , T_{OFS} , T_{GBD} y T_{FD} con el tiempo de molienda de alta energía para los polvos de ZrC- 5%SiC

5.14	Evolución de <i>T</i> _{OS} , <i>T</i> _{OIS} , <i>T</i> _{OFS} , <i>T</i> _{GBD} y <i>T</i> _{FD} con el tiempo de molienda de alta energía para los polvos de ZrC- 17.5%SiC
5.15	Evolución de T_{OS} , T_{OIS} , T_{OFS} , T_{GBD} y T_{FD} con el tiempo de molienda de alta energía para los polvos de ZrC- 30%SiC
5.16	Evolución de las temperaturas características (a) T_{OS} , (b) T_{OIS} , (c) T_{GBD} y (d) T_{OFS} con el tiempo de molienda de alta energía para los polvos de ZrC y de ZrC-SiC (5, 17.5 y 30% en volumen de SiC)
5.17	Tamaño medio de cristalito del ZrC en función del tiempo de molienda para los polvos de ZrC-SiC sometidos a molienda de alta energía durante diferentes tiempos y para los distintos contenidos de SiC en estudio: (a) 5% en volumen, (b) 17.5% en volumen y (c) 30% en volumen
5.18	Comparación del tamaño medio de cristalito del ZrC en función del tiempo de molienda de alta energía para los polvos de ZrC y de ZrC-SiC en estudio
5.19	Dependencia de (a) T_{OS} , (b) T_{OIS} , (c) T_{GBD} y (d) T_{OFS} con el tamaño de cristalito del ZrC para los polvos de ZrC- 5%SiC sometidos a molienda de alta energía 189
5.20	Dependencia de (a) T_{OS} , (b) T_{OIS} , (c) T_{GBD} y (d) T_{OFS} con el tamaño de cristalito del ZrC para los polvos de ZrC-17.5%SiC sometidos a molienda de alta energía 191
5.21	Dependencia de (a) T_{OS} , (b) T_{OIS} , (c) T_{GBD} y (d) T_{OFS} con el tamaño de cristalito del ZrC para los polvos de ZrC-30%SiC sometidos a molienda de alta energía 193

- 5.24 Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido a bajos aumentos de los materiales cerámicos obtenidos tras el proceso de sinterización mediante descarga eléctrica pulsada a 1900 °C de los polvos de (a) ZrC-17.5% en volumen de SiC y (b) ZrC-30% en volumen de SiC, ambos sometidos a 180 min de molienda de alta energía.......200
- 5.25 Diagrama de fases del sistema ZrO₂-SiO₂.....**203**
- I.1 Etapas de los desplazamientos producidos durante el ciclo SPS desde el que se puede deducir la Ecuación I.1..**223**

Índice de tablas

1.1	Propiedades de temperaturas	los cerámi	icos de	ultra-altas	.14
2.1	Variables que afec microestructura	etan a la s	sinterizació	n y a la	.49
2.2	Materiales sinterizad	los mediante	SPS		.51

Capítulo 1:

Introducción

M ientras que las cerámicas tradicionales tienen más de 3000 años de antigüedad, el desarrollo de materiales cerámicos avanzados es mucho más reciente ya que se limita a los últimos 50 años. El término avanzado se refiere a toda una nueva generación de materiales cerámicos en los que se ha logrado una mejora sustancial de alguna de sus (ópticas, magnéticas, electrónicas, mecánicas, propiedades etc.). A diferencia de los materiales cerámicos tradicionales, generalmente porosos, los materiales cerámicos avanzados están fabricados con materias primas de elevada pureza y, además, su densidad llega a alcanzar valores del orden del 99 o 100% de la densidad teórica. Estos materiales presentan generalmente una microestructura homogénea constituida por granos de dimensiones micrométricas o submicrométricas. La fabricación de nuevos

materiales cerámicos nanoestructurados con propiedades mejoradas constituye actualmente un hito presente en los diferentes programas de investigación tanto nacionales como europeos.

Los materiales cerámicos avanzados se pueden definir como compuestos inorgánicos constituidos por elementos metálicos y no metálicos unidos entre sí mediante enlaces de carácter iónico-covalente. Atendiendo a la composición, los materiales cerámicos se clasifican en dos grandes grupos, los materiales cerámicos tipo óxidos (ZrO₂, Al₂O₃, SiO₂, etc.) y los no óxidos (SiC, Si₃N₄, ZrB₂, ZrC, etc.). Atendiendo a sus posibles aplicaciones, los materiales cerámicos avanzados se clasifican en estructurales y funcionales. La utilidad de los materiales estructurales se basa en sus propiedades mecánicas, mientras que en los cerámicos funcionales son otras propiedades físicas y/o químicas (eléctricas, magnéticas, ópticas, etc.) las que fundamentan sus múltiples aplicaciones (Figura 1.1).

En general, los materiales cerámicos son muy resistentes a las temperaturas elevadas y a los ambientes químicamente agresivos. En cuanto a sus propiedades mecánicas, se trata de materiales muy duros y rígidos pero frágiles, aspecto este último que constituye su principal limitación en aplicaciones estructurales. La excelente combinación de propiedades que tienen estos materiales los convierte, sin duda, en candidatos idóneos para aplicaciones que exijan condiciones de trabajo adversas que no pueden ser soportadas por los materiales metálicos, siendo además generalmente mucho más ligeros que estos últimos.



Figura **1.1.** *Clasificación de los materiales cerámicos atendiendo a su composición y a sus aplicaciones.*

El desarrollo de las tecnologías emergentes exige la utilización de nuevos materiales que satisfagan condiciones cada vez más exigentes. Las excelentes propiedades que presentan los materiales cerámicos avanzados hacen posible su utilización en una amplia variedad de aplicaciones. Así, por ejemplo, éstos son ampliamente utilizados en el sector de automoción, aeronáutico y espacial (componentes de motores, barreras térmicas, etc.), en la industria energética (pilas de combustible, paneles solares, etc.), en la industria electrónica (sensores, transductores, etc.), en aplicaciones biomédicas (implantes biocerámicos, recubrimientos biocompatibles, rellenos dentales, etc.), etc.

La fabricación de materiales cerámicos se basa en la unión entre las partículas del polvo de partida mediante procesos de difusión (sinterización), de forma que las temperaturas necesarias para la fabricación de estos materiales resultan tanto más elevadas cuanto mayor sea su temperatura de fusión.

1.1. Cerámicos de ultra-altas temperaturas

Existe un gran interés en el desarrollo de materiales que soporten temperaturas muy elevadas (T >1600 °C) en ambientes químicamente agresivos (gases corrosivos). Como ya se comentó anteriormente, entre las industrias interesadas en estos materiales se encuentran la aeronáutica y la espacial. De hecho, las expectativas de desarrollo de estos nuevos materiales son tan prometedoras que durante el siglo XXI se augura una auténtica revolución en el desarrollo de vuelos supersónicos, espaciales y, en general, en la industria de vehículos de propulsión. Sin duda, todos estos avances estarán íntimamente relacionados con el desarrollo de nuevos materiales (Figura 1.2).



Figura **1.2.** Logros alcanzados en décadas anteriores y previsiones futuras en las investigaciones en las industrias aeronáutica y espacial.

En cuanto a los vuelos supersónicos, basta considerar que conforme aumenta la velocidad de los vehículos, la temperatura en su superficie crece exponencialmente debido a la elevada fricción con la atmosfera. Las previsiones de velocidad se sitúan ya en Mach 6, por lo que se estima que en algunas partes de la nave se alcanzarán temperaturas superiores a 1500 °C. Además, en estas condiciones tanto la resistencia a la oxidación como las propiedades mecánicas de los materiales pueden verse muy seriamente afectadas^[1]. Así pues, uno de los desafíos actuales para la tecnología supersónica consiste en el desarrollo y fabricación de nuevos materiales cerámicos que sean ligeros y resistentes a la oxidación, choque térmico, desgaste, y fluencia a altas temperaturas^[2].

Los transbordadores espaciales son vehículos que deben realizar sucesivas operaciones de salida y re-entrada en la atmósfera terrestre. Debido a la fricción con la atmosfera, la ojiva y los punteros de las alas alcanzan temperaturas superiores a 1700 °C (Figura 1.3.a). Para reducir esas temperaturas se utilizan diseños con formas romas, para que la onda de choque desvíe parte del calor generado (Figura 1.3.b). Para aprovechar más este efecto, los transbordadores regresan a tierra con el morro ligeramente levantado. Sin embargo, este diseño reduce la maniobrabilidad del transbordador y, además, provoca la pérdida de comunicación temporal con la torre de control (ventana de suspensión de misiones). Para minimizar estos inconvenientes, se pretende que los transbordadores espaciales de la próxima generación tengan formas puntiagudas (Figura 1.4), a pesar de que esto suponga una mayor fricción y en consecuencia temperaturas en la superficie del transbordador más elevadas. De este modo, los retos técnicos se centran hoy día en el desarrollo de materiales de ultra-altas temperaturas que permitan la fabricación de componentes ligeros que sean resistentes a la oxidación y al choque térmico, todo ello sin comprometer su integridad estructural^[3].





Figura 1.3. (a) Imagen de un transbordador espacial regresando a tierra y (b) onda de choque generada durante la etapa de re-entrada en la atmósfera.



Figura 1.4. Diseño del transbordador espacial X43A.

Finalmente, en condiciones reales de servicio los motores de propulsión alcanzarán incluso los 3000 °C, bajo un ambiente sumamente hostil de especies disociadas altamente reactivas, para seguidamente sufrir enfriamiento brusco hasta temperatura ambiente. En un estas circunstancias, la pregunta no es si un determinado material fallará, ya que es seguro que fallará, sino cuánto tiempo tardará en fallar. La esperanza de vida de los materiales usados actualmente en algunas de estas aplicaciones no supera el minuto (Figura 1.5). De nuevo, los desafíos técnicos críticos radican en el desarrollo de materiales ligeros que sean resistentes a la oxidación en atmósferas químicamente agresivas, así como al choque térmico, desgaste y fluencia a altas temperaturas.



Figura 1.5. Esperanza de vida de los materiales usados actualmente en los motores de propulsión.

A finales de los años 60 los materiales para aplicaciones a altas temperaturas se limitaban exclusivamente al SiC y Si₃N₄. Debido al creciente interés por los vehículos hipersónicos surge la necesidad de desarrollar nuevos materiales capaces de soportar temperaturas mucho más elevadas (>1600 °C). Si bien existen más de 300 materiales con temperaturas de fusión superiores a 2000 °C, para aplicaciones a altas temperaturas un elevado punto de fusión es condición necesaria pero no suficiente. Efectivamente, los materiales suelen trabajar en atmósferas reactivas, por lo que la resistencia a la oxidación es el segundo requisito a tener en cuenta. Finalmente, otras propiedades como la densidad, resistencia mecánica, conductividad térmica, expansión térmica, etc. son también aspectos importantes a tener en cuenta junto con los costes de fabricación^[4].

Se entiende por materiales cerámicos de ultra-altas temperaturas (Ultra-High Temperature Ceramics, UHTC) a los materiales potencialmente candidatos para aplicaciones donde se generan rápidamente temperaturas muy elevadas (debido a la fricción con la atmósfera, contacto con combustibles, etc.) y en condiciones no estacionarias. En la actualidad, existe una gran demanda de estos materiales, lo que ha motivado un gran auge en las investigaciones orientadas hacia su desarrollo y fabricación. Sin embargo, las condiciones de uso tan exigentes que deben soportar los materiales UHTC limitan de forma considerable el numero de posibles candidatos. El grafito, aunque posee una temperatura de fusión muy elevada (3527 °C), presenta el inconveniente de que en presencia de

oxígeno comienza a sublimarse alrededor de 800 °C. Los materiales cerámicos tipo óxidos (HfO₂, ZrO₂, etc.) también pueden ser descartados como materiales UHTC, a pesar de su resistencia a los ambientes oxidantes, debido a su baja resistencia al choque térmico como consecuencia de su elevado coeficiente de expansión térmica y de su baja conductividad térmica. Por otro lado, los compuestos refractarios basados en Si (SiC, Si₃N₄, MoSi₂, etc.) presentan una excelente resistencia a la oxidación hasta 1700 °C, gracias a la formación de una capa protectora de SiO₂ que impide la difusión de oxígeno a través del material. Sin embargo, estos materiales tampoco se incluyen en la lista de materiales UHTC, porque a bajas presiones parciales de oxígeno puede producirse en ellos la oxidación activa alrededor de 1350 °C, es decir, la formación de SiO gaseoso en lugar de la capa de SiO₂ protectora. Así pues, la lista de materiales cerámicos para aplicaciones a ultra-altas temperaturas quedaría en principio restringida a los boruros, carburos y nitruros de los metales de transición (grupo IVB y VB de la tabla periódica). Los compuestos de este tipo formados con el vanadio son los menos refractarios, ya que sus temperaturas de fusión son sensiblemente inferiores a 3000 °C; lo mismo sucede con el NbN cuya temperatura de fusión es 2573 °C. En cuanto a los compuestos mas refractarios formados con Nb y Ti (TiN, TiB₂, TiC, NbB₂, NbC) también quedan descartados del grupo UHTC porque dan lugar a óxidos con temperaturas de fusión relativamente bajas (1840 °C para el TiO_2 y 1485 °C para el Nb₂O₅)^[4]. En la Figura 1.6 se muestran los materiales considerados actualmente como cerámicos UHTC cuyas temperaturas de fusión se encuentran en el rango 3000-4000 °C^[5].



Figura **1.6.** *Elementos de la tabla periódica que constituyen el grupo de materiales UHTC.*

En la Tabla 1.1^[6] se indican las temperaturas de fusión y la densidad del limitado grupo de materiales UHTC (9 en total), junto con otras propiedades mecánicas y físicas. Como puede apreciarse, se trata de materiales altamente refractarios ya que sus temperaturas de fusión se encuentran en el rango 3000-4000 °C^[5]. Como es lógico, los materiales menos densos son los compuestos que contienen Zr, por ser el más ligero de los tres elementos. Se puede observar también que todos estos materiales presentan una buena conductividad eléctrica (similar a la de muchos metales) así como una aceptable conductividad térmica, destacando el ZrC cuya conductividad térmica es 40.0 W/m·K frente al valor 8.78 W/m·K del TaN. Los materiales más duros son los boruros y carburos (salvo el TaC) cuya dureza es superior en todos los casos a 22 GPa.
	ρ (g/cm³)	TF (°C)	σ (W/m ·K)	λ (Ω-1 m-1)	H _V (GPa)	E (GPa)
ZrC	6.59	3540	40.0	2.106	25.5	350-440
HfC	12.67	3928	20.0	3.106	26.1	350-510
TaC	14.5	3950	22.1	4.10^{6}	16.7	285-560
ZrN	7.32	2980	20.5	$(5-14) \cdot 10^{6}$	15.8	397
HfN	13.8	3387	21.7	3.106	16.3	-
TaN	14.3	3093	8.78	$(0.4-0.7)$ $\cdot 10^{6}$	11.0	-
ZrB ₂	6.09	3040	24.3	$(10-14) \cdot 10^{6}$	22.5	-
HfB ₂	11.20	3250	-	$(8-10)$ $\cdot 10^{6}$	29.0	-
TaB ₂	12.60	3200	10.9	7.106	22.6	248

Tabla 1.1. Propiedades de los cerámicos de ultra-alta temperaturas (ρ : densidad, TF: temperatura de fusión, σ : conductividad térmica a 20 °C, λ : conductividad eléctrica a 20 °C, H_V: dureza Vickers, E: módulo de Young).

Si bien a priori estos materiales combinan una serie de propiedades físico-químicas que serían adecuadas para aplicaciones a ultra-altas temperaturas, se plantean dos serios inconvenientes que hasta la fecha han impedido su uso industrial. El primer inconveniente se refiere a las dificultades para su fabricación y, el segundo, a su posible degradación en condiciones de servicio. Efectivamente, el carácter altamente refractario que se exige a estos materiales para poder ser utilizados a temperaturas muy elevadas es, a su vez, el principal inconveniente para su fabricación ya que sus elevados puntos de fusión obligan a utilizar temperaturas de sinterización muy elevadas (>2000 °C), dando lugar a estructuras de grano grueso (10-20 µm) con porosidad cerrada y, en consecuencia, a materiales con propiedades mecánicas limitadas. Así pues, si se pretenden obtener materiales relativamente densos (>90% de densidad teórica) es imprescindible la aplicación simultanea de presión durante el proceso de

sinterización^[7]. El segundo inconveniente se refiere a la posible degradación de estos materiales en servicio, ya que al tratarse de compuestos no óxidos tienden a oxidarse a temperaturas elevadas. Se entiende pues que las investigaciones realizadas sobre estos materiales se hayan centrado en tratar de solventar estas dos grandes limitaciones^[8].

Existen tres posibles estrategias que podrían utilizarse de forma independiente o combinada para facilitar la sinterización de materiales UHTC: i) el empleo de técnicas de sinterización no convencionales con aplicación simultánea de presión, ii) la incorporación de aditivos de sinterización y iii) el refinamiento de los polvos de partida mediante molienda mecánica.

Entre las técnicas de sinterización no convencionales se encuentran la sinterización mediante prensado en caliente (Hot Pressing, HP) y la sinterización mediante descarga eléctrica pulsada (Spark Plasma Sintering, SPS). En ambos casos, se favorece la densificación del material mediante la aplicación simultánea de presión durante el calentamiento, con el fin de garantizar un contacto más íntimo entre las partículas del polvo cerámico para facilitar los procesos de difusión. Sin embargo, en la técnica de SPS la velocidad de calentamiento es mucho más elevada y, además, se pueden aplicar mayores presiones, de forma que los tiempos de sinterización resultan mucho más cortos y, en consecuencia, el crecimiento de grano es mucho mas limitado. Así pues la técnica de SPS resulta mucho más efectiva cuando se trata de sinterizar materiales tan refractarios como los UHTC. En cuanto al empleo de aditivos de sinterización, la utilización de metales (Ni, Fe, etc.) no es apropiada porque daría lugar a la formación de fases líquidas en las fronteras de grano, deteriorando las propiedades mecánicas del material a altas temperaturas. Por ello, resulta más recomendable la utilización de aditivos cerámicos. Así, por ejemplo, se han utilizado aditivos de Si₃N₄, HfN, AlN o ZrN para mejorar la sinterización de materiales UHTC como el ZrB₂ y HfB₂^[5]. En la Figura 1.7 se muestra la superficie de fractura del HfB₂ fabricado mediante SPS a 2200 °C, en la que puede apreciarse claramente la presencia de poros que se extienden por toda la microestructura. Cuando se compara la Figura 1.7 con la Figura 1.8, correspondiente al mismo material pero ahora con aditivos de Si₃N₄ y fabricado mediante HP a 1800 °C, se deduce inmediatamente que la incorporación de estos aditivos inhibe el crecimiento de grano y mejora la



Figura **1.7.** *Micrografía obtenida mediante microscopía electrónica de barrido de la superficie de fractura del HfB*₂ *sinterizado mediante SPS a 2200* ° $C^{[5]}$ *.*



Figura 1.8. Micrografía obtenida mediante microscopía electrónica de barrido de la superficie pulida del HfB₂+2.5% Si₃N₄ (en peso) sinterizado mediante HP a 1800 °C^[5].

densificación del material. Igualmente, la adición de MoSi₂ en cantidades entre un 5-20% en volumen también favorece la densificación de materiales basados en ZrB₂, HfB₂, ZrC, HfC y TaC^[5,7].

Finalmente, la tercera alternativa posible para facilitar la sinterización de estos materiales sería reducir el tamaño de las partículas del polvo de partida mediante molienda mecánica, ya que de este modo se aumenta la relación superficie/volumen total de partículas y, en consecuencia, se facilita el transporte de materia durante la sinterización; el coeficiente de difusión en superficie es mayor que en volumen. Pero además, durante la molienda se generan defectos en el interior de las partículas que también pueden actuar como cortocircuitos de difusión, facilitando de nuevo el transporte de masa durante el proceso de sinterización. Luego, la activación mecánica del polvo de partida mediante

molienda facilita también la sinterización de estos materiales; lógicamente cuanto más intenso sea el proceso de molienda más efectivo será este mecanismo. Por otro lado, la molienda permite también reducir la porosidad inicial de la muestra compactada, así como el tamaño de los poros entre las partículas, reduciéndose de este modo las exigencias en cuanto al transporte de materia que es necesario para conseguir la densificación del material. En base a lo expuesto, es claro que parece conveniente introducir una etapa de molienda mecánica previa antes de iniciar el proceso de sinterización que, en principio, será tanto más beneficiosa cuanto más pequeño sea el tamaño de partícula final y cuanto mayor sea su grado de activación mecánica.

El segundo gran problema a resolver es la oxidación que presentan los materiales UHTC a elevadas temperaturas. En principio, no hay forma posible de evitar esta oxidación en presencia de oxígeno, debido a la propia naturaleza de estos materiales. Sin embargo, conviene destacar que la oxidación puede ser activa o pasiva. En el caso de oxidación pasiva, se formaría una capa de óxido íntimamente adherida a la superficie del material que, al separarlo de la atmosfera oxidante, lo protegería en mayor o menor medida frente a la posterior oxidación. Luego, para mejorar la resistencia a oxidación de los materiales UHTC éstos se deben diseñar de forma que den lugar a capas de óxidos protectoras. Existen estudios en los que se ha demostrado que la adición de SiC, MoSi₂, HfSi₂ y TaSi₂ mejora la resistencia a oxidación de una capa de SiO₂ protectora. Luego, la utilización de determinados aditivos de sinterización, además de facilitar la sinterización de los materiales UHTC, permite mejorar su resistencia a oxidación^[5,9-16].

1.2. El carburo de circonio (ZrC)

Los datos de la Tabla 1.1 indican claramente que los materiales UHTC más refractarios son el TaC y el HfC, cuyas temperaturas de fusión son 3950 y 3928 °C, respectivamente, aspecto éste que sin duda complica enormemente su fabricación. Además, se trata de materiales cuyas densidades son excesivamente elevadas, ya que en ambos casos sus valores casi duplican al del acero. El ZrC tiene una temperatura de fusión de 3540°C, aproximadamente 400 °C menos que las del TaC y el HfC, diferencia ésta que es muy importante para facilitar su sinterización. Por otro lado, la densidad del ZrC es aproximadamente la mitad que la de los otros dos carburos. Así pues, a priori, el ZrC presenta una adecuada combinación de propiedades que lo convierten en un candidato potencial idóneo para aplicaciones estructurales en la industria aeronáutica y espacial (sistemas de protección térmica de superficies, componentes de cohetes de propulsión, etc.)^[7,17-22]. Pero además, este material también podría ser utilizado para aplicaciones tribológicas, aspecto que aún no ha sido suficientemente investigado, debido a que tanto su módulo elástico (~392 GPa)^[23] como su dureza (25.5 GPa) son elevados y, además, su conductividad térmica es también muy elevada (40 W m-1 °C-1). Así pues

este material podría aliviar y resistir el calentamiento por fricción que se produce durante el desgaste mucho más eficientemente que otros materiales cerámicos, por lo que podría ser utilizado para la fabricación de una gran variedad de tribocomponentes (cojinetes, válvulas, rodamientos, etc.). Otra ventaja añadida es que la conductividad eléctrica del ZrC es muy elevada (~10⁶ S m⁻¹), siendo similar a la de muchos materiales metálicos, por lo que podría ser utilizado en aplicaciones tribológicas que requieran contacto eléctrico, como por ejemplo en aparatos microelectromecánicos, circuitos abiertos, motores de arranque de vehículos, etc. En este contexto el ZrC podría mejorar considerablemente a los actuales tribocomponentes eléctricos fabricados con materiales metálicos.

Las razones expuestas anteriormente justifican sobradamente el interés que tiene la fabricación de materiales basados en ZrC. Sin embargo, al igual que ocurre con todos materiales UHTC, el carácter altamente refractario del ZrC constituye el principal inconveniente para su fabricación. Efectivamente, su elevada temperatura de fusión, aun siendo más baja que la de los otros dos carburos ya mencionados, hace prácticamente inviable su sinterización en estado sólido. Los bajos coeficientes de difusión de este material no favorecen el proceso de transporte de materia, por lo que se hace necesario utilizar temperaturas de sinterización muy elevadas. En estas condiciones, se produce un rápido crecimiento de los granos de ZrC dando lugar a la formación de poros que quedan atrapados en la microestructura, impidiendo la adecuada densificación del material. De hecho, la capa de óxido superficial sobre las

partículas del polvo de partida promueve su crecimiento antes de que el material densifique, dando lugar a microestructuras porosas y de grano grueso, esto es, a materiales con propiedades mecánicas muy limitadas^[24]. Así pues, para la fabricación de materiales basados en ZrC que sean adecuados para aplicaciones aeroespaciales resulta imprescindible recurrir a las estrategias descritas para facilitar su sinterización.

En cuanto a la utilización de aditivos de sinterización, los utilizados más comúnmente son: SiC, MoSi₂, TaC, VC, C, etc^[7,17-21,24]. Como ya se ha mencionado, los aditivos que contienen silicio, además de favorecer la sinterización del material, propician la formación de una capa de SiO₂ protectora, por lo que resultan también útiles para mejorar su resistencia a la oxidación. Silvestroni y col.^[18] han realizado un estudio sobre la sinterización convencional (sin presión) del ZrC utilizando MoSi₂ como aditivo. Estos autores han puesto de manifiesto que la presencia de MoSi₂ mejora la densificación del material a medida que aumenta la proporción de aditivos, de forma que a 1950 °C la densidad relativa del ZrC aumenta desde el 72.5% hasta el 96.8% cuando se añade un 20% en volumen de MoSi₂. Sin embargo, aunque la adición de MoSi₂ da lugar a una mejora muy significativa de la densidad del material, ésta resulta insuficiente ya que no se consiguen obtener materiales completamente densos.

Como ya se ha comentado en la sección anterior, la utilización de aditivos puede ir acompañada de la aplicación simultánea de presión durante la sinterización, con el fin de garantizar el contacto íntimo entre las partículas y así facilitar los procesos de difusión. Barnier y col.^[25] han obtenido ZrC con una densidad relativa del 98% utilizando la técnica de HP, aunque bajo condiciones de sinterización muy exigentes (2300 °C, 40 MPa y 60 min de mantenimiento). También mediante la técnica de HP, pero a 1900°C y 30 MPa, Ma y col.^[26] han conseguido densidades relativas del 95% añadiendo un 20% en volumen de SiC, valor que resulta superior al del ZrC puro (92.2%) sinterizado bajo las mismas condiciones^[25]. Utilizando la técnica de SPS, Sciti y col.^[19] han obtenido materiales cerámicos de ZrC con diferentes proporciones de MoSi₂, comprobando que al aumentar la proporción de aditivos aumenta la velocidad de sinterización del material y, por tanto, las temperaturas de sinterización necesarias para obtener materiales relativamente densos disminuyen; como puede apreciarse en la Figura 1.9, la adición de tan sólo un 9% en volumen de MoSi₂ permite la obtención de materiales con una densidad elevada a temperaturas en el rango 1700-1850 °C.



Figura 1.9. Densidad relativa frente a la temperatura de sinterización de cerámicos basados en ZrC sinterizados mediante SPS.

En cuanto a los estudios previos en los que se utiliza la molienda mecánica previa para facilitar la sinterización del ZrC, en un trabajo realizado por Zhao y col.^[24] se pone claramente de manifiesto su efecto beneficioso. Estos autores muestran que en la sinterización convencional del polvo molido durante 30 horas (<0.5 µm) a 1900 °C se alcanzan densidades del 86.6%, frente al 81.5% obtenido con polvo sin moler (2 µm). De hecho, a 2100 °C se obtienen materiales con densidad relativa del 98.4% cuando se utiliza polvo sometido a molienda mecánica, frente al valor 94.4% obtenido con polvo sin moler (Figura 1.10).



Figura 1.10 (continuación). Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de las superficies pulidas (izquierda) y de las superficies de fractura (derecha) de las muestras de ZrC puro sinterizadas a 2100 °C a partir de polvos de ZrC molidos (MZ) y sin moler (ZrC).

En cuanto a la utilización conjunta de las tres estrategias descritas, en un estudio previo a este trabajo se han fabricado materiales completamente densos de ZrC-MoSi₂ (5, 10 y 20% en volumen de MoSi₂) mediante HP a 1900 °C, 30 MPa durante 1 h, sometiendo previamente la mezcla de polvos de ZrC y MoSi₂ a un proceso de atrición mecánica durante 3 h^[22]. Más recientemente, Zhao y col.^[17] han utilizado la técnica de SPS a 1800 °C, 45 MPa y 5 min de mantenimiento para obtener ZrC-30%SiC con una densidad relativa del 96.1%, utilizando para ello mezclas de polvos de ZrC, Si y C (grafito) sometidos previamente a molienda mecánica de alta energía durante 30 h en atmósfera de Ar. En la Figura 1.11 se muestra la micrografía de la muestra sinterizada, en la que puede apreciarse una microestructura de grano fino (<1 µm) y con pocos poros. Así pues, la



Figura 1.11. Micrografía obtenida mediante microscopía electrónica de barrido de (a) la superficie de fractura de la muestra de ZrC-SiC sinterizada mediante SPS a 1800 °C.

utilización conjunta de las tres estrategias permite la obtención de cerámicos de ZrC-SiC, si bien no completamente densos, a temperaturas de sinterización relativamente bajas.

Así pues, existen estudios realizados hasta la fecha sobre la fabricación de ZrC en los que se pone claramente de manifiesto que la utilización individual o combinada de las estrategias descritas facilita su sinterización. Pero, ¿en qué medida se facilita este proceso en cada caso?, ¿cómo afecta la proporción de aditivos?, ¿cómo de intenso debe ser el proceso de molienda?, ¿cuánto se reduce la temperatura de sinterización en cada caso? Todas estas son cuestiones aun pendientes de resolver. Los estudios realizados hasta la fecha son claramente insuficientes para extraer conclusiones que nos permitan abordar el diseño inteligente de este

tipo de materiales, debido fundamentalmente a su escaso número así como a la ausencia de una plataforma experimental común. Este trabajo pretende satisfacer estas carencias y se orienta hacía la extracción de directrices de procesado que nos permitan la fabricación de una nueva generación de materiales UHTC basados en ZrC.

1.3. Propósito

El presente trabajo constituye un primer paso para alcanzar el objetivo general mencionado anteriormente, y se centra en la realización de un estudio exhaustivo sobre la cinética de sinterización del ZrC, utilizando SiC como aditivo de sinterización. Con el objeto de establecer una plataforma experimental común, todos los materiales han sido fabricados utilizando la técnica de sinterización mediante descarga eléctrica pulsada, con una presión máxima de 75 MPa. Las mezclas de polvos que se han utilizado para la fabricación de los diferentes materiales han sido sometidas previamente a un proceso de molienda mecánica de alta energía durante diferentes tiempos de molienda. En concreto, en este estudio se pretende investigar la influencia tanto del tiempo de molienda como de la proporción de aditivos de SiC en la sinterización del ZrC. Para ello, en primer lugar se han realizado experiencias sistemáticas de sinterización mediante SPS utilizando polvos de ZrC sin moler y molidos previamente durante 1, 3, 5, 10, 30, 60 y 180 min. A continuación, se ha investigado cómo afecta a la sinterización del ZrC la adición de un 5, 17.5 y 30% en volumen de SiC. La mezcla de los polvos de ZrC y de SiC se realiza siempre con anterioridad al proceso de molienda mecánica.

Tras la pertinente caracterización de los polvos de partida utilizados en cada caso, nuestro interés se ha centrado en la obtención de las curvas de densificación de los diferentes materiales fabricados. Estas curvas nos permiten determinar las temperaturas de inicio de sinterización, las temperaturas de inicio de los estadios intermedios y finales de sinterización, así como las temperaturas de transición desde difusión por superficie a difusión por frontera de grano. La comparación entre los resultados correspondientes a los diferentes materiales nos permitirá extraer conclusiones sobre la influencia del tiempo de molienda, así como de la proporción de aditivos de SiC, en la sinterización del ZrC.

La presente memoria de Tesis Doctoral se ha estructurado de la siguiente manera:

En el capítulo 2 se describen los fundamentos básicos de la teoría de la sinterización, en particular la sinterización en estado sólido, indicando los mecanismos de transporte que favorecen el crecimiento de grano y la densificación. También se comentan brevemente las diferentes variables que afectan al proceso de sinterización. Finalmente se describe la técnica de sinterización mediante descarga eléctrica pulsada.

En el tercer capítulo se realiza una breve introducción a la molienda mecánica, describiendo las principales etapas que operan según los materiales utilizados. A continuación se describen los molinos más habituales y sus características más importantes. El capítulo finaliza con una breve descripción de las diferentes variables que afectan al proceso de molienda.

El capítulo 4 se dedica a la descripción de los diferentes materiales, así como de las técnicas experimentales, que se han utilizado para la realización de este estudio. En primer lugar se detalla la preparación de los polvos y mezclas de polvos utilizadas, así como las condiciones de molienda mecánica a que se han sometido los diferentes lotes de polvos. A continuación, se detallan las diferentes técnicas utilizadas para la caracterización de los polvos previamente molidos. Seguidamente, se describe el proceso de fabricación de los diferentes materiales. Por último, se detallan las técnicas utilizadas para la caracterización microestructural de las muestras sinterizadas.

En el quinto capítulo se presentan y discuten los resultados más relevantes de este estudio, analizando en primer lugar el efecto de la molienda mecánica de alta energía para, seguidamente, analizar el efecto combinado de la molienda y de la proporción de aditivos de SiC. En la sinterización del ZrC.

Finalmente se resumen las conclusiones e implicaciones más relevantes de este estudio.

1.4. Referencias

- M. M. Opeka, I. G. Talmy, J. A. Zaykoski. Oxidation-based materials selection for 2000 °C + hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience. Journal of Material Science, 39 (2004) 5887-5904.
- F. Monteverde, A. Bellosi, Luigi Scatteia. Processing and properties of ultra-high temperature ceramics for space applications. Materials Science and Engineering: A, 485 (2008) 415-421.

- M. J. Gasch, D. T. Ellerby, S. M. Johnson. Ultra high temperature ceramic composite. Handbook for Glass, Ceramics and Composites. ASTM, 2004.
- E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka, W. Fahrenholtz, I. Talmy. UHTCs: Ultra-High temperature ceramic materials for extreme environment applications. Interface, 16 (2007) 30-36.
- A. Bellosi, F. Monteverde. Ultra-high temperature ceramics: microstructure control and properties improvement related to materials design and processing procedures. Proceedings 5th European Workshop on Thermal Protection Systems and Hot Structures, 2006, 8 páginas.
- 6. H. O. Pierson, Handbook of refractory carbides and nitrides, William Andrew Publishing/Noyes, Westwood, NJ, 1996.
- L. Silvestroni, D. Sciti. Research Article: Sintering behavior, microstructure, and mechanical properties: a comparison among pressureless sintered ultra-refractory carbides. Advances in Materials Science and Engineering (2010) 11 páginas.
- T. A. Parthasarathy, R. A. Rapp, M. Opeka, R. J. Kerans. A model for the oxidation of ZrB₂, HfB₂ and TiB₂. Acta Materialia, 55 (2007) 5999-6010.

- Bellosi, F. Monteverde, D. Sciti. Fast densification of ultra-high temperature ceramics by spark plasma sintering. International Journal of Applied Ceramic Technology, 3 (2006) 32-40.
- D. Sciti, L. Silvestroni, A. Bellosi. Fabrication and properties of HfB₂-MoSi₂ composites produced by pressureless sintering, hot pressing and spark plasma sintering. Journal of Materials Research, 21 (2006) 1460-1466.
- D. Sciti, S. Guicciardi, A. Bellosi. Properties of a pressureless sintered ZrB₂-MoSi₂ ceramic composite. Journal of the American Ceramic Society, 89 (2006) 2320-2322.
- F. Monteverde. Ultra-high temperature HfB₂-SiC ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering. Journal of Alloys and Compounds, 428 (2007) 197-205.
- D. Sciti, M. Brach, A. Bellosi. Long-term oxidation behavior and mechanical strength degradation of a pressurelessly sintered ZrB₂-MoSi₂ ceramic. Scripta Materialia, 53 (2005) 1297-1302.
- D. Sciti, F. Monteverde, S. Guicciardi, G. Pezzoti, A. Bellosi. Microstructure and mechanical properties of ZrB₂-MoSi₂ ceramic composites produced by different sintering techniques. Materials Science and Engineering A, 434 (2006) 303-309.
- 15. D. Sciti, G. Bonnefont, G. Fantozzi, L. Silvestroni. Spark plasma sintering of HfB₂ with low additions of silicides of molybdenum

and tantalum. Journal of the European Ceramic Society, 30 (2010) 3253-3258.

- L. Zhao, D. Jia, X. Duan, Z. Yang, Y. Zhou. Oxidation of ZrC-30 vol% SiC composite in air from low to ultrahigh temperature. Journal of the European Ceramic Society, 32 (2012) 947-954.
- L. Zhao, D. Jia, X. Duan, Z. Yang, Y. Zhou. Low temperature sintering of ZrC-SiC composite. Journal of Alloys and Compounds, 509 (2011) 9816-9820.
- L. Silvestroni, D. Sciti. Microstructure and properties of pressureless sintered ZrC-based materials. Journal Materials Research, 23 (2008) 1882-1889.
- D. Sciti, S. Guicciardi, M. Nygren. Spark plasma sintering and mechanical behavior of ZrC-based composites. Scripta Materialia, 59 (2008) 638-641.
- 20. 16X-G. Wang, J-X. Liu, Y-M. Kan, G-J. Zhang. Effect of solid solution formation on densification of hot-pressed ZrC ceramics with MC (M = V, Nb, and Ta) additions. Journal of the European Ceramic Society, 32 (2012) 1795-1802.
- L. Silvestroni, D. Sciti, J. Kling, S. Lauterbach, H-J. Kleebe. Sintering mechanism of zirconium and hafnium carbides doped with MoSi₂. Journal of the American Ceramic Society, 92 (2009) 1574-1579.

- B. Núñez-González, A. L. Ortiz, F. Guiberteau, N. P. Padture. Effect of MoSi2 content on the lubricated sliding-wear resistance of ZrC-MoSi2 composites. Journal of the European ceramic Society, 31 (2011) 877-882.
- 23. S. E. Landwehr, G. E. Hilmas, W. G. Fahrenholtz. Microstructure and mechanical characterization of ZrC-Mo cermets produced by hot isostatic pressing. Materials Science and Engineering, 497 (2008) 79-86.
- L. Zhao, D. Jia, X. Duan, Z. Yang, Y. Zhou. Pressureless sintering of ZrC-based ceramics by enhancing powder sinterability. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 29 (2011) 516-521.
- 25. P. Barnier, C. Brodhag, F. Thevenot. Hot-pressing kinetics of zirconium carbide. Journal of Materials Science, 21 (1986) 2547-2552.
- 26. B. X. Ma, X. H. Zhang, J. C. Han, W. B. Han. Microstructure and mechanical properties of ZrC-SiC-Cg ceramic prepared by hot pressing. Rare Metal Materials and Engineering, 38 (2009) 890-893.

Capítulo 2:

Sinterización mediante descarga eléctrica pulsada E ste capítulo se dedica a la sinterización mediante descarga eléctrica pulsada (Spark Plasma Sintering, SPS), técnica utilizada para el desarrollo de este trabajo. El capítulo comienza con una descripción general del proceso de sinterización para seguidamente explicar de forma más detallada la sinterización en estado sólido. A continuación se comentan los orígenes de esta técnica y se describen los fundamentos de la sinterización mediante descarga eléctrica pulsada (configuración y principios básicos del sistema SPS). Por último se detallan los parámetros relacionados con el proceso y se analiza el efecto que ejerce cada uno de ellos.

2.1. El proceso de sinterización

La sinterización es un arte cuyos orígenes tuvieron lugar hace miles de años. La obtención de ladrillos mediante la cocción de arcilla en fuegos a cielo abierto es uno de los primeros ejemplos de sinterización realizado por las antiguas civilizaciones de Mesopotamia^[1]. Este proceso consiste en transformar un polvo prensado en un cuerpo denso y resistente tras ser sometido a un tratamiento térmico a una temperatura suficiente para estimular los mecanismos de transporte de materia, pero inferior al punto de fusión del material.

La sinterización puede ocurrir tanto en presencia como en ausencia de una fase líquida. En el primer caso, en la sinterización en presencia de fase líquida, las composiciones y temperaturas de calentamiento son elegidas de tal forma que se origine un líquido durante el proceso. En ausencia de una fase líquida, el proceso es conocido como sinterización en estado sólido, y consiste en la unión y densificación de las partículas cuando se les aplica un tratamiento térmico a una temperatura inferior a su punto de fusión. En la Figura 2.1 se representa un diagrama de fases en el que se muestran estos dos tipos de sinterización. En el diagrama se observa que a la temperatura T₁, la sinterización en estado sólido ocurre para una composición X₁ de un material AB, mientras que a la temperatura T₃, la sinterización ocurre en fase líquida para la misma composición del material^[2]. Además, en la figura pueden observarse también otros tipos de sinterización: la sinterización mediante flujo viscoso y la sinterización en



Figura 2.1. Distintos tipos de sinterización.

fase líquida transitoria. La sinterización mediante flujo viscoso ocurre cuando la fracción de volumen de líquido es lo suficientemente alta para conseguir la densificación completa de la muestra mediante un flujo viscoso de mezcla de grano-líquido sin que llegue a afectar a la forma del grano durante el proceso de densificación. Por su parte, la sinterización en fase líquida transitoria es una combinación de la sinterización en estado sólido y de la sinterización en fase líquida, debido a la formación de una fase líquida durante una etapa temprana de la sinterización, que desaparece a medida que avanza el proceso de forma que la densificación se completa en estado sólido^[2].

2.1.1. Sinterización en estado sólido

Como ya se ha comentado anteriormente, la sinterización en estado sólido es la unión de las partículas cuando se les aplica un tratamiento térmico a una temperatura inferior a su punto de fusión. La fuerza motriz para la sinterización en estado sólido es la reducción de la energía total del sistema^[2]. Pueden darse dos posibles caminos por los que un conjunto de partículas puede disminuir su energía, por una lado se encuentra la densificación seguida de crecimiento de grano (Figura 2.2.a) y por otro lado está el aumento del tamaño de grano, donde los granos crecen a expensas de los más pequeños (Figura 2.2.b).



Figura 2.2. (a) Densificación seguida de crecimiento de grano y (b) aumento del tamaño de grano.

En el caso de la densificación, las partículas, inicialmente supuestas esféricas, cambian de forma, los centros de las partículas se acercan y el volumen de la muestra decrece. El área superficial tiende a convertirse en área de borde de grano. La energía de un borde de grano es menor que la energía de las dos superficies libres que son eliminadas cuando se forma el borde y, por tanto, la energía total del sistema se reduce.

Una condición necesaria para que la densificación ocurra es que la energía de borde de grano (γ_{bg}) sea menor que dos veces la energía superficial sólido/vapor (γ_{sv}). Esto implica que el ángulo que forman dos granos cuando se unen, denominado como ángulo diedro de equilibrio (ϕ), tiene que ser menor de 180° (Figura 2.3). Este ángulo está relacionado con la energía del borde de grano mediante la Ecuación 2.1^[2]:

$$\gamma_{bg} = 2\gamma_{sv} \cos\frac{\phi}{2} \qquad \qquad Ecuación \ 2.1$$



Figura 2.3. Ángulo diedro de equilibrio entre el borde de grano y la interfase vapor/líquido.

Es útil representar el comportamiento resultante tras la sinterización de un material en gráficas en las que se representa el tamaño de grano frente a la densidad, tal y como se muestra en la Figura 2.4.



Figura 2.4. Evolución del tamaño de grano frente a la densidad.

Típicamente un material seguirá el camino denotado por la *curva y*, donde la densificación y el crecimiento de grano ocurren simultáneamente. Sin embargo, para obtener densidades cercanas a la teórica, el crecimiento de grano tiene que ser suprimido hasta que la mayor parte de la contracción haya ocurrido, es decir, el sistema debe seguir la trayectoria denotada por la *curva z*. Un material que sigue la trayectoria de la *curva x*, sin embargo, no densificará lo suficiente y tendrá una microestructura final porosa y compuesta por granos grandes. Una vez formados los poros, éstos son cinéticamente muy difíciles de eliminar e incluso pueden ser termodinámicamente estables en cuyo caso sería imposible eliminarlos definitivamente^[2]. Por esta razón, para obtener un cuerpo con una densidad próxima a la teórica es necesario modificar los mecanismos de difusión durante la sinterización, favoreciendo aquellos que mejoran la densificación y evitando los que generan crecimiento de grano. Las propiedades mecánicas de los materiales dependen fundamentalmente de su microestructura, de ahí el interés de la obtención de muestras densas con un determinado tamaño de grano.

2.1.2. Mecanismos de transporte durante la sinterización

Tal y como se muestra en la Figura 2.5, los principales procesos que tienen lugar durante la sinterización de un material son los que se citan a continuación^[2]:



Figura **2.5.** *Mecanismos atómicos básicos que pueden conducir a:* (*a*) *crecimiento de grano y cambio de la forma del poro y* (*b*) *densificación.*

1. *Evaporación-condensación o transporte en fase gaseosa* (camino 1 en la Figura 2.5.a).

- Difusión superficial o transporte superficial (camino 2 en la Figura 2.5.a).
- 3. *Difusión volumétrica o transporte de red*. En este caso hay dos posibles caminos: la materia puede ser transferida de la superficie al área del cuello (camino 3 en la Figura 2.5.a) o del área del borde de grano al área del cuello (camino 5 en la Figura 2.5.b).
- Difusión en borde de grano o transporte en borde de grano, del área del borde de grano al área del cuello (camino 4 en la Figura 2.5.b).
- Flujo viscoso. Este mecanismo supone la deformación plástica o el flujo viscoso de partículas desde zonas de alto potencial químico a zonas de bajo potencial químico y pueden conducir a densificación.

2.1.2.1. Mecanismos que conducen al crecimiento de grano

Es importante destacar, en principio, que cualquier mecanismo donde la fuente de materia sea la superficie de las partículas y el sumidero el área del cuello no puede conducir a una densificación porque tal mecanismo no permite que los centros de las partículas se acerquen. Por este motivo, los mecanismos de evaporación-condensación, difusión superficial y difusión volumétrica, cuando los átomos fluyen desde la superficie del grano al área del cuello, no pueden conducir a densificación^[3]. Éstos, sin embargo, generan un cambio en la forma de los poros, un crecimiento en el tamaño del cuello y un incremento simultáneo de la resistencia del compuesto.

2.1.2.2. Mecanismos que conducen a densificación

Si la transferencia de masa de la superficie al área del cuello o de la superficie de granos más pequeños a granos más grandes no conduce a densificación, otros mecanismos tienen que ser los responsables para poder explicar esto último. Para que la densificación ocurra, la fuente de material tiene que ser los bordes de grano o la región entre las partículas de polvo y el sumidero tiene que ser el cuello o región del poro. El esquema de la Figura 2.6 ilustra porqué se produce la densificación. Por esta razón, aparte



Figura 2.6. Esquema que ilustra cómo el movimiento del material desde el área entre las partículas hacia el poro conduce a contracción y densificación.

del flujo viscoso o deformación plástica, los mecanismos que conducen a densificación son la difusión por borde de grano y la difusión volumétrica del área de borde grano al área del cuello (Figura 2.5.b)^[3].

2.1.3. Cinética de sinterización

Es importante conocer la cinética del proceso para determinar cuál es el fenómeno predominante durante la sinterización. Las teorías clásicas de sinterización manejan los cinco mecanismos citados anteriormente: difusión superficial, evaporación-condensación, difusión por borde de grano, difusión volumétrica y difusión por flujo. Los dos primeros mecanismos producen el crecimiento de cuellos entre las partículas, mientras que el resto de los mecanismos genera una contracción del material y por tanto la densificación del mismo^[3].

Frenkel (1945)^[4] fue el primero que propuso un modelo para la etapa inicial del proceso de sinterización. Este autor asumía que un cuerpo sólido no podía fluir como un líquido a menos que se le aplicase una tensión superficial. Frenkel aplicó este modelo también a materiales cristalinos, considerando que las vacantes en las redes cristalinas estaban en equilibrio térmico. Sin embargo, no tuvo en cuenta que dichas vacantes pueden migrar dentro de la estructura cristalina e incluso ser ocupadas por la introducción de otros átomos dentro de la estructura. Por ello, las predicciones de este modelo no coincidían con los resultados experimentales cuando se empleaban materiales cristalinos.

Kuczynski (1949) desarrolló una teoría estadística sobre la sinterización y demostró que ésta ocurría mediante un proceso de difusión bajo la acción de una fuerza capilar y desarrolló distintos modelos que describían los procesos que tenían lugar durante las primeras etapas de la sinterización.

Más tarde, Coble (1961)^[5], propuso una división del proceso de sinterización en estado sólido en tres etapas:

• *Inicial*: En esta etapa se emplea el modelo de las dos esferas tal y como se muestra en la Figura 2.7. La premisa básica de este



Figura 2.7. Modelo de dos esferas para la etapa inicial de la sinterización.

modelo es que la materia se transporta desde regiones de alto potencial químico a regiones de bajo potencial químico. Son varios los mecanismos de transporte que tienen lugar, algunos de ellos contribuyen al crecimiento de grano mientras que otros favorecen la densificación del material. La fuerza motriz de la sinterización en esta etapa es el gradiente de potencial químico que existe entre la superficie de la partícula y la región del cuello^[6].

- Intermedia: En esta etapa los granos empiezan a crecer y se establecen canales entre los poros. Se produce la mayor densificación y cambio estructural. Esta etapa finaliza cuando empiezan a aparecer poros aislados y los límites de grano forman una red continua.
- *Final*: En la etapa final del proceso los poros aislados pueden localizarse en los límites de grano, en la unión de tres o cuatro granos o bien quedarse atrapados dentro de los mismos. Es la etapa decisiva de la sinterización ya que determina las propiedades del material.

En las dos primeras etapas del proceso se asume que el ángulo diedro del límite de grano es de 180°, lo que supone que la energía límite de grano es menor que la energía de la superficie de la partícula. Como se muestra en la Figura 2.8, muchos poros tienen ángulos diedros menores de 180°.



Figura 2.8. Variación del ángulo diedro debido a la relación entre γ_{bg} y γ_{sv} (Ecuación 1.1).

Según la Figura 2.8, ángulos diedros bajos (<180°) dan lugar a poros elongados, mientras que ángulos diedros altos (\geq 180°) dan lugar a poros esféricos. El valor del ángulo diedro es crítico para la contracción de los poros y por tanto para la densificación del material debido a que cuando el ángulo diedro es demasiado bajo, los poros serán estables en la estructura de forma que existe un valor de densidad límite. Por otra parte, a medida que el grano crece el número de granos que intersectan un poro decrecerá así que los poros serán inestables y contraerán. Sin embargo, hay que tener en cuenta que a medida que el tamaño aumenta, la distancia de difusión se incrementa y la velocidad de contracción decrece, haciendo que la eliminación de poros se ralentice, tal y como se muestra en la Figura 2.9 donde se representa el ángulo diedro crítico en función del número de granos que lo rodean.

En la mayoría de los casos no se alcanza una situación de equilibrio con una configuración de mínima energía, ya que los bordes de grano



Figura 2.9. Estabilidad de los poros en el estado final de la sinterización en función del número de granos con los que los poros contactan.

tienden a seguir moviéndose, haciendo que el grano crezca, y decreciendo, por tanto, su área hasta alcanzar un estado de mínima energía que correspondería a unos bordes de grano planos. En el caso ideal, los bordes de grano continuarán migrando hasta que todas las superficies internas sean eliminadas obteniéndose un monocristal. Sin embargo, en los sistemas reales se obtienen densidades menores que la teórica debido a que quedan poros aislados dentro de los granos, como consecuencia de la movilidad de los bordes de grano.

2.1.4. Variables que afectan a la sinterización

Independientemente de la técnica usada para la sinterización, existe una serie de factores relacionados con el proceso de sinterización o relacionados con el material de partida que dará lugar a una variedad de características concretas en el material resultante (Tabla 2.1).

VARIABLES RELACIONADAS CON EL MATERIAL	VARIABLES RELACIONADAS CON EL PROCESO		
Forma de las partículas	Temperatura		
Tamaño de las partículas	Tiempo		
Distribución de tamaños	Presión		
Grado de dispersión	Atmósfera		
Composición	Velocidad de calentamiento		
Grado de pureza	Velocidad de enfriamiento		
Grado de homogeneidad			

Tabla 2.1. Variables que afectan a la sinterización y a la microestructura.

Las variables relacionadas con el material influyen fundamentalmente en la compactación y en la sinterización, es decir, en la densificación y en el crecimiento de grano. El resto de variables son de carácter termodinámico y su efecto ha sido ampliamente estudiado sobre el proceso de sinterización^[2,7,8].

2.1.5. Crecimiento de grano

Durante el estado final de la sinterización, junto con la eliminación de los poros o densificación, se produce un crecimiento de grano modificando la microestructura (Figura 2.5.a). Durante este proceso el tamaño de grano promedio se incrementa con el tiempo a medida que los granos más pequeños son absorbidos por los granos más grandes. Debido a que el volumen del material permanece constante, para que un grano crezca otro tiene que contraer. Los granos crecen por movimiento de los bordes de grano y aunque si pueden desaparecer, en general no se forman nuevos granos. El crecimiento da lugar a una disminución del área total de los bordes y, por tanto, a una reducción de la energía de borde de grano total. Así, el crecimiento de grano es un proceso favorable termodinámicamente y siempre ocurrirá a menos que esté limitado cinéticamente.

El transporte de masa paralelo a los bordes de grano durante la sinterización favorece la densificación, mientras que el transporte perpendicular, a través de los bordes de grano, conduce a la migración del borde de grano y al crecimiento del mismo. El crecimiento de grano puede incrementar la distancia de transporte para el flujo de masa que contribuye a la densificación y por tanto puede disminuir la velocidad de densificación. Velocidades de crecimiento de grano altas pueden promover el aislamiento de los poros dentro de los granos y de ese modo impedir adicionalmente la densificación.

La mayor parte de las propiedades de los materiales cerámicos depende críticamente del tamaño de grano, de la porosidad y de las microestructura que se desarrolla durante el crecimiento de grano. Por este motivo es muy importante controlar el crecimiento de grano para lograr las propiedades deseadas del material.
2.2. Fundamentos de la sinterización mediante descarga eléctrica pulsada

La sinterización mediante descarga eléctrica pulsada (Spark Plasma Sintering, SPS) es una técnica desarrollada en las últimas décadas que permite la densificación de materiales a temperaturas más bajas y en tiempos más cortos que con las técnicas convencionales. Esta método se aplica en la sinterización de diferentes tipos de materiales entre los que se incluyen óxidos^[9-15], carburos^[16,17], nitruros^[18], materiales compuestos^[19,20], como puede observarse en la Tabla 2.2^[21].

CLASIFICACIÓN		MATERIALES SINTERIZADOS MEDIANTE SPS
Metales		Fe, Cu, Al, Ag, Ni, Cr, Mo, Sn, Ti, W, Be (prácticamente cualquier metal)
Cerámicos	Óxidos	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , MgO, SiO ₂ , TiO ₂ , HfO ₂
	Carburos	SiC, B ₄ C, TaC, TiC, WC, ZrC, VC
	Boruros	Si ₃ N ₄ , TaN, TiN, AlN, ZrN, VN
	Nitruros	TiB ₂ , HfB ₂ , LaB ₆ , ZrB ₂ , VB ₂
	Fluoruros	LiF, CaF ₂ , MgF ₂
Cerámicos-metales (Cermets)		Si ₃ N ₄ -Ni, Al ₂ O ₃ -Ni, ZrO ₂ -Ni, Al ₂ O ₃ -TiC, BN-Fe, WC-Co-Fe
Compuestos intermetálicos		TAl, MoSi ₂ , Si ₃ Zr ₅ , NiAl, NbCo, NbAl,
		LaBaCuSO ₄ , Sm ₂ Co ₁₇
Otros materiales		Materiales orgánicos, materiales
		compuestos

 Tabla 2.2. Materiales sinterizados mediante SPS.



Figura **2.10***. Esquema del proceso de sinterización mediante: (a) prensado en caliente y (b) descarga eléctrica pulsada.*

Así, mientras que en la sinterización mediante prensado en caliente los pistones, la matriz y los polvos se calientan directamente por radiación y ocasionalmente por convección y/o conducción, en la sinterización mediante descarga eléctrica pulsada los pistones transfieren la electricidad y el efecto Joule calienta directamente los polvos^[22].

La utilización de la sinterización mediante descarga eléctrica pulsada permite la obtención de materiales de elevada densidad a temperaturas más bajas que las técnicas convencionales y con reducidos tiempos de sinterización, consiguiendo con ello un mejor control del tamaño de grano y una mayor facilidad para obtener materiales nanoestructurados.

2.2.1. Inicios de la sinterización mediante corriente eléctrica

Según la literatura se le atribuye a Bloxam la primera patente en sinterización mediante corriente continua directa en 1906, aunque la historia de la tecnología relacionada con el proceso de sinterización mediante descarga eléctrica pulsada se inició a finales de 1930, cuando se introdujo en EE.UU. el proceso de sinterización usando energía eléctrica. En Japón, se investigó y patentó en los años 60 un proceso de sinterización basado en la aplicación de corriente pulsada conocido como sinterización por descarga eléctrica (Electric Discharge Sintering, EDS). El creador de esta técnica fue Kiyoshi Inoue (1966) y su propuesta fue revolucionaria ya que aplicando este método podría realizarse un sinterizado sin el uso excesivo de presión y temperatura en tiempos considerablemente cortos respecto a las técnicas utilizadas hasta el momento. Sin embargo el uso generalizado de dicha técnica no fue posible debido a la falta de aplicación tecnológica en ese momento, a la existencia de campos limitados donde se podría aplicar para problemas relacionados con la industria y, por útlimo, al coste del equipo. A pesar de ello, este proceso sirvió de inspiración para el desarrollo de otros métodos de sinterización mediante corriente eléctrica pulsada, así a mediados de los años 80 principio de los 90 se comenzaron a desarrollar pequeñas unidades experimentales denominadas "Plasma Activated Sintering" (PAS). Dichas unidades proporcionaban una máxima presión de sinterización alrededor de 5 toneladas y la generación de pulsos

de hasta 800 A y fueron utilizadas, principalmente, para la investigación de materiales. Sin embargo, tras el estreno del proceso SPS como la tercera generación de esta avanzada tecnología, se lograron presiones de 10 a 100 toneladas y corrientes de 2000 a 20000 A, obteniendo una reputación como nuevo proceso industrial para el procesado de materiales compuestos y materiales con función gradiente (FGMs)^[21,22].

Entre 1900 y la primera mitad de 2008 se concedieron más de 640 patentes sobre sinterización mediante corriente eléctrica activada (Electric Current Activated/Assited Sintering, ECAS) en todo el mundo (el 86% de estas patentes fueron concedidas a partir de 1990). En la Figura 2.11 se ha representado el número de patentes ECAS desde 1900 hasta la primera mitad de 2008.



Figura 2.11. Número de patentes ECAS desde 1900 hasta la primera mitad de 2008.

El repentino crecimiento del número de patentes en las dos últimas décadas hizo que esta tecnología se extendiera mundialmente tanto en la comunidad científica como en el sector industrial. Sólo algunos países, especialmente Japón y EE.UU., fueron los que contribuyeron activamente al desarrollo de este método de sinterización^[22].

Hoy en día se considera que la sinterización mediante descarga eléctrica pulsada es una tecnología de fabricación madura y viable y prueba de ello da el importante crecimiento exponencial en el número de artículos publicados a partir de 1990. La versatilidad que ofrece esta técnica de sinterización se ilustra en la Figura 2.12.a-b, donde se muestra el amplio rango de campos de aplicación y la gran variedad de materiales avanzados fabricados^[22].



Figura 2.12. Número de patentes ECAS publicadas desde 1900 a 2008 para (a) materiales funcionales y (b) materiales estructurales.



Figura 2.12 (continuación). Número de patentes ECAS publicadas desde 1900 a 2008 para (a) materiales funcionales y (b) materiales estructurales.

2.2.2. Configuración básica y principios del sistema SPS

La configuración básica de un equipo de sinterización mediante descarga eléctrica pulsada es la que se muestra en la Figura 2.13^[23]. Este equipo consiste en un sistema de prensado uniaxial, una cámara de refrigeración, un generador de corriente eléctrica y un pirómetro que regula la temperatura del sistema. La corriente eléctrica pulsada, que emplea secuencias de pulsos de corriente continua, pasa a través de la matriz de grafito y cuando se propaga de forma homogénea a través del material colocado dentro de la matriz se produce el calentamiento por efecto Joule que favorece los fenómenos de transporte de materia y facilita la sinterización (Figura 2.14).



Figura 2.13. Representación esquemática del equipo de sinterización mediante descarga eléctrica pulsada.



Figura 2.14. Esquema de la corriente fluyendo entre las partículas.

En el caso de materiales no conductores los pulsos generan un campo eléctrico pulsado muy intenso que produce un rápido calentamiento del material y de la matriz el cual influye en el proceso de sinterización. Por tanto, el objetivo principal de la corriente eléctrica es el calentamiento de los polvos de partida hasta lograr su densificación, pero los campos eléctricos favorecen además la activación de mecanismos que mejoran la sinterización, como por ejemplo la eliminación de óxidos de la superficie.

Cuando tiene lugar una descarga entre las partículas del material, se produce momentáneamente un estado local de elevada temperatura, del orden de cientos de grados, que provoca la vaporización y fusión de la superficie de dichas partículas, de forma que se forman cuellos entre las mismas.

Para explicar las elevadas densidades con reducido tamaño de grano obtenidas mediante la sinterización por descarga eléctrica pulsada, se han postulado diversas teorías en las que se decía que durante la etapa inicial del proceso de sinterización, los pulsos de corriente eléctrica aplicados generaban chispas, creándose un plasma entre las partículas, el cual eliminaba de la superficie de las mismas las especies adsorbidas, como CO₂, H₂O, OH-. Se proponía que esta limpieza mejoraba los procesos de difusión (Figura 2.15), favoreciendo con ello la densificación del material. Sin embargo, hasta la fecha no ha habido confirmación directa de la existencia de dicho plasma^[1,23].

Un aspecto importante a tener en cuenta, especialmente cuando se trabaja con materiales no conductores, son los gradientes de temperatura. Para conseguir una homogeneidad en el material sinterizado es necesario evitar o minimizar esos gradientes de temperatura^[24]. Parámetros como el



Figura 2.15. Transferencia de material durante el proceso de sinterización.

tamaño y la forma de la matriz y de los pistones empleados, su conductividad eléctrica y térmica, el espesor del mismo, la presión y la velocidad de calentamiento empleadas, el contacto existente entre la matriz y los pistones de grafito, las propiedades eléctricas y térmicas del material que se pretende sinterizar así como la masa del mismo, son factores que influyen en la distribución de temperaturas.

En lo que respecta a la presión, esta hace que aumente el número de partículas que rodean a una de ellas y mejore el contacto entre las mismas, favoreciendo de esta forma, los mecanismos de difusión. Además, la presión tiene un efecto directo en el reordenamiento de las partículas de polvo, en la eliminación de poros y en la destrucción de posibles aglomerados formados, contribuyendo nuevamente a la mejora de la densificación de las muestras.

Por todo lo explicado anteriormente, la sinterización mediante descarga eléctrica pulsada presenta una serie ventajas frente a otros métodos de sinterización convencionales como la sinterización sin presión (Pressureless Sintering, PLS), sinterización mediante prensado en caliente (Hot Pressing, HP) o la sinterización mediante prensado isostático (Hot Isostatic Pressing, HIP). Entre estas ventajas se incluyen una mayor facilidad de operación, un mayor ahorro de energía al tratarse de un proceso más eficiente, un control preciso de la energía de sinterización, una elevada velocidad de procesado y una alta reproducibilidad, seguridad y fiabilidad, siendo quizá la ventaja a destacar que la sinterización mediante SPS permite la obtención de materiales de elevada densidad utilizando tiempos cortos de mantenimiento y temperaturas más bajas que con otros métodos de sinterización^[22/21]. Estas condiciones minimizan la pérdida de material por evaporación, la transformación a fases no deseadas e inhibe el crecimiento de grano, por lo que los materiales obtenidos presentan mejores propiedades mecánicas, mejor resistencia a la oxidación y a la corrosión y mejoras en la microestructura^[1,22,23].

2.2.3. Parámetros que afectan a la sinterización mediante descarga eléctrica pulsada

Los parámetros relacionados con el proceso de sinterización mediante descarga eléctrica pulsada son la corriente eléctrica, la presión aplicada y la velocidad de calentamiento. La corriente eléctrica y la temperatura de sinterización son parámetros dependientes del efecto Joule, fuente de activación térmica en la matriz cuando la muestra no es conductora, o en la matriz y la muestra cuando esta última conduce la electricidad. La presión ejerce un papel crucial en la densificación de materiales, ya que como se explicó anteriormente, la aplicación de presión favorece el reordenamiento de las partículas de polvo y deshace los posibles aglomerados formados, contribuyendo de este modo a mejorar la densificación del material. En cuanto a la velocidad de calentamiento en este método de sinterización es mucho más elevada que en otros (> 1000 °C/min) lo que evita mecanismos de difusión que generan crecimiento de grano y favorece aquellos que mejoran la densificación, aunque en muestras no conductoras la elevada velocidad de calentamiento puede dar lugar a gradientes térmicos que dificultan la obtención de materiales homogéneos^[1,23].

2.2.3.1. Efecto de la corriente

La distribución de corriente en un equipo de sinterización por descarga eléctrica pulsada es de gran importancia debido a que esta influye en la distribución del calor generado y, por lo tanto, causa efecto sobre el transporte de materia. La distribución de corriente depende fundamentalmente de la geometría de la matriz de grafito empleada, así como de la conductividad eléctrica y térmica de la matriz y del material a sinterizar. U. Anselmo-Tamburini y col.^[24] han calculado la distribución de corriente que pasa por un material conductor, como el cobre, y otro aislante, como la alúmina a temperatura ambiente, aplicando un voltaje de 4 V. En la Figura 2.16 se muestran los resultados obtenidos. En el caso de muestras no conductoras, no se espera que se produzca un calentamiento por efecto Joule a temperatura ambiente. Por el contrario, en el caso del Cu, el calentamiento Joule se produce inmediatamente. En ambos casos sin embargo, la mayor densidad de corriente se produce en la zona de contacto con los pistones.



Figura 2.16. Distribución de corriente en el equipo SPS para (*a*) una muestra aislante de alúmina y (*b*) una muestra conductora de cobre.

El patrón de pulsos se compone de una secuencia de pulsos de corriente seguido de una ausencia de la misma, de forma que un patrón 12:2 significa que se aplican 12 pulsos de corriente seguidos de una duración de 2 pulsos en ausencia de corriente.

A modo de ejemplo, en la Figura 2.17 se representa una secuencia 8:2. El papel del patrón de pulso en la sinterización en el método SPS ha sido objeto de numerosas investigaciones, así U. Anselmo-Tamburini y col.^[24,25] también estudiaron el efecto de los pulsos de corriente sobre la reactividad entre el Si y el Mo. Ellos ensayaron distintos patrones de pulsos de forma que el valor promedio fuera siempre constante.



Figura 2.17. Patrón de pulsos 8:2 (on:off) en el sistema SPS.

Los resultados indicaron que la dirección de la corriente aplicada no tenía ningún efecto sobre el espesor de la capa de MoSi₂ formada. Además, la velocidad de crecimiento de la capa en el rango de temperaturas estudiado (1070-1270 °C) resultó ser independiente del patrón de pulsos empleado. Z. Shen y col.^[9] realizaron un estudio de la influencia de los distintos parámetros del sistema SPS sobre la sinterización de muestras de alúmina. Estudiando la influencia de la secuencia de pulsos aplicada (10:9, 3:1, 36:2) observaron que a pesar de que todas las muestras sinterizadas eran densas a 1200 o 1300 °C, la secuencia de pulsos influía en la velocidad de densificación. A medida que la relación *on:off* de los pulsos aumentaba, el material densificaba a temperaturas más elevadas. Sin embargo, dicha secuencia de pulsos no tenía influencia en el tamaño de grano para muestras sinterizadas a 1200 °C, mientras que a 1300 °C se observaba un decrecimiento en el tamaño de grano a medida que la relación de pulsos aumentaba.

2.2.3.2. Efecto de la presión

La presión es una de las variables más importantes en la sinterización mediante descarga eléctrica pulsada, ya que a igual temperatura la aplicación de presión durante el proceso de sinterización permite obtener densidades más elevadas que en otros métodos de sinterización sin presión. Esto es debido a que la presión favorece una rápida densificación del material ya que tiene un efecto directo en el reordenamiento de las partículas y en la destrucción de los posibles aglomerados formados, especialmente en el caso de polvos nanométricos.

En el caso particular de la alúmina, se puede conseguir un material completamente denso ($\rho \approx 99.9\%$) a temperaturas sensiblemente inferiores

que las empleadas en la sinterización convencional y con un tiempo de mantenimiento de pocos minutos. Además, si se aplica una presión mayor, la temperatura de densificación del material se reduce aún más. El incremento de la presión aplicada puede hacer que cada partícula se rodee de muchas más partículas, aumentando el contacto entre ellas y favoreciendo los mecanismos de difusión. Además, la aplicación de presión permite la ruptura de posibles aglomerados consiguiendo un mejor empaquetamiento del material y, por tanto, un aumento de la velocidad de sinterización.

La presión aplicada tiene dos papeles distintos; por una lado ejerce una función mecánica en el empaquetamiento del cuerpo en verde y por otro lado tiene un papel intrínseco en la sinterización^[1]. Como ya se ha comentado anteriormente, mecánicamente la presión tiene un efecto sobre la reorganización de las partículas y la ruptura de los aglomerados, pero además, la presión posee un efecto intrínseco que está asociado con la fuerza motriz para la densificación como se expresa en la Ecuación 2.2:

$$\frac{d\rho}{(1-\rho)dt} = B\left(\frac{g\gamma}{x+P}\right)$$
 Ecuación 2.2

donde: ρ es la densidad, *B* es la constante que incluye el coeficiente de difusión y la temperatura, *g* es la constante geométrica, γ es la energía superficial, *x* es el tamaño de partícula, *t* es el tiempo y *P* es la presión externa aplicada

El primer término de la Ecuación 2.2 representa la fuerza motriz intrínseca para la sinterización, mientras que la segunda parte de dicha ecuación hace referencia a la fuerza motriz según la presión externa aplicada. Cuando el tamaño de partícula es pequeño (relacionado con γ) la contribución relativa de la presión es pequeña, pero ésta es más importante a medida que el tamaño de partícula aumenta.

La Ecuación 2.3 permite calcular el tamaño crítico de partícula (*x*) a partir del cual la contribución de la presión en la densificación del material llega a ser dominante.

$$P = g\left(\frac{\gamma}{x}\right) \qquad Ecuación 2.3$$

2.2.3.3. Efecto de la velocidad de calentamiento

El efecto de la velocidad de calentamiento ha sido ampliamente estudiado tanto en la sinterización convencional como en la sinterización con aplicación de presión. Una de las diferencias más significativas entre la sinterización convencional mediante prensado en caliente y el método SPS es la velocidad de calentamiento, pudiéndose alcanzar en el segundo caso velocidades superiores a los 1000 °C/min. Una velocidad de calentamiento elevada dificulta el engrosamiento de las partículas y favorece la sinterización del material, aunque estudios sobre el efecto de la velocidad de calentamiento en el método SPS han mostrado resultados contradictorios. La inconsistencia de algunos de los resultados es probablemente la razón de las diferencias entre propiedades de los materiales así como de algunas incertidumbres experimentales^[23].

L. A. Stanciu y col.^[26] han estudiado la influencia de la velocidad de calentamiento (entre 50 y 700 °C) sobre la sinterización de un material conductor, MoSi₂, y un material aislante, Al₂O₃. Observaron que la velocidad de calentamiento no influye sobre la densidad final del material sinterizado a la misma temperatura (1100 °C) y tiempo de mantenimiento (2 min), pero sí tiene influencia en el tamaño de grano en el caso de materiales no conductores, de forma que a medida que aumenta la velocidad de calentamiento disminuye el tamaño de grano.

Contrariamente a estas observaciones, Shen y col.^[9] estudiaron la influencia de la velocidad de calentamiento en la sinterización de la alúmina. Observaron que la velocidad de calentamiento tiene un efecto negativo sobre la densificación del material ya que los valores de densidad decrecían bruscamente desde un 99% para velocidades bajas a valores menores del 96% cuando la velocidad de sinterización era de 350 °C/min. El tamaño de grano, sin embargo, decrecía a medida que se aumentaba la velocidad de calentamiento (de 50 a 200 °C/min).

2.3. Referencias

1. Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of

materials: A review of the spark plasma sintering method. Journal of Materials Science, 41 (2006) 763-777.

- 2. S-J. L. Kang. Sintering, densification, grain growth and microstructure. Elsevier.
- R. Ikegami, Y. Kitami, M. Tsutsumi. Reduction in specific surface area of an alumina powder at a relatively low temperature. Ceramics International, 25 (1999) 183-190.
- V. V. Skorokhod. Development of the ideas of YA. I. Frenkel in the contemporany rheological theory of sintering. Powder Metallurgy and metal Ceramics, 34 (1995) 9-10.
- R. L. Coble. Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models. Journal of applied Physics, 32 (1961) 787-793.
- Z. He, J. Ma. Grain-growth law during Stage I sintering of materials. Journal of Physics D. Applied Physics, 35 (2002) 2217-2221.
- Z. Zuo, J. Rödel. Temperature dependence of constitutive behavior for solid-state sintering of alumina. Acta Materialia, 52 (2004) 3059-3067.
- C. Nivot, F. Valdivieso, P. Goeuriot. Nitrogen pressure effects on non-isothermal alumina sintering. Journal of the European Ceramic Society, 26 (2006) 9-15.

- Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, M. Nygren. Spark plasma sintering of alumina. Journal of the American Ceramic Society, 85 (2002) 1921-1927.
- S. W. Wang, L. D. Chen, T. Hirai. Densification of Al₂O₃ powder using spark plasma sintering. Journal Material Research, 15 (2000) 892-987.
- 11. B-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida. Spark Plasma Sintering of transparent alumina. Scripta Materialia, 57 (2007) 607-610.
- R-G. Duan, G-D. Zhan, J. D. Kuntz, B. H. Kear, A. K. Mukherjee. Spark plasma sintering (SPS) consolidated ceramic composites from plasma-sprayed metastable Al₂TiO₅ powder and nano-Al₂O₃, TiO₂ and MgO powders. Material Science and Engineering A, 373 (2004) 180-186.
- R. Cha^oim. Superfast densification of nanocrystalline oxide powders by spark plasma sintering. Journal of Material Science, 41 (2006) 7862-7871.
- R. Chaim, R. Marder-Jaeckel, J. Z. Shen. Transparent YAG ceramics by surface softening of nanoparticles in Spark Plasma Sintering. Materials Science and Engineering A, 429 (2006) 74-78.
- R. Chaim, M. Kalina, J. Z. Shen. Transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics by spark plasma sintering. Journal of the European Ceramic Society, 27 (2007) 3331-3337.

- F. Guillard, A. Allemand, J-D. Lulewica, J. Galy. Densification of SiC by SPS-effects of time, temperature and pressure. Journal of the European Ceramic Society, 27 (2007) 2725-2728.
- Y. Luo, S. Li, W. Pan, L. Li. Fabrication and mechanical evaluation of SiC-TiC nanocomposites by SPS. Materials Letters, 58 (2004) 150-153.
- Y. Xiong, Z. Y. Fu, H. Wang. Microstructural effects on the transmittance of translucent AlN ceramic by SPS. Materials science and Engineering B, 128 (2006) 7-10.
- L. Ao, H. Wang, H. Kawaoka, T. Sekino, K. Niihara. Fabrication of YAG-SiC nanocomposites by spark plasma sintering. Journal of the European Ceramic Society, 22 (2002) 785-789.
- R. Huang, H. Gu, J. Zhang, D. Jiang. Effect of Y₂O₃-Al₂O₃ ratio on intergranular phases and films in tape-casting alfa-SiC with high toughness. Acta Materialia, 53 (2005) 2521-2529.
- 21. M. Tokita. Mechanism of spark plasma sintering. 13 páginas.
- S. Grasso, Y. Sakka, G. Maizza. Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906-2008. Science and Technology of Advanced Materials, 10 (2009) 24 páginas.

- Z. A. Munir, D. V. Quach. Electric Current Activation of Sintering: A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process. Journal of the American Ceramic Society, 94 (2011) 1-19.
- 24. U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J. E. Garay, Z. A. Munir. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process II. Modeling of current and temperature distributions. Material Science and Engineering A, 394 (2005) 139-148.
- 25. W. Chen, U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay, J. R. Groza, Z. A. Munir. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process I. Effect of dc pulsing on reactivity. Material Science and Engineering A, 394 (2005) 132-138.
- 26. L. A. Stanciu, V. Y. Kodash, J. R. Groza. Effects of Heating Rate on Densification and Grain Growth during Field-Assisted Sintering of α-Al₂O₃ and MoSi₂ Powders. Metallurgical and Materials Transactions A, 32A (2001) 2633-2638.

Capítulo 3:

Molienda mecánica

E n este capítulo se realiza una breve introducción a la molienda mecánica. Primeramente se detallan las etapas que tienen lugar durante el proceso de molienda teniendo en cuenta la diferente naturaleza de los materiales molidos. A continuación se describen algunos de los molinos más comúnmente utilizados en el ámbito de la investigación y también se comentan sus características más relevantes. Para finalizar el capítulo se realiza una breve descripción de las distintas variables que afectan al proceso de molienda.

3.1. Introducción

La molienda mecánica es una tecnología ampliamente utilizada en numerosos procesos industriales. En la industria farmacéutica es empleada para mejorar la homogeneización de los productos que posteriormente se compactan en frío; en la industria metalúrgica se utiliza en procesos de trituración, afino y homogeneización de polvos; y en la industria química en la preparación de cementos y hormigón, de pinturas y pigmentos metálicos, etc^[1]. Otras posibles utilidades de la molienda son la generación de subestructuras de deformación en las partículas para facilitar su posterior sinterización (activación mecánica). También se utiliza habitualmente para la fabricación de aleaciones que no pueden ser conseguidas mediante otros procedimientos. Se trata de las aleaciones mecánicas obtenidas mediante molienda de mezclas de polvos, generalmente dúctiles, de forma que la transferencia de materia se produce mediante aporte de energía mecánica. Finalmente, en el caso de los materiales cerámicos la molienda mecánica se suele utilizar para reducir el tamaño de partícula del polvo^[2].

La molienda mecánica es un proceso tecnológico utilizado desde hace muchos años que intenta mejorar el afino y la homogeneización de los polvos o materiales de partida, tales como metales, cerámicos, compuestos intermetálicos o polvos prealeados, sin que sea necesaria la transferencia de material para alcanzar dicha homogeneización^[2]. En el proceso de molienda mecánica^[3] se producen continuos impactos debido a la presencia de bolas o cuerpos moledores que inducen la soldadura fría y la fractura de las partículas de polvo. Normalmente hay una etapa del proceso en la que se produce un equilibrio entre la soldadura fría y la fractura, obteniéndose polvos con una microestructura muy homogénea^[4]. Los choques entre las partículas pueden ser bola-polvo-bola o bola-polvo-pared interior de la vasija. En las colisiones las partículas de polvo son sometidas, durante tiempos de microsegundos, a grandes tensiones que pueden ser del orden de MPa o incluso de GPa en función del tipo de molino. De este modo las partículas de polvo se refinan obteniéndose polvos ultrafinos con una cierta distribución de tamaños de partículas. La utilización de molinos de alta energía permite ir aún más allá y reducir el tamaño de las partículas a dimensiones micrométricas, e incluso nanométricas^[5], debido a que la energía involucrada en las colisiones es mucho mayor. Así pues, la molienda de alta energía constituye una alternativa excelente para la fabricación de materiales cerámicos avanzados cuyas condiciones de sinterización sean muy exigentes, como sucede con los cerámicos de aplicaciones a ultra-altas temperaturas.

3.2. Proceso de molienda mecánica

El proceso de molienda mecánica comienza con la introducción del polvo (o mezcla de polvos en las proporciones estequiométricas deseadas) en el interior de la vasija junto con los útiles de molienda. Posteriormente el polvo es molido durante un tiempo determinado hasta que se alcanza un tamaño regular en el cual el tamaño de partícula es relativamente homogéneo y uniforme. Las características del polvo inicial son las que determinan la evolución del proceso de molienda, pero es, quizás, la respuesta específica de dicho polvo a la hora de absorber la energía suministrada por las bolas durante la molienda lo que va a determinar el predominio de la soldadura o la fractura según se trate de materiales dúctiles o frágiles.

a) Partículas dúctiles

En la Figura 3.1 se representa la situación correspondiente a un material dúctil. En una primera etapa la deformación predomina sobre la fractura, de forma que los primeros instantes de molienda se caracterizan por la deformación del polvo que, atrapado entre las bolas, comienza a



Figura 3.1. Etapas del proceso de molienda para un material dúctil.

adquirir una morfología aplastada o en forma de láminas (microforja). Seguidamente, las partículas deformadas se sueldan entre sí (soldadura fría) por la acción de los cuerpos moledores, es decir, como consecuencia de los impactos y del aumento de temperatura que se desarrolla en el interior del recipiente, dando lugar a partículas de mayor tamaño y espesor. A pesar de ello, las partículas tienen una estructura laminar, por lo que su volumen equivalente es muy superior al que realmente poseen. El proceso evoluciona a través de la formación de partículas equiaxiadas que se fracturan fácilmente debido a que están fuertemente deformadas, por lo que en la siguiente etapa la fractura predomina sobre la deformación. Seguidamente, las partículas fracturadas se sueldan entre sí dando lugar de nuevo a partículas de mayor tamaño, pero ahora sin ningún tipo de preferencia en la orientación (orientación desordenada) adquiriendo una morfología equiaxiada. Nuevamente las partículas de mayor tamaño se fracturan volviendo a repetirse el proceso. El resultado final será pues un polvo uniforme constituido por partículas con un elevado grado de deformación y cuyo tamaño dependerá del compromiso existente entre los procesos de fractura y de soldadura^[8]. Conviene mencionar que, a su vez, estas partículas pueden estar unidas entre sí mediante fuerzas superficiales débiles, dando lugar a la formación de aglomerados blandos que pueden ser fácilmente dispersados, por ejemplo, mediante baño de ultrasonidos. Con independencia de la eficacia de la molienda para refinar el polvo de partida, así como de la existencia o no de aglomerados blandos, no cabe duda que este proceso conlleva una progresiva reducción del tamaño de cristalito que podría ser estimado mediante difracción de rayos X.

b) Partículas frágiles

En este caso la fractura predomina sobre la deformación, especialmente cuando se trata de materiales muy duros como los cerámicos de ultra-altas temperaturas. A medida que aumenta el tiempo de molienda el tamaño de partícula disminuye hasta alcanzar un cierto valor límite, debido a que al disminuir el tamaño de la partícula su resistencia a fractura aumenta. De este modo, a partir de un tamaño límite la energía de molienda es insuficiente para continuar fracturando las partículas por mucho que se aumente el tiempo de molienda. Este valor límite depende de la intensidad de la molienda y, por esta razón, para reducir el tamaño de partícula hasta dimensiones nanométricas la molienda convencional resulta insuficiente, siendo pues necesario recurrir a la molienda de alta energía.

Según lo expuesto anteriormente se podría deducir que el valor límite de tamaño de partícula dependerá exclusivamente de la intensidad de molienda. Sin embargo, esto sólo será estrictamente cierto en ausencia de procesos de soldadura fría. Efectivamente, las temperaturas y presiones que se desarrollan durante la molienda de alta energía pueden ser lo suficientemente elevadas (del orden de 400 °C y tensiones de compresión de aproximadamente 6 GPa en un breve período de tiempo de alrededor de 10⁻⁶ a 10⁻⁵ s) para provocar la soldadura fría incluso entre partículas frágiles como las cerámicas^[9]. En este caso el tamaño de partícula deberá ser siempre superior al tamaño del cristal, puesto que cada partícula es el resultado de la unión, mediante soldadura fría, de diferentes partículas

c) Mezcla de partículas dúctil-dúctil

Benjamín y col.^[10] describieron el mecanismo de molienda en un sistema compuesto por dos materiales dúctiles. Como se muestra en la Figura 3.2, de nuevo hay un primer estado donde los componentes dúctiles adquieren formas planas mediante un proceso de microforja, donde la soldadura predomina sobre la fractura. En el siguiente estado las partículas planas se sueldan entre sí y forman una estructura laminar que se fractura cuando adquiere un cierto tamaño. Al aumentar el tiempo de molienda las láminas van desapareciendo, de forma que tras un cierto tiempo de molienda se obtiene un nuevo polvo aleado mecánicamente muy homogéneo, cuya composición es similar a la de la mezcla inicial^[11].



Figura 3.2. Etapas del proceso de molienda para mezclas de partículas dúctiles.

d) Mezcla de partículas dúctil-frágil

La evolución microestructural durante el proceso de molienda de un sistema compuesto por un material dúctil y por otro frágil ha sido estudiada por Benjamin^[12]. Durante la etapa inicial del proceso el componente dúctil se deforma como consecuencia de las múltiples colisiones producidas entre las bolas y el polvo, mientras que, por el contrario, el componente frágil sólo se fractura. Posteriormente se produce la soldadura entre las partículas planas del material dúctil, pero ahora con partículas frágiles que quedan atrapadas en las dúctiles. Seguidamente se desarrollan estas partículas compuestas que crecen hasta que, al igual que en el caso anterior, se fracturan. El resultado final es un rápido proceso de dispersión de las partículas duras en el material dúctil^[13], como se ilustra en la Figura 3.3, dando lugar a un material compuesto tipo metal-cerámico (cermet). En este caso el proceso de difusión se ve favorecido por el aumento de temperatura que se produce durante el proceso de molienda mecánica.

e) Mezcla de partículas frágil-frágil

En este caso, similar al ya descrito anteriormente para partículas frágiles, el proceso de molienda mecánica se suele utilizar como etapa previa a la sinterización de materiales compuestos tipo cerámico-cerámico. Durante la molienda se ha observado que el componente más duro comienza a fragmentarse para seguidamente embeberse en la matriz del componente más blando. Los posibles mecanismos que pueden contribuir a



Figura 3.3. Etapas del proceso de molienda de partículas dúctil-frágil.

la transferencia de material durante la molienda mecánica de componentes frágiles pueden incluir deformación plástica, lo cual es posible por un aumento local de la temperatura, deformación de la superficie y microdeformación en volúmenes sin defectos^[14]. La ventaja que ofrece esta molienda es doble, por un lado el refinamiento de los polvos de partida y, por otro, la distribución homogénea de los componentes antes de proceder a la etapa de sinterización. Sin embargo, aun cuando se trate de partículas frágiles su diferente naturaleza puede afectar a la efectividad de la molienda debido a que se trata de un proceso ciertamente complejo en el que intervienen multitud de factores. A pesar de la utilidad de este tipo de molienda existen pocos estudios en la literatura de carácter fundamental orientados a esclarecer el papel que juegan los diferentes materiales en la molienda del conjunto, especialmente cuando se utiliza molienda de alta energía.

3.3. Tipos de molinos

En la molienda mecánica se emplean molinos que se diferencian entre sí en la energía puesta en juego durante el proceso de molienda, la capacidad o el volumen de molienda, la eficiencia de la molienda, etc. Atendiendo a la intensidad de la molienda, los molinos se suelen clasificar en molinos de baja, media y alta energía^[2]. Principalmente existen cinco tipos de molinos que son comúnmente usados en el ámbito de la investigación.

Molino vibratorio: El molino vibratorio más común tiene una vasija donde se ubican el polvo y las bolas, que se sujeta con una abrazadera y se cambia el movimiento de atrás hacia delante cientos de veces por minuto. El movimiento de atrás hacia delante es combinado con un movimiento lateral, obteniéndose un movimiento tridimensional. En cada cambio, las bolas impactan con la muestra. A este molino se le considera un molino de baja energía (Figura 3.4).

Este tipo de molino se caracteriza por tener amplitudes de vibración variable y medios moledores de diferentes tamaños, y durante su utilización se pueden alcanzar temperaturas del orden de 200 °C^[11]. Las ventajas que proporciona este mecanismo de molienda son: distribución uniforme del tamaño de partículas, facilidad de carga y de descarga del material y capacidad para moler una gran variedad de materiales. Por otro lado las desventajas son: contaminación del material y sistema complejo para su construcción.



Figura 3.4. Molino vibratorio.

Molino centrífugo o convencional: El movimiento del contenedor se realiza en un plano horizontal. Las fuerzas centrífugas que se originan del movimiento circular de la vasija impulsan las bolas contra la pared interior e impactan con el producto. En este tipo de molino predominan los efectos de impacto y de fricción. Este molino puede ser considerado como un molino de media energía (Figura 3.5).

Molino planetario: El movimiento del molino planetario involucra rotación del contenedor sobre dos ejes verticales paralelos, uno de ellos se sitúa en el centro del plato de molienda y el otro en el propio eje de la vasija. Por tanto, el contenedor gira sobre su propio eje y sobre el eje central. Con el fin de aumentar la efectividad en la molienda, el contenedor



Figura 3.5. Molino centrífugo.

y la plataforma giran en sentidos opuestos. Las fuerzas centrífugas generadas por la rotación en el contenedor y en la plataforma son aplicadas sobre las bolas y los polvos en el interior de la vasija. Debido al movimiento de la vasija existe un rozamiento de las bolas con las paredes del contenedor (efecto fricción) junto con la proyección libre de las bolas y del polvo hacia la pared contraria del contenedor (efecto impacto), como puede observarse en la Figura 3.6. La energía de impacto de las bolas en este tipo de molino es mayor que en el molino convencional y pueden ser modificadas mediante la regulación de la velocidad de rotación de la plataforma.



Figura 3.6. Movimiento de las bolas y los polvos en el interior de la vasija de un molino planetario.

Cabe destacar que cuando se trata de transmitir una moderada energía de impacto, bajo un sistema mecánico de mediana sencillez, el molino planetario se convierte en la primera opción^[9] (Figura 3.7).

Molino de atrición mecánica: Lo más característico de este molino son las hélices que posee en su interior para proporcionar el movimiento y la velocidad a las bolas. Este hecho confiere al proceso una elevada energía de molienda. Las bolas y los polvos son agitados mediante las hélices que giran a una velocidad elevada generando colisiones de alta energía entre las bolas y el polvo. Este molino permite controlar la atmósfera y la temperatura para evitar oxidaciones del polvo durante la molienda, debido



Figura 3.7. Molino planetario.

a que el contenedor o vasija no están en movimiento, y permite instalar un intercambiador de calor y una cámara de atmósfera controlada. Además, en este tipo de molino se puede introducir mayor cantidad de muestra que en los anteriores (desde 0.5 a 40 kg). A este molino se le denomina Atritor (Figura 3.8). El concepto más importante del Atritor es que la entrada de energía es utilizada directamente para agitar los medios que permiten moler, y no se utiliza ningún sistema para rotar o vibrar las vasijas originando pérdidas de potencia^[15]. Se pueden encontrar dos opciones de configuración, la de eje horizontal (Figura 3.9.a) y la de eje vertical (Figura 3.9.b), siendo esta última la más común.


Figura 3.8. Molino Atritor.



Figura 3.9. Diferentes configuraciones del molino Atritor: (a) molino de eje horizontal y (b) molino de eje vertical.



Figura 3.9 (continuación). Diferentes configuraciones del molino Atritor: *(a)* molino de eje horizontal y *(b)* molino de eje vertical.

Molino de alta energía: La operación de molienda se realiza mediante agitación del contenedor a alta frecuencia en ciclos complejos que involucran movimientos tridimensionales. El polvo y las bolas se ubican en la vasija que se sujeta con una abrazadera y que se agita enérgicamente con un movimiento de atrás hacia delante combinado con otro lateral, describiéndose una trayectoria en forma 8 y obteniéndose de este modo un movimiento tridimensional. Las diferentes fuerzas generadas impulsan las bolas contra la pared interior de la vasija donde colisionan con los polvos. En este tipo de molino los efectos que predominan son de impacto y de fricción. El movimiento de la abrazadera tiene una amplitud aproximada de 5 cm y una velocidad de unas 1200 rpm, por ello las bolas alcanzan velocidades del orden de 5 m/s, dando lugar a fuerzas de impacto consideran de alta energía, debido a la elevada energía de colisión y a la alta frecuencia de colisiones producida por las bolas (Figura 3.10).



Figura 3.10. Molino de alta energía.

3.4. Factores que afectan a la molienda mecánica

Las dos magnitudes fundamentales que afectan a la efectividad de la molienda mecánica son: a) la energía mecánica suministrada a las partículas en cada colisión y b) la probabilidad de colisión. Sin embargo, para conocer el proceso de molienda mecánica es necesario tener en cuenta las variables que afectan a dicho proceso, tales como: las materias primas, el tipo de molino, el agente controlador del proceso, la relación bolas-masacarga, el nivel de llenado del contenedor, la velocidad de molienda, el tiempo de molienda y la atmósfera de molienda, entre otras. Estas variables que permiten controlar el proceso no son completamente independientes; así por ejemplo, el tiempo de molienda óptimo dependerá del tipo de molino, del tamaño de las bolas, de la temperatura de molienda, etc. A continuación se describen las principales variables experimentales disponibles para el control del proceso.

Las materias primas utilizadas para la molienda mecánica son polvos comerciales de diferente tamaño de partícula. Como ya se explicó en la sección 3.2, los polvos se pueden clasificar según su ductilidad, pudiéndose predecir si durante el proceso predominará la soldadura fría o la fractura.

Atendiendo al tipo de material y las condiciones de molienda, se pueden utilizar distintos tipos de molinos que se diferencian en la energía, en la capacidad, en la eficiencia de la molienda, etc., como ya se describió anteriormente en la sección 3.3.

Para que tengan lugar impactos de energía suficiente entre las bolas y las partículas debe haber un cierto espacio libre en la vasija. Efectivamente, si el nivel de llenado de la vasija es excesivo, tanto las bolas como el polvo no dispondrán de suficiente espacio para moverse y, por ello, la energía de impacto será muy pequeña, limitando de este modo la efectividad de la molienda^[2]. Por otro lado, si la cantidad de bolas y polvo es muy pequeña el espacio disponible en la vasija será excesivamente grande y, por ello, la probabilidad de colisión será muy limitada, reduciendo también la efectividad de la molienda. Así pues, existe un nivel de llenado óptimo que generalmente se sitúa en torno a los dos tercios del volumen total de la vasija.

El polvo final se contamina en muchas ocasiones debido a los útiles de molienda como son la vasija y las bolas, por tanto, el material del recipiente y de las bolas de molienda es también un factor importante a tener en cuenta^[2]. El impacto de las bolas con las paredes interiores de la vasija puede provocar que parte del material de dichas paredes se desprenda y se incorpore al polvo molido. Se pueden emplear vasijas y bolas de distintos materiales (acero inoxidable, acero endurecido, WC, etc.), utilizándose en muchos casos las de acero inoxidable, por lo que las contaminaciones de hierro y cromo son muy habituales^[6,7]. Cuando existe afinidad química se deben seleccionar útiles de molienda fabricados con materiales inertes al polvo tratado, para evitar, en la medida de lo posible, la contaminación del polvo final.

Las dimensiones y densidad de las bolas son también variables experimentales que afectan al proceso de molienda mecánica^[2]. Efectivamente, si la masa de las bolas es demasiado pequeña la energía transmitida a las partículas durante las colisiones podría ser insuficiente. Esto se podría resolver utilizando bolas de materiales más densos y/o aumentando el tamaño de las bolas. Pero si el tamaño de las bolas es excesivo se producirían choques entre las bolas con demasiada frecuencia por lo que la velocidad, y en consecuencia su energía cinética que depende de la velocidad al cuadrado, podría ser también insuficiente.

La razón entre el volumen total de bolas y el volumen de polvo es también un aspecto clave. Efectivamente, si se aumenta esta razón, por ejemplo aumentando el número de bolas y disminuyendo la cantidad de polvo para que se mantenga el nivel de llenado de la vasija, la probabilidad de que una partícula sufra una colisión crece, sencillamente porque estaría rodeada por un número de bolas mayor en el mismo volumen. En consecuencia, la energía transferida a las partículas de polvo aumenta y el tiempo de molienda disminuye. Lógicamente esta estrategia no se puede extrapolar de forma indefinida porque la cantidad de polvo molido sería cada vez menor y el rendimiento de la molienda sería inapropiado. Cuando se utilizan molinos de bolas de alta energía la razón bolas/polvo en peso varía de 1 a 10^[8,15]. Sin embargo cuando se utilizan molinos planetarios el valor de esta razón es aproximadamente 10, mientras que si se trata de un molino de atrición ésta se eleva hasta 50 e incluso 100^[2] debido a su alta capacidad.

Como es lógico, parece razonable pensar que al aumentar la velocidad de molienda también aumentará la energía de las colisiones, por lo que si se pretende optimizar la molienda se deberían utilizar las velocidades más elevadas posibles. Sin embargo, esto no siempre es absolutamente cierto. Efectivamente, al aumentar la velocidad de rotación de los contenedores de un molino centrífugo se aumenta la velocidad de las bolas pero hasta un cierto valor límite, ya que por encima de éste las bolas permanecerían inmóviles en las paredes del recipiente. Por tanto, la velocidad de molienda máxima debería ser ligeramente inferior a este valor crítico. Otro aspecto a tener en cuenta es el aumento de la temperatura en el interior de la vasija al aumentar la velocidad de molienda, algo que puede resultar perjudicial en algunas ocasiones dependiendo del objetivo que se pretenda alcanzar con el proceso de molienda^[16]. Un aumento de temperatura favorece la soldadura fría en detrimento de la fractura por lo que si se pretende refinar el tamaño de partícula mediante procesos de fractura se deberá evitar un aumento excesivo de temperatura; de hecho, en ocasiones se utilizan medios criogénicos justamente para evitar la formación de aglomerados duros favoreciendo la fractura. Pero en el caso de que se quiera favorecer el fenómeno de la difusión, como por ejemplo, para la homogeneización o síntesis de soluciones sólidas o aleaciones, un aumento de temperatura resulta ventajoso^[2].

Generalmente, el tiempo de molienda seleccionado debe ser el necesario para lograr un grado de compromiso adecuado entre la fractura y la soldadura en frío de las partículas de polvo. Al aumentar el tiempo de molienda aumenta el número total de colisiones y, por ello, aumenta la temperatura. El tiempo óptimo dependerá del tipo de molino empleado, así como de otros factores tales como la relación bolas/polvo, nivel de llenado, etc. Se debe tener en cuenta que la contaminación del polvo será mayor al aumentar la intensidad de las colisiones y el tiempo de molienda, pudiendo aparecer otras fases no deseadas^[2].

La atmósfera de molienda se considera otra variable importante en el control del proceso, generalmente para prevenir la contaminación y oxidación no deseada de los polvos. Para reducir estos efectos se suele emplear un gas inerte de alta pureza, generalmente argón. En algunos casos, el empleo de una atmósfera rica en nitrógeno puede dar lugar a la formación de nitruros no deseados. Por esta razón, a pesar de ser un gas "inerte", su uso no es recomendado en molienda mecánica^[2]. Sin embargo, cada material requiere unas condiciones específicas y en numerosas ocasiones los niveles de contaminación que pueden ser críticos para un material no lo son para otros.

Por último, otra variable que juega un papel importante en la molienda es el agente de control del proceso. Es un lubricante que se añade a la mezcla inicial durante la molienda para minimizar el proceso de soldadura fría. Estos agentes se fijan sobre la superficie de las partículas de polvo y producen una disminución de la energía de colisión y evitan la formación de aglomerados, permitiendo así el avance del proceso. Los agentes empleados pueden ser tanto sólidos, como líquidos o gases, aunque la mayoría son compuestos orgánicos en estado sólido^[1]. Los agentes más usados son ácido esteárico, hexano, metanol y etanol^[2]. El principal inconveniente de estos compuestos es la descomposición durante el proceso de molienda y su posible incorporación a las partículas de polvo. Dado que la mayoría de estos agentes son compuestos orgánicos cuya composición es, por tanto, carbono, oxígeno e hidrógeno, la contaminación debida a estos elementos resulta inevitable. No obstante, no en todos los

casos esta contaminación actúa en detrimento de las propiedades de los materiales. Finalmente, la proporción óptima de este agente para la molienda depende de la naturaleza del polvo de partida y de la pureza requerida en el polvo final^[2].

El adecuado control de todos los factores que afectan a la molienda mecánica ha permitido alcanzar excelentes resultados en el pasado, especialmente en los se refiere al diseño y fabricación de nuevas aleaciones mediante aleado mecánico. En cuanto al futuro, la molienda mecánica constituye sin duda una excelente herramienta para la obtención de nuevos materiales nanoestructurados, cuyas propiedades sean superiores a las de los materiales convencionales. Se trata pues de un área de investigación emergente, especialmente en lo que se refiere a la obtención de nuevos materiales cerámicos avanzados.

3.5. Referencias

- 1. J. S. Benjamin. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. Metallurgical Transactions, 1 (1970) 2943-2951.
- C. Suryanarayana. Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science, 46 (2001) 1-184.

- M. E. Rabanal, A. Várez, B. Levenfeld, J. M. Torralba. Tratamiento mecanoquímico de la ferrita MgFe₂O₄. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 39 (2000) 277-280.
- P. G. McCormick, F. H. Froes. The fundamentals of mechanochemical processing. Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 50 (1998) 61-65.
- G. Baburaj, K. T. Hubert, F. H. Froes. Preparation of Ni powder by mechanochemical process. Journal of Alloys and Compounds, 257 (1997) 146-149.
- M. E. Rabanal, A. Vález, B. Levenfeld, J. M. Torralba. Magnetic properties of Mg-ferrites after milling process. Journal of the Materials Processing Technology, 143-144 (2003) 470-474.
- M. Martín-Gil, M. E. Rabanal, A. Vález, A. Kuhn, F. García-Alvarado. Mechanical grinding of Si₃N₄ to be used as an electrode in lithium batteries. Materials Letters, 57 (2003) 3063-3069.
- G. González-Gaitano, H. González-Benito. Efecto de la molienda mecánica de alta energía (HEBM) en la microestructura del polimetacrilato de metilo. X Congreso Nacional de Materiales (Donostia-San Sebastián, 18-20 Junio 2008).
- 9. P. R. Soni. Mechanical alloying, fundamental and applications. Cambridge, UK: Cambridge International Science Publishing; 2001.

- J. S. Benjamin, T. E. Violin. The mechanism of mechanical alloying. Metallurgical transactions, 5 (1974) 1929-1934.
- E. M. Ruíz-Navas, C. Edil da Costa, F. Velasco, J. M. Torralba. Aleación mecánica: Método de obtención de polvos metálicos y de materiales compuestos. Revista Metalúrgica, 36 (2000) 279-286.
- J. S. Benjamin. Mechanical alloying, a perspective. Metal Powder Report, 45 (1990) 122-127.
- J. A. Rodríguez, J. M. Gallardo, E. J. Herrera. Structure and properties of attrition-milled aluminium powder. Journal of Materials Science, 32 (1997) 3535-3539.
- 14. R. M. Davis, B. McDermott, C. C. Koch. Mechanical alloying of brittle materials. Metallurgical Transactions, 19 (1988) 2867-2874.
- M. Kis-Varga, D. L. Beke. Phase transitions in Cu-Sb systems induced by ball milling. Materials Science Forum, 225-227 (1997) 121-126.
- Z. H. Chin, T. Perng. Amorphization of Ni-Si-C ternary alloy powder by mechanical alloying. Materials Science Forum, 235-238 (1997) 121-126.

Capítulo 4:

Material y método experimental

E ste capítulo se dedica a la descripción de las técnicas experimentales utilizadas para la obtención y caracterización de los materiales cerámicos avanzados de ZrC y de ZrC-SiC empleados en este estudio. En primer lugar se describe la rutina de preparación de los polvos cerámicos, para seguidamente detallar las técnicas experimentales empleadas para la caracterización microestructural de dichos polvos. A continuación se describe el proceso de sinterización mediante descarga eléctrica pulsada de estos materiales cerámicos, así como la posterior preparación de las muestras sinterizadas hasta alcanzar un adecuado acabado superficial. Por último se comentan las técnicas experimentales empleadas para la caracterización microestructural de las muestras sinterizadas.

4.1. Preparación de los polvos

Como material de partida se han empleado polvos comerciales de ZrC y α -SiC (en ambos casos grado B, H. C. Starck, Goslar, Alemania) con un grado de pureza superior al 99.5% y un tamaño medio de partícula de 3-5 µm y 0.55 µm, respectivamente. Para la realización de este trabajo se han preparado cuatro lotes de polvos, uno de ellos de ZrC puro y los tres restantes combinando los polvos de ZrC y SiC en concentraciones relativas de 95-5, 82.5-17.5 y 70-30% en volumen, respectivamente. Las combinaciones se prepararon en peso, para lo cual se consideró un volumen (*V*) de 100 cm³ de mezcla de polvos, y mediante la densidad (ρ) de cada uno de los compuestos (6.59 y 3.21 g/cm³ para el ZrC y el SiC, respectivamente) se determinó la masa (*m*) de ZrC y de SiC para cada concentración, utilizando la Ecuación 4.1. Una vez conocidas la masa de ZrC y de SiC se determinó la masa total de la mezcla de polvos, y a partir de ella el porcentaje en peso equivalente al porcentaje en volumen de la composición de polvos a preparar.

$\rho = \frac{m}{V}$ Ecuación 4.1

En primer lugar se llevó a cabo la homogeneización de los polvos de partida. Para la realización de dicha operación se utilizaron recipientes de teflón (E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, USA, DE) de 1000 ml de capacidad en los que se introdujeron los polvos cerámicos junto con 200 ml de etanol (Panreac, Madrid, España). Los recipientes de teflón se colocaron sobre placas calefactoras (MC-8 Bunsen, Madrid, España) bajo agitación magnética permanente hasta conseguir aparentemente la completa evaporación del etanol (Figura 4.1.a). Seguidamente los polvos se introdujeron en una estufa a 100 °C en aire durante 24 horas para asegurar la eliminación total de etanol (Figura 4.1.b).



Figura 4.1. (a) Recipiente de teflón empleado en la homogeneización y evaporación del etanol de las mezclas de polvos, y **(b)** estufa calefactora empleada en el secado de las mezclas de polvos.

A continuación las distintas composiciones de polvos preparadas se sometieron a molienda mecánica de alta energía para refinar los polvos y, en el caso de las mezclas, para promover también la mezcla íntima de las partículas de ZrC y SiC. Para ello se utilizó un molino de agitación de alta energía (SPEX 8000D, Spex CertiPrep, Metuchen, Estados Unidos) con dos recipientes de molienda (Figura 4.2). En la Figura 4.3 se muestran las vasijas de acero endurecido utilizadas en el proceso de molienda en las que se introdujo el polvo a refinar junto con el medio moledor, en este caso bolas de WC de 2.385 g y 6.7 mm de diámetro.



Figura 4.2. Molino de agitación de alta energía utilizado para el refinamiento de los polvos cerámicos.



Figura 4.3. Vasijas de molienda y bolas de WC utilizadas para la molienda de alta energía de los polvos cerámicos.

Cada molienda se realizó introduciendo en cada una de las vasijas 3 g de material cerámico (ZrC puro o mezclado con SiC) y 5 bolas de WC, las cuales hacían un total de 12 g. Así pues, la relación en peso bolas/polvo utilizada fue aproximadamente de 4:1, relación apropiada en la molienda con molinos de agitación de alta energía^[1,2]. Así, estudios de molienda realizados para el ZrB₂ determinaron que esta relación en peso bolas/polvo daba lugar a un rápido refinamiento del polvo^[3,4], y debido a las similitudes que presentan el ZrC y el ZrB₂ fue la relación escogida para la realización de este trabajo. En todos los casos la molienda se realizó en atmósfera de aire y con una velocidad de agitación de 1060 ciclos/min. Los tiempos seleccionados para la molienda fueron de 1, 3, 5, 10, 30, 60 y 180 min para cada composición con el objeto de obtener un amplio rango de tamaño de cristales y partículas. Una vez molidos, los polvos se introdujeron en bolsas de polietileno que se cerraron herméticamente.

4.2. Caracterización microestructural de los polvos

La caracterización microestructural de los polvos cerámicos se realizó mediante dispersión láser, difractometría de rayos X, picnometría de He y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. La dispersión láser se empleó para obtener la distribución de tamaños de partícula resultante tras el proceso de molienda, para su posterior comparación con el tamaño de cristalito median mediante difractometría de rayos X. Mediante picnometría de He se determinó la densidad de los polvos de ZrC para las distintas condiciones de molienda. Y por último se investigaron aspectos de la composición química de algunas composiciones de polvo seleccionadas utilizando para ello la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

4.2.1. Dispersión láser

La distribución de tamaños de partícula se evaluó con un equipo de dispersión láser (Mastersizer 2000, Malvern Instruments, Worcestershire, Reino Unido), utilizándose el módulo Hidro 2000MU (Figura 4.4). El equipo cuenta con dos fuentes láser, una de 630 nm y otra de 466 nm de longitud de onda, que proporcionan un incremento de resolución en la región submicrométrica.



Figura 4.4. Equipo de dispersión láser para el análisis del tamaño de las partículas de polvo.

Para la determinación del tamaño medio de partícula (D_a) se adoptó una distribución lognormal, en la cual se utilizaron los datos del diámetro medio ponderado en superficie (D_s), así como los del diámetro medio ponderado en volumen (D_v) determinados por el equipo de medida. Las ecuaciones que relacionan los parámetros anteriormente mencionados ($D_s y D_v$) con la mediana del tamaño de partícula (D_{med}) y la desviación (σ) de la distribución de la función lognormal son las siguientes^[5]:

$$D_{med} = \exp\left(\frac{\ln(D_s) - \frac{2.5}{3.5}\ln(D_v)}{1 - \frac{2.5}{3.5}}\right)$$

$$Ecuación 4.1$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\ln\left(\frac{D_v}{D_s}\right)}{1.5}}$$

$$Ecuación 4.2$$

Una vez obtenidos los valores de D_{med} y σ es posible determinar el valor del tamaño medio de partícula (D_a) a través de la siguiente ecuación^[5]:

$$D_a = D_{med} \exp(0.5\sigma^2) \qquad Ecuación 4.3$$

La metodología seguida para la realización de los ensayos fue la recomendada por el fabricante del equipo de medida, y es la que se indica en el siguiente protocolo:

• Se preparó una disolución acuosa de los polvos (utilizando aproximadamente 1 g de polvo en 25 ml de agua destilada) y

posteriormente se introdujo en un baño de ultrasonidos durante 15 minutos antes de la medida para que se dispersaran las partículas.

- Se añadieron 800 ml de agua destilada y se adicionó la disolución acuosa de los polvos en pequeñas dosis hasta completar un nivel de obscuración de un 12-14%, nivel que permite que haya un número suficiente de partículas de polvo en la disolución para realizar el análisis correctamente.
- Para la determinación del tamaño medio de las partículas se realizó un total de cinco medidas por muestra.

4.2.2. Difractometría de rayos X

Los diferentes lotes de polvos, tanto los de ZrC como los de ZrC-SiC para las distintas condiciones de molienda, se analizaron utilizando un difractómetro de rayos X para determinar el tamaño de cristalito y para también realizar el análisis cualitativo de las fases presentes en dichos polvos. Los experimentos de difracción se efectuaron utilizando un difractómetro de rayos X de alta resolución (Bruker D8 ADVANCE, Karlsruhe, Alemania) (Figura 4.5) que dispone de un monocromador primario de Ge, el cual está situado entre el tubo de rayos X y la muestra. La apertura del detector de rayos X seleccionada fue de 12º 20, con un tamaño de rendija primaria y de divergencia de 2 y 0.6 mm,



Figura 4.5. Difractómetro de rayos X empleado para la recogida experimental de los difractogramas de rayos X de los polvos y muestras cerámicas.

respectivamente. Los experimentos de difracción se realizaron utilizando radiación incidente de Cu K α_1 (λ =1.54060 Å), fijando las condiciones de trabajo del generador a 30 kV y 40 mA.

Para la obtención de los datos de difracción se utilizó la técnica de barrido por pasos. Se seleccionó un intervalo angular de 2 θ comprendido entre 20 y 80° utilizando un paso de barrido de 0.016° y un tiempo de conteo de 3 s por paso. Indexando el difractograma de rayos X con la ayuda de la base de datos PDF2 se identificaron las fases presentes en los diferentes lotes de polvos.

Para la determinación del tamaño de los cristales se utilizaron los datos experimentales de rayos X corregidos por el factor de Lorentzpolarización. Se seleccionó el pico 111 del ZrC por tratarse de un pico intenso que no solapaba con ningún otro. Para el ajuste de cada pico se utilizó la función de perfil de línea de Voigt ($V(2\theta)$) (Ecuación 4.4)^[6]:

$$V(2\theta) = I_{0,L}I_{0,G} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[1 + \left(\pi \frac{2\theta - 2\theta' - 2\theta_0}{\beta_L} \right)^2 \right]^{-1} e^{-\pi \left(\frac{2\theta' - 2\theta_0}{\beta_G} \right)} d(2\theta')$$

Ecuación 4.4

donde $I_{0,L}$ y β_L son la altura máxima del pico y la anchura integral de la componente Lorentziana, respectivamente; a su vez $I_{0,G}$ y β_G son los correspondientes parámetros para el caso de la componente Gaussiana; y 2 θ_0 es la posición del máximo del pico. El modelizado del fondo de intensidades debajo del pico se realizó mediante una función polinómica de primer orden, es decir, utilizando un fondo lineal. El ajuste se llevó a cabo mediante iteraciones con el algoritmo de mínimos cuadrados no lineal de Levenberg-Marquardt hasta alcanzar una completa convergencia^[7].

Una vez ajustado el pico de difracción la determinación del tamaño de cristales de los lotes de polvo en estudio se realizó utilizando el método de la Varianza^[6]. Se asumió que los cristales tenían forma esférica, al ser ésta la morfología de cristal más comúnmente utilizada para describir materiales nanoestructurados. La ecuación que permite determinar el tamaño de estos cristales ($\langle D \rangle$) es la que se muestra a continuación (Ecuación 4.5):

$$\langle D \rangle = \frac{108.81\lambda}{\pi(\beta_{L,h} - \beta_{L,g})\cos\theta_0} \quad para \quad \beta_{L,h} \ge \beta_{L,g} \qquad Ecuación \ 4.5$$

donde el subíndice h se refiere a los polvos cerámicos molidos y el subíndice g se refiere a los polvos cerámicos sin moler.

4.2.3. Picnometría de He

La densidad real de los polvos de ZrC para los distintos tiempos de molienda se determinó mediante picnometría de He. Para ello se empleó un estereopicnómetro manual (Quantachrome Instruments, Hartley Wintney, Reino Unido) (Figura 4.6) con el que se determinó el volumen real de los polvos mediante la utilización del principio de Arquímedes.



Figura 4.6. Estereopicnómetro utilizado para la determinación de la densidad de los polvos de ZrC.

Como fluido desplazador se utilizó He debido a que su radio atómico es tan pequeño que puede penetrar en la porosidad abierta (0.2 nm), y porque no interacciona con la superficie de los sólidos. Además, este gas cumple la ley de los gases ideales y, en caso de mantener la cantidad de gas y la temperatura constante durante todo el ensayo, también cumple la ley de Boyle-Mariotte. Ello permite correlacionar de una manera inmediata la presión a la que está sometido el gas y el volumen que ocupa. Conocidos la masa y el volumen de los polvos y aplicando la Ecuación 4.1 se determinó la densidad de los mismos.

4.2.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se investigaron aspectos de la composición química de algunas composiciones de polvos seleccionadas. Concretamente se analizaron los polvos de ZrC puros sometidos a 180 min de molienda y las distintas composiciones de ZrC-SiC sin moler y tras 180 min de molienda. Para ello se utilizó un espectrofotómetro fotoelectrónico de rayos X (Thermo Scientific, East Grinstead, Reino Unido) (Figura 4.7) equipado con una fuente de radiación monocromática K α de Al a 1486.68 eV con irradiación perpendicular a las muestras (90°). El equipo cuenta además con una fuente de bombardeo de iones de Ar⁺ (energías 1, 2 o 3 keV) situada con una inclinación de 30° respecto a la horizontal de la muestra y con un cañón de compensación de carga de ultra baja energía.

Las muestras en polvo se analizaron utilizando una corriente de emisión de 100 μ A y con el cañón de compensación de carga activado. El análisis de polvo se realizó por punto, con un tamaño de 400 μ m, una corriente de 6 mA y un vacío de 2.2 ·10-7 mbar. Las condiciones utilizadas en la determinación de los espectros completos fueron: 200 eV de energía de paso del analizador, 50 ms de tiempo de mantenimiento, 1 eV de



Figura 4.7. Espectrofotómetro fotoelectrónico de rayos X para la determinación de la composición química de algunas composiciones de polvos seleccionadas.

tamaño de paso de energía del detector y 40 acumulaciones. Para el caso de los espectros de zona las condiciones fueron: 40 eV de energía de paso del analizador, 50 ms de tiempo de mantenimiento, 0.1 eV de tamaño de paso de energía del detector y 50 acumulaciones para el orbital 3d del Zr, 200 para el orbital 1s del C y, por último, 300 para el orbital 2p del Si. El aumento en el número de acumulaciones no afectó en ningún caso a la intensidad o desplazamiento en los espectros, sólo afectó a la mejora en la relación señal/ruido. Se tomó un mayor número de acumulaciones para aquellos elementos que presentaban picos de menor intensidad para así intentar minimizar al máximo el ruido presente en las medidas.

4.3. Sinterización

La densificación de los diferentes polvos y mezclas de polvos se llevó a cabo mediante la técnica de sinterización asistida por descarga eléctrica pulsada, utilizando para ello el equipo Dr. Sinter SPS-2050 (Sumitomo Coal Mining Co., Tokyo, Japón) (Figura 4.8). Para la sinterización el polvo se ubicó directamente en una matriz de grafito de alta resistencia. Antes de introducir el polvo se colocó una capa de papel de grafito de 0.2 mm de espesor en el interior de la matriz para facilitar la posterior extracción de la muestra. Además, para minimizar la pérdida de calor la matriz se protegió con una camisa de lana de grafito de 1 cm de espesor. A dicha camisa de grafito se le mecanizó una ventana de aproximadamente 1x1 cm² que permitía la medición de la temperatura directamente en la matriz.



Figura 4.8. (a) Equipo de sinterización mediante descarga eléctrica pulsada utilizado en la fabricación de las muestras cerámicas, y **(b)** detalle del interior de la cámara durante la sinterización.



Figura 4.8 (continuación). (a) Equipo de sinterización mediante descarga eléctrica pulsada utilizado en la fabricación de las muestras cerámicas, y *(b)* detalle del interior de la cámara durante la sinterización.

La matriz tenía un diámetro interior de 12 mm, un diámetro exterior de 30 mm y una altura de 40 mm. Los pistones, también de grafito de alta resistencia al igual que la matriz, tenían una longitud de 25 mm y un diámetro de 12 mm. Las experiencias se realizaron en la cámara de vacío del equipo. En el interior de dicha cámara se colocaron la matriz y los pistones entre un total de seis separadores de grafito. Cuatro de estos separadores tenían 150 mm de diámetro y 15 mm de espesor, y los dos restantes tenían 70 mm de diámetro y 30 mm de espesor. La matriz, los pistones y los separadores se colocaron con la disposición que se muestra en la Figura 4.9. Esta configuración permite el alineamiento simétrico correcto de la matriz con la ventana del pirómetro óptico para realizar una medida correcta de la temperatura. La matriz y los pistones de grafito, las láminas de grafito y la camisa de lana de grafito se muestran en la Figura 4.10.



Figura 4.9. Representación esquemática de la colocación de cada uno de los elementos en la cámara del equipo y dimensiones de los mismos.



Figura 4.10. Matriz, pistones, camisa y láminas de grafito utilizados en la sinterización de las muestras cerámicas.

El calentamiento hasta los 600 °C se realizó en 2 min y con control manual de la rampa de calentamiento ya que el pirómetro del que dispone el sistema sólo actúa a temperaturas superiores a 600 °C. A partir de esta temperatura ya se emplearon rampas de calentamiento de 100 y 50 °C/min controladas automáticamente; concretamente, se utilizó una velocidad de calentamiento de 100 °C/min en el primer tramo del ciclo de sinterización y de 50 °C/min en el segundo tramo hasta alcanzar la temperatura máxima de sinterización. El calentamiento en el segundo tramo se realizó de forma más lenta ya que en dicho tramo era conveniente seguir el progreso de la temperatura con más detalle porque es donde se espera que ocurra la densificación de las muestras. Las temperaturas finales de sinterización pudieron alcanzar hasta los 2100 °C dependiendo del tiempo de molienda. No se emplearon temperaturas superiores a 2100 °C para evitar el daño del equipo. Los tiempos de sinterización variaron entre 0 y 3 min ya que estos fueron los tiempos requeridos para alcanzar la completa estabilización de los pistones de grafito. Los ciclos empleados en la sinterización de los polvos de ZrC puro son los que se muestran en la Figura 4.11.a-c. En cuanto a los ciclos de sinterización de los polvos de ZrC mezclados con SiC, en la Figura 4.12.a-g se muestran los correspondientes a los polvos de ZrC con un 5% en volumen de SiC, mientras que en la Figura 4.13 se representa el ciclo de sinterización empleado para los polvos de ZrC con un 17.5% y con un 30% en volumen de SiC. En todos los casos se utilizó una presión de 75 MPa y un nivel de vacío de 4-6 Pa. La presión se aplicó desde el comienzo de la sinterización, y la máxima presión de 75 MPa se alcanzó en 2 min.





Figura 4.11. Ciclos de sinterización empleados para el polvo de ZrC puro en las siguientes condiciones: (a) sin moler y 1 min de molienda; (b) 3, 5 y 10 min de molienda; y (c) 30, 60 y 180 min de molienda.



Figura 4.11 (continuación). Ciclos de sinterización empleados para el polvo de ZrC puro en las siguientes condiciones: (*a*) sin moler y 1 min de molienda; (*b*) 3, 5 y 10 min de molienda; y (*c*) 30, 60 y 180 min de molienda.



Figura 4.12. Ciclos de sinterización empleados para el polvo de ZrC-5% SiC en las siguientes condiciones: (a) sin moler; (b) 1 min de molienda; (c) 3 min de molienda; (d) 5 min de molienda; (e) 10 y 30 min de molienda; (f) 60 min de molienda; y (g) 180 min de molienda.





Figura 4.12 (continuación). Ciclos de sinterización empleados para el polvo de ZrC-5% SiC en las siguientes condiciones: (a) sin moler; (b) 1 min de molienda; (c) 3 min de molienda; (d) 5 min de molienda; (e) 10 y 30 min de molienda; (f) 60 min de molienda; y (g) 180 min de molienda.





Figura **4.12** (*continuación*). Ciclos de sinterización empleados para el polvo de ZrC-5% SiC en las siguientes condiciones: (a) sin moler; (b) 1 min de molienda; (c) 3 min de molienda; (d) 5 min de molienda; (e) 10 y 30 min de molienda; (f) 60 min de molienda; y (g) 180 min de molienda.





Figura **4.12** (*continuación*). Ciclos de sinterización empleados para el polvo de ZrC-5% SiC en las siguientes condiciones: (*a*) sin moler; (*b*) 1 min de molienda; (*c*) 3 min de molienda; (*d*) 5 min de molienda; (*e*) 10 y 30 min de molienda; (*f*) 60 min de molienda; y (*g*) 180 min de molienda.



Figura 4.13. Ciclos de sinterización empleados para el polvo de ZrC-17.5% SiC y ZrC-30% SiC en todas las condiciones de molienda.

Para que los ensayos fueran reproducibles la sinterización se llevó a cabo utilizando el modo automático. El programador del horno permitía definir la rampa de calentamiento por tramos, así como la presión aplicada en cada momento. Los datos de tiempo, temperatura, voltaje, corriente y desplazamiento de los pistones se recogieron mediante el software LabView 8.2. Los valores simultáneos de temperatura, fuerza aplicada, corriente eléctrica, voltaje y compactación se registraron en intervalos de 6 s. La presión en este equipo se aplicó mediante una prensa hidráulica con un pistón inferior móvil.

Las curvas de compactación obtenidas a partir de los datos registrados por el dilatómetro del equipo durante la sinterización de las muestras tuvieron que ser corregidas. Esta corrección fue necesaria debido a que los desplazamientos medidos directamente por el dilatómetro además de tener en cuenta la contribución correspondiente a los polvos, también incluye la debida a la expansión de los componentes de grafito del sistema, es decir, de la matriz, los pistones y los espaciadores. Para poder solventar este problema se realizó nuevamente el mismo ciclo de sinterización pero ahora sobre una muestra ya sinterizada y completamente densa. De este modo el desplazamiento medido por el dilatómetro se debe exclusivamente a la expansión de la columna de grafito y de los demás componentes, obteniéndose de esta forma la curva de compactación denominada como "curva 0". Una vez hecho esto se obtuvo la curva de compactación debida a la sinterización de los polvos simplemente restando a la curva de compactación experimental la que se ha denominado como "curva 0". A partir de la curvas de compactación corregidas y conociendo las densidades finales y espesores de las muestras sinterizadas se pudieron obtener las diferentes curvas de densificación utilizándose el procedimiento descrito en más detalle en el ANEXO I.

4.4. Acabado superficial

Los restos de grafito adheridos a las muestras durante la sinterización se eliminaron mediante un equipo de granallado de bolas Peenmatic 750S (Iepco, Leuggern, Suiza) (Figura 4.14.a). En algunos casos se realizó también el desbastado mecánico de las muestras utilizando para ello una rectificadora (Mod. 220-2H, SAIM Metal S.L., España) (Figura 4.14.b) para eliminar por completo los posibles restos de grafito que


Figura 4.14. (a) Equipo de granallado de bolas y **(b)** rectificadora, utilizados ambos para eliminar los restos de grafito adheridos a las muestras sinterizadas.

pudieran haber quedado después del granallado y para garantizar que las superficies de las muestras fueran plano-paralelas.

Una vez que las muestras estuvieron libres de grafito se llevó a cabo el pulido de las superficies de las mismas. Para ello se emplearon paños de pulido y suspensiones de diamante hasta alcanzar un acabado final de 1 µm. La secuencia empleada en el proceso de pulido fue la siguiente: 9 µm-15 min, 6 µm-20 min, 3 µm-25 min y 1 µm-30 min. El pulido se realizó utilizando una pulidora automática Phoenix 4000 (Buehler Ltd., Waukegan, Estados Unidos) (Figura 4.15) aplicando 20 N de carga, 180 r.p.m. y giros opuestos del cabezal de pulido y del paño de pulido. Finalmente, las muestras pulidas se limpiaron con etanol en un baño de ultrasonidos durante 15 min.



Figura 4.15. Pulidora automática y suspensiones de diamante utilizadas en el pulido de las muestras cerámicas.

4.5. Caracterización microestructural de las muestras sinterizadas

La caracterización microestructural de los materiales sinterizados se realizó mediante microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, y medidas de densidad mediante el método de Arquímedes.

4.5.1. Microscopía electrónica de barrido

Para examinar la morfología y el tamaño de los granos de las fases presentes en las muestras sinterizadas, la distribución de los aditivos de sinterización y la porosidad residual se empleó microscopía electrónica de barrido. Las observaciones se realizaron sobre las superficies de fractura de las muestras. Para la adquisición de las imágenes se empleó un microscopio electrónico convencional de presión variable S-3600N (Hitachi, Ibarakiken, Japón) (Figura 4.16) equipado con un sistema de microanálisis (XEDS, XFLASH detector 3001, Röntec GmbH, Alemania). Las imágenes se obtuvieron con electrones secundarios y retrodispersados, en modo de alto vacío, y a un potencial de aceleración de 30 kV.



Figura 4.16. Microscopio electrónico de barrido empleado en las observaciones microestructurales.

4.5.2. Difractometría de rayos X

Al igual que en el caso de la caracterización de los polvos, se empleó difractometría de rayos X para realizar el análisis cualitativo de las fases. Las experiencias de difracción de rayos X se realizaron empleando las secciones transversales de la muestra masiva previamente pulida. Se utilizó el mismo difractómetro de rayos X bajo idénticas condiciones de trabajo que para la caracterización de los polvos, y los difractogramas se interpretaron empleando los mismos métodos de análisis.

4.5.3. Densidad (Método de Arquímedes)

La densidad absoluta (ρ_a) de los materiales fabricados en este estudio se obtuvo mediante la aplicación del método de Arquímedes. Para ello se utilizó una balanza analítica de precisión equipada con el correspondiente accesorio para la determinación de densidades de cuerpos sólidos (CP124S, Sartorius AG; Alemania). En la Figura 4.17 se muestra la balanza con el accesorio de densidad acoplado utilizada en este trabajo.



Figura 4.17. Balanza analítica de precisión con el accesorio para la determinación de densidades acoplado utilizada para la determinación de la densidad absoluta de las muestras cerámicas.

Las medidas se efectuaron empleando agua destilada como medio de inmersión, y en condiciones de temperatura y humedad ambiente. El procedimiento utilizado para determinar la densidad consistió en pesar cada muestra en seco (W_s), en húmedo (W_H) y en inmersión (W_l). Teniendo en cuenta esos tres pesos y considerando la densidad del agua ($\rho_{H_{2O}}$) se calculó la densidad absoluta utilizando para ello la siguiente ecuación:

$$\rho_a = \frac{W_S \cdot \rho_{H_2O}}{W_H - W_I} \qquad \qquad Ecuación \ 4.6$$

Seguidamente se llevó a cabo la determinación de la densidad teórica (ρ_t) de las muestras a partir de las densidades del ZrC (6.59 g/cm³) y del SiC (3.21 g/cm³), y de la proporción en volumen de SiC (V_f) a partir de la relación:

$$\rho_t = 6.59(1 - V_f) + 3.21V_f$$
Ecuación 4.7

Por último, a partir de la densidad absoluta (ρ_t) y de la densidad teórica (ρ_t) se calculó la densidad relativa (ρ_r) de las muestras sinterizadas. Para llevar a cabo su determinación en tanto por ciento se utilizó la siguiente ecuación:

$$\rho_r = \frac{\rho_a}{\rho_t} 100 \qquad \qquad Ecuación 4.8$$

4.6. Referencias

- G. González-Gaitano, H. González-Benito. Efecto de la molienda mecánica de alta energía (HEBM) en la microestructura del polimetacrilato de metilo. X Congreso Nacional de Materiales (Donostia-San Sebastián, 18-20 Junio 2008).
- M. Kis-Varga, D. L. Beke. Phase transitions in Cu-Sb systems induced by ball milling. Materials Science Forum, 225-227 (1997) 121-126.
- C. A. Galán, A. L. Ortiz, F. Guiberteau, L. L. Shaw. Crystallite size refinement of ZrB₂ by high-energy ball milling. Journal American Ceramic Society, 92 (2009) 3114-3117.
- V. Zamora, A.L. Ortiz, F. Guiberteau, M. Nygren, L.L. Shaw. On the crystallite size refinement of ZrB₂ by high-energy ball-milling in the presence of SiC. Journal of the European Ceramic Society, 31 (2011) 2407–2414.
- F. Sánchez-Bajo, A. L. Ortiz, F. L. Cumbrera. Novel analytical model for the determination of grain size distributions in nanocrystalline materials with low lattice microstrains by X-ray diffractometry. Acta Materialia, 54 (2006) 1–10.

- F. Sánchez-Bajo, A. L. Ortiz, F. L. Cumbrera. Analytical formulation of the variance method of line-broadening analysis for Voigtian Xray diffraction peaks. Journal of Applied Cristallography, 39 (2006) 598-600.
- A. L. Ortiz, W. Osborn, T. Markmaitree, L. L. Shaw. Crystallite sizes of LiH before and after ball milling and thermal exposure. Journal of Alloys and Compounds, 454 (2008) 297-305.

Capítulo 5:

Resultados experimentales. Análisis y discusión E n este capítulo se presentan y analizan los resultados experimentales más relevantes que se han obtenido en este trabajo. En primer lugar se muestran los resultados correspondientes al estudio de la influencia de la molienda de alta energía en la cinética de sinterización mediante descarga eléctrica pulsada del ZrC puro. A continuación se analiza el efecto de la presencia y de la proporción de aditivo de SiC, así como la influencia del grado de intensidad de la molienda de alta energía en la cinética de sinterización mediante descarga eléctrica pulsada de los cerámicos de ZrC-SiC.

5.1. Influencia de la molienda de alta energía en la cinética de sinterización del ZrC mediante descarga eléctrica pulsada

Para evaluar el efecto de la molienda de alta energía en la cinética de SPS del ZrC los polvos comerciales de ZrC se sometieron a distintos tiempos de molienda mecánica. El tamaño medio de cristalito del ZrC se determinó haciendo uso del método y procedimiento descrito anteriormente en el capítulo 4. En la Figura 5.1 se muestran los valores del tamaño medio de cristalito obtenidos para los polvos de ZrC en función del



Figura 5.1. Tamaño medio de cristalito del ZrC en función del tiempo de molienda para el polvo de ZrC.

tiempo de molienda. Como puede apreciarse, el tamaño de cristalito decrece primero rápidamente hasta que alcanza aproximadamente 125 nm tras 5 min de molienda, seguidamente disminuye de forma más suave y por último lo hace muy lentamente para tiempos de molienda prolongados (>30 min). Puede observarse como el tamaño de cristalito inicial (3 µm) se reduce hasta alcanzar tan sólo unos pocos nanómetros (~10 nm). Así pues, estos resultados muestran que es posible alcanzar el rango nanométrico en el ZrC puro mediante molienda mecánica de alta energía. Esta tendencia ya se ha observado con anterioridad en el más típico material UHTC ZrB₂^[1-3], y se ha demostrado que se debe al refinamiento del tamaño de cristalito causado mediante fractura frágil de las partículas cerámicas durante las colisiones en la molienda.

En la Figura 5.2.a-h se muestran las curvas de densificación obtenidas para los diferentes polvos de ZrC en función de la temperatura. Como ya se indicó anteriormente, el procedimiento exacto seguido para obtener esas curvas se ha descrito en el Anexo I. Como puede apreciarse en la figura, la forma de la curva es cualitativamente similar en todos los casos estudiados. Efectivamente, siempre se observa un primer tramo lineal de densificación moderada que se puede atribuir a la compactación mecánica del polvo^[4], seguido de un segundo tramo de densificación acelerada y, finalmente, un tercer tramo de densificación gradual que tiende hacia un cierto valor límite. Además, como puede apreciarse en la figura, en ninguna de las curvas se observan saltos abruptos de densificación, lo cual indica que en todos los casos se trata de una sinterización en estado sólido.



Figura 5.2. Curvas de densificación de SPS en función de la temperatura para los polvos de ZrC (a) de partida y sometidos a molienda de alta energía durante (b) 1 min, (c) 3 min, (d) 5 min, (e) 10 min, (f) 30 min, (g) 60 min y (h) 180 min.



Figura 5.2 (continuación). Curvas de densificación de SPS en función de la temperatura para los polvos de ZrC (a) de partida y sometidos a molienda de alta energía durante (b) 1 min, (c) 3 min, (d) 5 min, (e) 10 min, (f) 30 min, (g) 60 min y (h) 180 min.



Figura 5.2 (continuación). Curvas de densificación de SPS en función de la temperatura para los polvos de ZrC (a) de partida y sometidos a molienda de alta energía durante (b) 1 min, (c) 3 min, (d) 5 min, (e) 10 min, (f) 30 min, (g) 60 min y (h) 180 min.



Figura 5.2 (continuación). Curvas de densificación de SPS en función de la temperatura para los polvos de ZrC (a) de partida y sometidos a molienda de alta energía durante (b) 1 min, (c) 3 min, (d) 5 min, (e) 10 min, (f) 30 min, (g) 60 min y (h) 180 min.

Para extraer conclusiones acerca del efecto del tiempo de molienda de alta energía en la sinterabilidad del ZrC mediante SPS, la Figura 5.3 compara ahora las curvas de densificación obtenidas para los diferentes polvos de ZrC en función de la temperatura. En ella se observa que el grado de densificación al comienzo del ciclo de SPS exhibe una dependencia compleja con el tiempo de molienda, ya que para tiempos de molienda cortos (<10 min) el grado de densificación aumenta mientras que para tiempos de molienda prolongados (\geq 30 min) disminuye (esta tendencia ya se ha observado con anterioridad en el ZrB₂^[5]). Puede deducirse también que esta dependencia no puede justificarse atendiendo al tamaño de cristalito del ZrC ya que, como se observó en la Figura 5.1,



Figura 5.3. Comparación de las curvas de densificación de SPS en función de la temperatura para el polvo de ZrC con los diferentes tiempos de molienda.

este disminuye continuamente al aumentar el tiempo de molienda. No obstante, la tendencia observada puede explicarse considerando los resultados obtenidos con los análisis de tamaños de partículas medidos mediante dispersión láser. Estos resultados indican que los cristales resultantes de la molienda de alta energía no forman aglomerados si el tiempo de molienda es corto, ya que el tamaño de partícula del ZrC determinado mediante dispersión láser es similar al tamaño de cristalito obtenido mediante difracción de rayos X. Dichos resultados sugieren pues que durante la primera etapa de molienda el polvo está constituido por partículas monocristalinas de ZrC, de forma que el refinamiento debe tener lugar exclusivamente mediante fractura frágil. Por el contrario, los nanocristalitos obtenidos tras tiempos de molienda prolongados forman aglomerados, ya que cuando se comparan los valores de tamaño de partícula con los de tamaño de cristalito del ZrC se aprecia que los valores de tamaño de partícula son superiores en aproximadamente un orden de magnitud (~110, 130 y 190 nm frente a ~28, 18 y 10 nm tras 30, 60 y 180 min de molienda, respectivamente). Además, hay que tener en cuenta que el tamaño de los poros en los compactos de polvos aumenta a medida que el tamaño de los aglomerados en los polvos (sin compactar) es mayor, y que por tanto, en presencia de estos aglomerados el nivel de densificación durante la etapa inicial es menor^[6]. La aglomeración producida tras largos tiempos de molienda se debe al fenómeno de soldadura fría, proceso favorecido por el aumento local de temperatura (~300-500 °C) que tiene lugar en el sitio de colisión bajo tensiones de compresión muy elevadas (~6 GPa) de muy corta duración (~10⁻⁶-10⁻⁵ s)^[7].

Por otro lado, en la Figura 5.3 puede observarse también un claro desplazamiento de las curvas de densificación hacia temperaturas de sinterización más bajas a medida que aumenta el tiempo de molienda. Este aspecto es de gran importancia ya que dicho desplazamiento indica que la utilización de molienda mecánica de alta energía como etapa previa al proceso de SPS mejora la cinética de sinterización en estado sólido del ZrC. Para cuantificar más adecuadamente esta mejora se han determinado las distintas temperaturas características del proceso de sinterización del ZrC. Dichas temperaturas son las que se indican a continuación:

- i) Temperatura de inicio de sinterización (*T*_{OS}), que es la temperatura a la que se produce la desviación del tramo lineal de la curva de densificación. Esta desviación se atribuye al inicio del proceso de difusión.
- ii) Temperatura de inicio de la etapa intermedia de sinterización (*T*_{OIS}), que es el régimen de sinterización en el que la distribución de poros transforma desde porosidad abierta hasta porosidad cerrada. Este cambio se inicia normalmente al alcanzar aproximadamente el 75% de la densidad teórica^[8].
- iii) **Temperatura de inicio de la etapa final de sinterización (** T_{OFS} **)**, que es el régimen de sinterización en el que se elimina la porosidad cerrada. Esta etapa comienza típicamente al alcanzar aproximadamente el 90% de la densidad teórica^[8].

- iv) Temperatura de transición desde difusión por superficie a difusión por frontera de grano (T_{GBD}), que es la temperatura correspondiente al máximo de la derivada con respecto al tiempo de la curva de compactación^[9].
- v) **Temperatura de densificación límite (** T_{FD} **)**, que es la temperatura a la que se alcanza el máximo nivel de densificación. En algunos casos se obtendrá una densificación completa, mientras que en otros casos no será posible.

En la Figura 5.4.a-e se ha representado la evolución de cada una de estas temperaturas con el tiempo de molienda. En ella puede observarse



Figura 5.4. Evolución de (a) T_{OS} , (b) T_{OIS} , (c) T_{OFS} , (d) T_{GBD} y (e) T_{FD} con el tiempo de molienda de alta energía para los polvos de ZrC. Los símbolos son los datos experimentales y las líneas son ajustes empíricos para seguir mejor las tendencias. Los símbolos abiertos son valores de temperaturas finales determinados en régimen isotérmico (3 min para los polvos de partida y 1 min para los polvos sometidos a 1 min de molienda).



Figura 5.4 (continuación). Evolución de (a) T_{OS} , (b) T_{OIS} , (c) T_{OFS} , (d) T_{GBD} y (e) T_{FD} con el tiempo de molienda de alta energía para los polvos de ZrC Los símbolos son los datos experimentales y las líneas son ajustes empíricos para seguir mejor las tendencias. Los símbolos abiertos son valores de temperaturas finales determinados en régimen isotérmico (3 min para los polvos de partida y 1 min para los polvos sometidos a 1 min de molienda).



Figura 5.4 (continuación). Evolución de (a) T_{OS} , (b) T_{OIS} , (c) T_{OFS} , (d) T_{GBD} y (e) T_{FD} con el tiempo de molienda de alta energía para los polvos de ZrC Los símbolos son los datos experimentales y las líneas son ajustes empíricos para seguir mejor las tendencias. Los símbolos abiertos son valores de temperaturas finales determinados en régimen isotérmico (3 min para los polvos de partida y 1 min para los polvos sometidos a 1 min de molienda).

que T_{OS} , T_{OIS} , T_{OFS} , T_{GBD} y T_{FD} disminuyen todas primero rápidamente a medida que aumenta el tiempo de molienda, para seguidamente hacerlo de forma más lenta. Puede además concluirse de la evolución observada en la figura que no parece muy práctico extender la molienda de alta energía por tiempos superiores a 3 h, ya que la diferencia entre las temperaturas conseguidas tras tiempos de molienda superiores a 60 min no es muy significativa. Como puede observarse en la Figura 5.5 donde se han representado conjuntamente todas las temperaturas características frente al tiempo de molienda, la magnitud de cada una de estas temperaturas es diferente siendo el orden de cada una de ellas el siguiente: $T_{OS} < T_{OIS} < T_{GBD} < T_{OFS} < T_{FD}$.



Figura 5.5. Evolución de T_{OS} , T_{OIS} , T_{OFS} , T_{GBD} y T_{FD} con el tiempo de molienda de alta energía para los polvos de ZrC. Los símbolos son los datos experimentales y las líneas son ajustes empíricos para seguir mejor las tendencias. Los símbolos abiertos son valores de temperaturas finales determinados en régimen isotérmico (3 min para los polvos de partida y 1 min para los polvos sometidos a 1 min de molienda).

A continuación se muestra la representación de las temperaturas características frente a los tamaños de cristalito obtenidos tras el proceso de molienda de alta energía, la cual resulta de gran interés, ya que el tamaño de cristalito es de hecho la variable "microestructural" en este caso. En dicha representación, que se muestra en la Figura 5.6.a-e, puede observarse claramente una progresiva reducción de la temperatura a medida que el tamaño de cristalito de los polvos de ZrC va disminuyendo. Puede apreciarse también en la figura que la reducción es moderada cuando el refinamiento de tamaño de cristalito se limita al rango ultra-fino mientras que es abrupta cuando el refinamiento se extiende al rango



Figura 5.6. Dependencia de (a) T_{OS} , (b) T_{OIS} , (c) T_{OFS} , (d) T_{GBD} y (e) T_{FD} con el tamaño de cristalito de ZrC. Los símbolos son los datos experimentales y las líneas son ajustes realizados a partir de la Ecuación 5.1 para seguir mejor las tendencias. La línea a través de los datos de T_{OFS} es el ajuste utilizado para calcular la energía de activación de la difusión por frontera de grano en el ZrC.



Figura 5.6 (continuación). Dependencia de (a) T_{OS} , (b) T_{OIS} , (c) T_{OFS} , (d) T_{GBD} y (e) T_{FD} con el tamaño de cristalito de ZrC. Los símbolos son los datos experimentales y las líneas son ajustes realizados a partir de la Ecuación 5.1 para seguir mejor las tendencias. La línea a través de los datos de T_{OFS} es el ajuste utilizado para calcular la energía de activación de la difusión por frontera de grano en el ZrC.



Figura 5.6 (continuación). Dependencia de (a) T_{OS} , (b) T_{OIS} , (c) T_{OFS} , (d) T_{GBD} y (e) T_{FD} , con el tamaño de cristalito de ZrC. Los símbolos son los datos experimentales y las líneas son ajustes realizados a partir de la Ecuación 5.1 para seguir mejor las tendencias. La línea a través de los datos de T_{OFS} es el ajuste utilizado para calcular la energía de activación de la difusión por frontera de grano en el ZrC.

nanométrico. Además, cabe esperar que la mejora en la cinética de sinterización de los polvos de ZrC observada con la reducción del tamaño de cristalito a escala nanométrica en realidad sea más pronunciada de lo que de hecho se ha medido aquí debido a que el inicio más temprano de la rampa de calentamiento de 50 °C/min ha ralentizado probablemente la densificación de los polvos nanocristalinos^[10]. En cualquier caso, puede entenderse esta mejora de sinterabilidad aplicando la teoría de la sinterización en estado sólido. Según esta teoría, el refinamiento del tamaño de cristalito desde un tamaño D_1 a otro D_2 (siendo $D_2 < D_1$) reducirá la temperatura requerida para alcanzar un determinado grado de densificación desde T_1 a T_2 de acuerdo a la ecuación^[8]:

$$T_{2} = \frac{1}{\frac{1}{T_{1}} - \frac{km}{Q} \ln \frac{D_{2}}{D_{1}}}$$
 Ecuación 5.1

donde *k* es la constante universal de los gases (8.314472 J/K mol), *m* es una constante que depende del mecanismo de transporte de materia y Q es la energía de activación. Así, aplicando la Ecuación 5.1 utilizando los datos de T_{OFS} y considerando m = 4, se obtiene una energía de activación para la difusión por frontera de grano en el ZrC bajo las condiciones de SPS utilizadas en este estudio de ~2380 kJ/mol. Esta elevada energía de activación justificaría la idea generalizada de que polvos micrométricos de ZrC son "intrínsecamente insinterizables" en estado puro, especialmente cuando la sinterización se lleva a cabo sin aplicación simultánea de presión ya que es de esperar que la energía de activación para sinterización

convencional (sin presión) sea todavía más elevada que la que es para la técnica de SPS.

En la Figura 5.7 se muestran representadas conjuntamente todas las temperaturas características en función del tamaño de cristalito. La conclusión más importante que se extrae de esta figura es que para lograr una buena cinética de sinterización de los polvos de ZrC es necesaria una etapa previa de molienda de alta energía. Esto se debe a que el gran obstáculo que presenta el refinamiento de materiales cerámicos frágiles es la generación de tensiones de compresión muy altas en las colisiones bola-bola. Estas tensiones tan elevadas son necesarias para conseguir el refinamiento de los cristalitos a escala nanométrica ya que la resistencia a fractura es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tamaño de cristalito^[11]. En este contexto, la molienda en húmedo por atrición mecánica sólo es capaz de reducir el tamaño de cristalito hasta ~0.5-0.2 µm debido a las limitadas tensiones de colisión producidas durante el proceso de molienda que son del orden de los MPa^[7]. Al no alcanzarse tensiones de colisión demasiado elevadas y por lo tanto conseguir refinamientos de polvos sólo a la escala micrométrica, la cinética de sinterización de los polvos molidos mejora aunque solo de forma moderada (ver Figura 5.7). En cambio, durante la molienda de alta energía se generan mayores tensiones de colisión, del orden de los GPa^[7]. Estas tensiones permiten un refinamiento del tamaño de cristalito que llega a alcanzar la escala nanométrica haciendo que los polvos de ZrC tengan una sinterabilidad superior. Ciertamente, las tendencias mostradas en la Figura 5.7 sugieren



Figura 5.7. Dependencia de T_{OS} , T_{OIS} , T_{OFS} , T_{GBD} y T_{FD} con el tamaño de cristalito de ZrC. Los símbolos son los datos experimentales y las líneas son ajustes realizados a partir de la Ecuación 5.1 para seguir mejor las tendencias. La línea a través de los datos de T_{OFS} es el ajuste utilizado para calcular la energía de activación de la difusión por frontera de grano en el ZrC.

que con sólo unos minutos de molienda de alta energía es posible lograr una mejora de la cinética de sinterización equivalente a la obtenida tras 24 h de molienda en húmedo por atrición mecánica.

A continuación, en la Figura 5.8.a-b, se muestran las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de dos de las muestras sinterizadas, una obtenida a partir de polvos de ZrC sin moler (Figura 5.8.a) y la otra obtenida a partir de polvos de ZrC sometidos a 180 min de molienda mecánica de alta energía (Figura 5.8.b). Como puede observarse en la micrografía de la Figura 5.8.a, la muestra sinterizada a partir de polvos de ZrC sin moler presenta cierta porosidad residual.



Figura 5.8. Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de los cerámicos de ZrC procesados a partir de (a) polvos sin moler sinterizados mediante descarga eléctrica pulsada a 2100 °C durante 3 min, y de (b) polvos sometidos a molienda de alta energía durante 180 min sinterizados mediante descarga eléctrica pulsada a 1850 °C sin tiempo de mantenimiento.

Por el contrario, el resto de materiales sinterizados a partir de polvos de ZrC molidos durante los diferentes tiempos de molienda, es decir, durante 1, 3, 5, 10, 30, 60 y 180 min, resultaron ser completamente densos en todos los casos. Además, estas micrografías revelan que a medida que los tiempos de molienda de alta energía van aumentando, los granos de ZrC de las muestras sinterizadas son cada vez de menor tamaño. Esto se debe claramente a la combinación de, por un lado los reducidos tamaños de cristalito de los polvos a sinterizar obtenidos tras el proceso de molienda mecánica de alta energía y, por otro lado a las menores temperaturas de sinterización requeridas durante el proceso de densificación gracias, nuevamente, al proceso previo de molienda de alta energía.

La conclusión más relevante que puede extraerse a la vista de los resultados obtenidos en este trabajo es la posibilidad de obtener materiales UHTC de ZrC densos y con una microestructura de grano fino con sólo la utilización de 3 h de molienda de alta energía frente a las 24 h necesarias en el caso de utilizar molienda en húmedo por atrición mecánica. Llegados a este punto conviene recordar que la densificación del ZrC mediante SPS ha sido posible a pesar de que la etapa de molienda se realizó en aire y de que el ciclo de SPS no fue optimizado. Con respecto a la molienda, al no haberla realizado bajo atmósfera inerte es probable que los polvos se hayan pasivado durante dicho proceso. La presencia de oxígeno superficial promueve inicialmente el mecanismo de transporte de materia por evaporación-condensación, el cual favorece el crecimiento del grano durante la densificación[12-15]. Aun así se han obtenido cerámicos de ZrC

densos y con una microestructura de grano fino. En relación a la optimización del ciclo de SPS se propone que los datos de T_{GBD} mostrados en la Figura 5.5.d pueden servir de referencia para una futura optimización del proceso de SPS isotérmica ya que a temperaturas muy inferiores a T_{GBD} la densificación no será completa y a temperaturas muy superiores se producirá un crecimiento de grano significativo.

5.2. Cinética de sinterización mediante descarga eléctrica pulsada de mezclas de polvos ZrC-SiC sometidos a molienda de alta energía

En la segunda parte de este trabajo se va a estudiar la influencia que ejerce la presencia de diferentes proporciones de SiC (5, 17.5 y 30% en volumen) en la cinética de SPS del ZrC. Además, con el fin de evaluar también el efecto de la molienda de alta energía en la cinética de SPS, cada una de las composiciones de polvos preparadas se sometieron, al igual que se hizo con el polvo de ZrC puro, a diferentes tiempos de molienda mecánica. De este modo se ha conseguido obtener una amplia variedad de materiales con diferentes microestructuras para poder llevar a cabo un estudio exhaustivo de la cinética de SPS de los materiales basados en ZrC utilizados en este estudio.

A continuación se muestran las curvas de densificación SPS en función de la temperatura de los distintos lotes de polvos de ZrC-SiC sometidos a molienda de alta energía; concretamente en la Figura 5.9.a-h se muestran las curvas correspondientes a la composición con un 5% en volumen de SiC, en la Figura 5.10.a-h las correspondientes a la mezcla de ZrC con un 17.5% en volumen de SiC y, por último, en la Figura 5.11.a-h las correspondientes a la composición con un 30% en volumen de SiC. Puede observarse que, cualitativamente, la forma de todas las curvas es siempre la misma independientemente del tiempo de molienda y de la proporción de SiC. Efectivamente, se observa un primer tramo lineal de densificación moderada debido a la compactación mecánica del polvo, seguido de un segundo tramo de densificación rápida que finaliza para dar lugar a un último tramo de densificación gradual que tiende hacia el valor límite. Sin embargo, cuantitativamente las curvas de densificación muestran dependencia tanto con el tiempo de molienda como con el contenido de SiC.

La Figura 5.12.a-c compara ahora las curvas de densificación obtenidas para las distintas condiciones de molienda de las tres composiciones de ZrC-SiC. En cuanto a la influencia que ejerce el tiempo de molienda, puede observarse en la figura que el grado de densificación al inicio del ciclo de SPS primero aumenta y a continuación disminuye a medida que aumenta el tiempo de molienda. Este efecto ya se observó anteriormente en el ZrC puro y se ha justificado de igual manera considerando que para tiempos de molienda prolongados se forman



Figura 5.9. Curvas de densificación SPS en función de la temperatura para los polvos de ZrC-5% SiC sometidos a molienda de alta energía durante (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 3 min, (d) 5 min, (e) 10 min, (f) 30 min, (g) 60 min y (h) 180 min.



Figura 5.9 (continuación). Curvas de densificación SPS en función de la temperatura para los polvos de ZrC-5%SiC sometidos a molienda de alta energía durante (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 3 min, (d) 5 min, (e) 10 min, (f) 30 min, (g) 60 min y (h) 180 min.



Figura 5.9 (continuación). Curvas de densificación SPS en función de la temperatura para los polvos de ZrC-5%SiC sometidos a molienda de alta energía durante (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 3 min, (d) 5 min, (e) 10 min, (f) 30 min, (g) 60 min y (h) 180 min.



Figura 5.9 (continuación). Curvas de densificación SPS en función de la temperatura para los polvos de ZrC-5%SiC sometidos a molienda de alta energía durante (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 3 min, (d) 5 min, (e) 10 min, (f) 30 min, (g) 60 min y (h) 180 min.


Figura 5.10. Curvas de densificación SPS en función de la temperatura para los polvos de ZrC-17.5% SiC sometidos a molienda de alta energía durante (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 3 min, (d) 5 min, (e) 10 min, (f) 30 min, (g) 60 min y (h) 180 min.



Figura 5.10 (continuación). Curvas de densificación SPS en función de la temperatura para los polvos de ZrC-17.5% SiC sometidos a molienda de alta energía durante (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 3 min, (d) 5 min, (e) 10 min, (f) 30 min, (g) 60 min y (h) 180 min.



Figura 5.10 (continuación). Curvas de densificación SPS en función de la temperatura para los polvos de ZrC-17.5% SiC sometidos a molienda de alta energía durante (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 3 min, (d) 5 min, (e) 10 min, (f) 30 min, (g) 60 min y (h) 180 min.



Figura 5.10 (continuación). Curvas de densificación SPS en función de la temperatura para los polvos de ZrC-17.5% SiC sometidos a molienda de alta energía durante (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 3 min, (d) 5 min, (e) 10 min, (f) 30 min, (g) 60 min y (h) 180 min.



Figura 5.11. Curvas de densificación SPS en función de la temperatura para los polvos de ZrC-30%SiC sometidos a molienda de alta energía durante (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 3 min, (d) 5 min, (e) 10 min, (f) 30 min, (g) 60 min y (h) 180 min.



Figura 5.11 (continuación). Curvas de densificación SPS en función de la temperatura para los polvos de ZrC-30%SiC sometidos a molienda de alta energía durante (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 3 min, (d) 5 min, (e) 10 min, (f) 30 min, (g) 60 min y (h) 180 min.



Figura 5.11 (continuación). Curvas de densificación SPS en función de la temperatura para los polvos de ZrC-30% SiC sometidos a molienda de alta energía durante (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 3 min, (d) 5 min, (e) 10 min, (f) 30 min, (g) 60 min y (h) 180 min.



Figura 5.11 (continuación). Curvas de densificación SPS en función de la temperatura para los polvos de ZrC-30%SiC sometidos a molienda de alta energía durante (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 3 min, (d) 5 min, (e) 10 min, (f) 30 min, (g) 60 min y (h) 180 min.



Figura 5.12. Comparación de las curvas de densificación SPS en función de la temperatura de los polvos de ZrC-SiC sometidos a molienda de alta energía durante diferentes tiempos y para los distintos contenidos de SiC en estudio: (a) 5% en volumen, (b) 17.5% en volumen y (c) 30% en volumen.



Figura 5.12 (continuación). Comparación de las curvas de densificación SPS en función de la temperatura de los polvos de ZrC-SiC sometidos a molienda de alta energía durante diferentes tiempos y para los distintos contenidos de SiC en estudio: (a) 5% en volumen, (b) 17.5% en volumen y (c) 30% en volumen.

aglomerados duros durante el proceso de molienda, y que la porosidad del compacto aumenta a medida que el tamaño de los aglomerados es mayor, y por tanto, la presencia de estos aglomerados dificulta la densificación de los polvos al inicio del ciclo de SPS. También puede observarse en la figura un claro desplazamiento de las curvas de densificación hacia temperaturas cada vez más bajas a medida que aumenta el tiempo de molienda. De dicho desplazamiento se deduce que el aumento del tiempo de molienda mejora la cinética de SPS de los polvos de ZrC-SiC, siendo esta mejora más pronunciada para la composición con un 5% en volumen de SiC. Sin embargo, la dependencia que presenta la sinterabilidad de los polvos de ZrC con el contenido de SiC es mucho más compleja. Así, la comparación de las curvas de densificación de los polvos de ZrC-SiC y las correspondientes al ZrC puro para un determinado tiempo de molienda revela que para tiempos cortos de molienda (≤ 3 min) la presencia de SiC favorece la sinterabilidad del ZrC al observarse un desplazamiento de dichas curvas hacia temperaturas menores, especialmente con la adición de un 17.5% en volumen de SiC. En cambio, cuando el tiempo de molienda va aumentando (>10 min) se observa el efecto contrario, es decir, la presencia de SiC perjudica la sinterabilidad del ZrC ya que el desplazamiento observado en las curvas de densificación a medida que aumenta el contenido de SiC es hacia temperaturas mayores. Esto hace pensar que la presencia de SiC sólo ayuda a la sinterización del ZrC para tiempos cortos de molienda, ya que de lo contrario la utilización de este aditivo resulta perjudicial.

Para analizar más adecuadamente la influencia que tiene el tiempo de molienda de alta energía y la adición de SiC al ZrC se han determinado las distintas temperaturas características del proceso de sinterización para las composiciones de ZrC-SiC al igual que se hizo en el caso del ZrC puro. Dichas temperaturas son de nuevo: la temperatura de inicio de sinterización (T_{OS}), la temperatura de inicio del estadio intermedio de la sinterización (T_{OIS}), la temperatura de transición desde difusión por superficie a difusión por frontera de grano (T_{GBD}) y la temperatura de inicio del estadio final de la sinterización (T_{OFS}). A continuación se representan dichas temperaturas características en función del tiempo de molienda de

alta energía para las distintas composiciones de ZrC-SiC en estudio. En la Figura 5.13.a-d se representan las curvas correspondientes a la composición con un 5% en volumen de SiC, en la Figura 5.14.a-d las correspondientes a la mezcla de ZrC con un 17.5% en volumen de SiC y, por último, en la Figura 5.15.a-d se muestran las curvas para la composición con un 30% en volumen de SiC. Puede observarse en las figuras anteriores que para un determinado contenido de SiC todas las temperaturas disminuyen, primero de forma abrupta y a continuación más lentamente, a medida que aumenta el tiempo de molienda. Este efecto indica claramente que la cinética de SPS de los polvos de ZrC-SiC mejora progresivamente con la molienda de alta energía, aunque según la evolución observada en la figura no parece muy práctico extender el tiempo de molienda de alta energía más de 3 h. Por otro lado, la dependencia de la cinética de SPS del ZrC con el contenido de SiC es diferente y verdaderamente compleja. En la Figura 5.16.a-d se han representado conjuntamente todas las temperaturas características frente al tiempo de molienda de cada una de las composiciones de ZrC-SiC y de los polvos de ZrC puro. En ella puede observarse que, excepto para T_{OS} que disminuye en todo momento a medida que aumenta el contenido de SiC, el resto de temperaturas características aumenta sistemáticamente con el incremento del contenido de SiC cuando los tiempos de molienda son moderados o largos (>3 min); es decir, se deduce que para tiempos de molienda prolongados la sinterabilidad del ZrC empeora a medida que aumenta el contenido de SiC. Por el contrario, la presencia de SiC mejora, en mayor o menor medida, la sinterabilidad del ZrC para tiempos cortos de molienda (<3 min), aunque dicha mejora no presenta relación directa con el



Figura 5.13. Evolución de (a) T_{OS} , (b) T_{OIS} , (c) T_{GBD} y (d) T_{OFS} con el tiempo de molienda de alta energía para los polvos de ZrC-5%SiC. Los símbolos son los datos experimentales y las líneas son ajustes empíricos para seguir mejor las tendencias.



Figura 5.13 (continuación). Evolución de (a) T_{OS} , (b) T_{OIS} , (c) T_{GBD} y (d) T_{OFS} con el tiempo de molienda de alta energía para los polvos de ZrC-5% SiC. Los símbolos son los datos experimentales y las líneas son ajustes empíricos para seguir mejor las tendencias.



Figura 5.14. Evolución de (a) T_{OS} , (b) T_{OIS} , (c) T_{GBD} y (d) T_{OFS} con el tiempo de molienda de alta energía para los polvos de ZrC-17.5% SiC. Los símbolos son los datos experimentales y las líneas son ajustes empíricos para seguir mejor las tendencias.



Figura 5.14 (continuación). Evolución de (a) T_{OS} , (b) T_{OIS} , (c) T_{GBD} y (d) T_{OFS} con el tiempo de molienda de alta energía para los polvos de ZrC-17.5% SiC. Los símbolos son los datos experimentales y las líneas son ajustes empíricos para seguir mejor las tendencias.



Figura 5.15. Evolución de (a) T_{OS} , (b) T_{OIS} , (c) T_{GBD} y (d) T_{OFS} con el tiempo de molienda de alta energía para los polvos de ZrC-30% SiC. Los símbolos son los datos experimentales y las líneas son ajustes empíricos para seguir mejor las tendencias.



Figura 5.15 (continuación). Evolución de (a) T_{OS} , (b) T_{OIS} , (c) T_{GBD} y (d) T_{OFS} con el tiempo de molienda de alta energía para los polvos de ZrC-30% SiC. Los símbolos son los datos experimentales y las líneas son ajustes empíricos para seguir mejor las tendencias.



Figura 5.16. Evolución de las temperaturas características (a) T_{OS} , (b) T_{OIS} , (c) T_{GBD} y (d) T_{OFS} con el tiempo de molienda de alta energía para los polvos de ZrC y de ZrC-SiC (5, 17.5 y 30% en volumen de SiC). Los símbolos son los datos experimentales y las líneas son ajustes empíricos para seguir mejor las tendencias.



Figura 5.16 (continuación). Evolución de las temperaturas características, (a) T_{OS} , (b) T_{OIS} , (c) T_{GBD} y (d) T_{OFS} con el tiempo de molienda de alta energía para los polvos de ZrC y de ZrC-SiC (5, 17.5 y 30% en volumen de SiC). Los símbolos son los datos experimentales y las líneas son ajustes empíricos para seguir mejor las tendencias.

contenido de SiC ya que la mezcla que muestra una mejor cinética es la que contiene un 17.5% en volumen de SiC.

La mejorada sinterabilidad observada con el aumento del tiempo de molienda para un contenido determinado de SiC era algo esperado, ya que como se muestra en la Figura 5.17.a-c la molienda de alta energía refina progresivamente el tamaño de cristalito del ZrC hasta alcanzar la escala nanométrica. En cerámicos no-óxidos el refinamiento va acompañado de pasivación superficial, efecto que perjudica la cinética de sinterización, pero a pesar de ello, como el refinamiento del tamaño de cristalito también da lugar al acortamiento de las distancias de difusión y a la formación de una



Figura 5.17. Tamaño medio de cristalito del ZrC en función del tiempo de molienda de los polvos de ZrC-SiC sometidos a molienda de alta energía durante diferentes tiempos y para los distintos contenidos de SiC en estudio: (a) 5% en volumen, (b) 17.5% en volumen y (c) 30% en volumen. Los símbolos son los datos experimentales y las líneas son ajustes empíricos para seguir mejor las tendencias.



Figura 5.17 (continuación). Tamaño medio de cristalito de ZrC en función del tiempo de molienda de los polvos de ZrC-SiC sometidos a molienda de alta energía durante diferentes tiempos y para los distintos contenidos de SiC en estudio: (a) 5% en volumen, (b) 17.5% en volumen y (c) 30% en volumen. Los símbolos son los datos experimentales y las líneas son ajustes empíricos para seguir mejor las tendencias.

mayor densidad de fronteras de grano que permiten una difusión más rápida, se produce una aceleración de la cinética de sinterización de acuerdo a la ley de escala de Herring^[16].

Por el contrario, la peor sinterabilidad observada con el aumento del contenido de SiC para tiempos de molienda prolongados fue algo inesperado ya que este efecto no se ha observado en el ZrB₂, cuya cinética de SPS se acelera considerablemente con la adición de SiC^[17]. La primera explicación que permitiría justificar este efecto se basa en que la presencia de SiC ralentiza la cinética de refinamiento del tamaño de cristalito del ZrC, como puede observarse en la Figura 5.18 donde se han representado conjuntamente las curvas de evolución del tamaño medio de cristalito del



Figura 5.18. Comparación del tamaño medio de cristalito del ZrC en función del tiempo de molienda de alta energía para los polvos de ZrC y de ZrC-SiC en estudio. Los símbolos son los datos experimentales y las líneas son ajustes empíricos para seguir mejor las tendencias.

ZrC para las composiciones de ZrC-SiC y para los polvos de ZrC puro. Esto también ocurre con el ZrB₂ y en este caso dicho efecto se atribuyó a la combinación de dos efectos, por un lado a una temprana nanocristalización del SiC como consecuencia de su gran fragilidad y, por otro lado la menor relación en volumen bolas:polvo resultante de la baja densidad del SiC^[3].Con independencia del mecanismo que opere en el ZrC-SiC, es suficiente considerar que según la ley de escala de Herring la cinética de sinterización controlada mediante difusión entre partículas se vuelve más lenta a medida que aumenta el tamaño de cristalito.

A continuación se representan las temperaturas características en función del tamaño de cristalito del ZrC para las distintas composiciones de ZrC-SiC en estudio. En la Figura 5.19.a-d se representan las curvas correspondientes a la composición con un 5% en volumen de SiC, en la Figura 5.20.a-d las correspondientes a la mezcla de ZrC con un 17.5% en volumen de SiC y, por último, en la Figura 5.21.a-d se muestran las curvas para la composición con un 30% en volumen de SiC. En la Figura 5.22.a-c se han representado conjuntamente todas las temperaturas características frente al tamaño de cristalito del ZrC para cada una de las composiciones de ZrC-SiC y para los polvos de ZrC puro. Las curvas mostradas en la Figura 5.22.a-c indican que el mayor tamaño de cristalito del ZrC no puede ser el único responsable del empeoramiento observado en la sinterabilidad. Por tanto, se concluye que debe haber un mecanismo adicional necesariamente actuando en los polvos de ZrC-SiC sometidos a molienda durante tiempos prolongados, y en especial para los tiempos de molienda



Figura 5.19. Dependencia de (a) T_{OS} , (b) T_{OIS} , (c) T_{GBD} y (d) T_{OFS} con el tamaño de cristalito del ZrC para los polvos de ZrC-5% SiC sometidos a molienda de alta energía. Los símbolos son los datos experimentales y las líneas son ajustes empíricos para seguir mejor las tendencias.



Figura 5.19 (continuación). Dependencia de **(a)** T_{OS} , **(b)** T_{OIS} , **(c)** T_{GBD} y **(d)** T_{OFS} con el tamaño de cristalito del ZrC para los polvos de ZrC-5% SiC sometidos a molienda de alta energía. Los símbolos son los datos experimentales y las líneas son ajustes empíricos para seguir mejor las tendencias.



Figura 5.20. Dependencia de (a) T_{OS} , (b) T_{OIS} , (c) T_{GBD} y (d) T_{OFS} con el tamaño de cristalito del ZrC para los polvos de ZrC-17.5% SiC sometidos a molienda de alta energía. Los símbolos son los datos experimentales y las líneas son ajustes empíricos para seguir mejor las tendencias.



Figura 5.20 (continuación). Dependencia de **(a)** T_{OS} , **(b)** T_{OIS} , **(c)** T_{GBD} y **(d)** T_{OFS} con el tamaño de cristalito del ZrC para los polvos de ZrC-17.5% SiC sometidos a molienda de alta energía. Los símbolos son los datos experimentales y las líneas son ajustes empíricos para seguir mejor las tendencias.



Figura 5.21. Dependencia de (a) T_{OS} , (b) T_{OIS} , (c) T_{GBD} y (d) T_{OFS} con el tamaño de cristalito del ZrC para los polvos de ZrC-30% SiC sometidos a molienda de alta energía. Los símbolos son los datos experimentales y las líneas son ajustes empíricos para seguir mejor las tendencias.



Figura 5.21 (continuación). Dependencia de **(a)** T_{OS} , **(b)** T_{OIS} , **(c)** T_{GBD} y **(d)** T_{OFS} con el tamaño de cristalito del ZrC para los polvos de ZrC-30% SiC sometidos a molienda de alta energía. Los símbolos son los datos experimentales y las líneas son ajustes empíricos para seguir mejor las tendencias.



Figura 5.22. Dependencia de (a) T_{OS} , (b) T_{OIS} , (c) T_{GBD} y (d) T_{OFS} con el tamaño de cristalito del ZrC para los polvos de ZrC y de ZrC-SiC (5, 17.5 y 30% en volumen de SiC) sometidos a molienda de alta energía. Los símbolos son los datos experimentales y las líneas son ajustes empíricos para seguir mejor las tendencias.



Figura 5.22 (continuación). Dependencia de **(a)** T_{OS} , **(b)** T_{OIS} , **(c)** T_{GBD} y **(d)** T_{OFS} con el tamaño de cristalito del ZrC para los polvos de ZrC y de ZrC-SiC (5, 17.5 y 30% en volumen de SiC) sometidos a molienda de alta energía. Los símbolos son los datos experimentales y las líneas son ajustes empíricos para seguir mejor las tendencias.

más altos, dado que los tamaños de cristalito del ZrC convergen gradualmente al mismo valor límite.

Probablemente este segundo mecanismo esté relacionado con la presencia de oxígeno en los polvos, y más concretamente con la formación de SiO₂ debida a la oxidación de las partículas de SiC. Esto se debe a que la influencia que ejerce este mecanismo en la sinterabilidad de los polvos de ZrC-SiC es mayor tanto al aumentar el contenido de SiC como con la reducción del tamaño de cristalito, requisitos que, como muestran los análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X de la Figura 5.23.a-b cumple el SiO₂. El ZrO_2 no cumple estas condiciones ya que la cantidad de este óxido disminuye, lógicamente, al aumentar el contenido de SiC. En la SPS que la presencia de SiO₂ favorezca o perjudique la densificación de los polvos de ZrC-SiC depende de la competencia entre dos tendencias opuestas. En primer lugar, a temperaturas moderadas el SiO₂ favorece los mecanismos de evaporación-condensación o de transporte de materia por difusión superficial, mecanismos que perjudican la densificación ya que dan lugar a crecimiento de granol^[18]. De hecho, el SiC es un ejemplo típico de material que forma enlaces entre las partículas sin densificación, y es por ello por lo que los polvos de SiC suelen doparse con B y C para promover su sinterización en estado sólido^[19] o con otro tipo de aditivos para lograr su sinterización en fase líquida^[20]. En segundo lugar, a temperaturas elevadas el SiO₂ superficial se segrega en las uniones multigrano, ya que el ZrO₂ lo hace siendo más refractario que el SiO₂^[21]. Este efecto favorece la densificación ya que el SiO₂ rellenaría los poros presentes en el compacto



Figura 5.23. Espectro XPS de alta resolución del orbital 2p del Si $(2p_{3/2}-2p_{1/2})$ para (a) los polvos de ZrC y de ZrC-SiC (5, 17.5 y 30% en volumen de SiC) sometidos a 180 min de molienda, y (b) para los polvos de ZrC-30% en volumen de SiC sin moler y tras 180 min de molienda de alta energía.

que se está sinterizando. Teniendo en cuenta los resultados experimentales mostrados en la Figura 5.16.a-d es razonable concluir con que la balanza se inclinó finalmente a favor del crecimiento microestructural con el aumento del contenido de SiC. Además, el comienzo temprano de los mecanismos de evaporación-condensación y de difusión superficial (Figura 5.16.a) que favorecen el crecimiento de la microestructura, y el retraso de la activación de la difusión por frontera de grano (Figura 5.16.d) que hace que aumenten los tiempos de exposición a temperaturas que favorecen el crecimiento de grano, acentúan aún más esta tendencia a medida que aumenta el contenido de SiC. La micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de la Figura 5.24.a-b confirman el mayor tamaño de los granos de ZrC a medida que aumenta la cantidad de SiC para ciclos de SPS llevados a cabo en condiciones idénticas. Esta explicación también justifica que la molienda favorezca más a los polvos de ZrC con un 5% en volumen de SiC que a las otras dos composiciones.

En cuanto a tiempos de molienda cortos, parece que la combinación del crecimiento microestructural y de mayor tamaño de cristalito no es el factor predominante que condiciona la cinética de SPS de los polvos de ZrC-SiC, ya que de hecho ésta mejora con la adición de SiC. Este efecto beneficioso se atribuye a los bajos contenidos de impurezas de óxidos introducidos en la mezcla de polvos cuando el SiC es refinado sólo hasta alcanzar el rango submicrométrico, ya que los análisis de difracción de rayos X indicaron que los cristales de SiC alcanzaron tamaño nanométrico a los 3 min de la molienda, que es cuando se comienza a observar el



Figura 5.24. Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido a bajos aumentos de los materiales cerámicos obtenidos tras el proceso de sinterización mediante descarga eléctrica pulsada a 1900 °C de los polvos de **(a)** ZrC-17.5% en volumen de SiC y **(b)** ZrC-30% en volumen de SiC, ambos sometidos a 180 min de molienda de alta energía. Los granos pequeños se corresponden con el SiC y con los óxidos, mientras que los granos de mayor tamaño se corresponden con el ZrC.
empeoramiento de la cinética de sinterización. Estos resultados son coherentes con los obtenidos a partir de la sinterización sin presión de materiales cerámicos de ZrC-SiC refinados también hasta alcanzar la escala submicrométrica (~0.5 μm)^[22]. Sin embargo, parece ser que existe un contenido óptimo de SiC que equilibra de mejor forma las ventajas y desventajas que ofrece la presencia de impurezas de SiO₂, ya que de acuerdo con los resultados obtenidos la sinterabilidad de la mezcla con un contenido del 17.5% en volumen de SiC es mejor que las obtenidas para cualquiera de las otras dos composiciones. Nuevamente, esta deducción es coherente con los resultados obtenidos en la sinterización con presión de cerámicos de ZrC con 10, 20 y 30% en volumen de SiC^[23].

La conclusión más importante que se extrae de este estudio es que la adición de SiC nanométrico es perjudicial para la densificación del ZrC, mientras que el SiC submicrométrico actúa como un aditivo efectivo que favorece la densificación del ZrC. Por tanto, en términos de sinterabilidad se puede concluir con que la preparación de polvos de ZrC-SiC nanométricos, ya sea mediante molienda de alta energía o mediante cualquier otro método, no es recomendable. En principio esta conclusión es válida tanto para la técnica de SPS como para HP y para sinterización convencional, ya que las bajas presiones y las velocidades lentas de calentamiento favorecerán el crecimiento de la microestructura. Como alternativa, las nanopartículas de SiC podrían convertirse en un aditivo de sinterización efectivo para el ZrC si éstas son convenientemente tratadas para eliminar la capa de óxido superficial, o en el caso de que se utilicen

directamente, hacerlo en combinación de otros compuestos que promuevan la reducción carbotérmica de los óxidos durante el proceso de sinterización, que es el principal problema en la utilización del SiC nanométrico.

Finalmente, merece la pena mencionar que el caso del ZrC es completamente diferente al del ZrB₂, en el cual el SiC acelera considerablemente su cinética de SPS^[17] para cualquier condición de molienda de alta energía. La diferencia está en que en el ZrB₂ las películas de B₂O₃ y SiO₂ reaccionan durante el proceso de sinterización formando borosilicatos líquidos de baja viscosidad que aceleran la difusión entre partículas y son también segregados bajo presión a las uniones multigrano, contribuyendo de este modo al llenado de poros^[17]. Esto no es posible con el ZrC ya que este se pasiva formando sólo ZrO₂, y la primera fase líquida del sistema binario ZrO₂-SiO₂ se forma a 1678 °C^[24] como puede observarse en la Figura 5.25. Por lo que se puede concluir que funciona para una determinada subfamilia de materiales UHTC (por ejemplo, los boruros) no tiene porqué necesariamente funcionar para las otras (por ejemplo, los carburos, y probablemente los nitruros también).



Figura 5.25. Diagrama de fases del sistema ZrO₂-SiO₂.

5.3. Referencias

- C. A. Galán, A. L. Ortiz, F. Guiberteau, L. L. Shaw. Crystallite size refinement of ZrB₂ by high-energy ball milling. Journal of the American Ceramic Society, 92 (2009) 3114–3117.
- C. A. Galán, A. L. Ortiz, F. Guiberteau, L. L. Shaw. High-energy ball milling of ZrB₂ in the presence of graphite," Journal of the American Ceramic Society, 93 (2010) 3072–3075.
- V. Zamora, A. L. Ortiz, F. Guiberteau, L. L. Shaw, M. Nygren. On the crystallite size refinement of ZrB₂ by high-energy ball-milling in the presence of SiC. Journal of the European Ceramic Society, 31 (2011) 2407–2414.
- L. Silvestroni, A. Bellosi, C. Melandri, D. Sciti, J. X. Liu, G. J. Zhang. Microstructure and properties of HfC and TaC-based ceramics obtained by ultrafine powder. Journal of the European Ceramic Society, 31 (2011) 619–627.
- V. Zamora, A.L. Ortiz, F. Guiberteau, M. Nygren. Crystal-size dependence of the spark-plasma-sintering kinetics of ZrB₂ ultrahigh-temperature ceramics. Journal of the European Ceramic Society, 32 (2012) 271–276.
- R. M. German. Powder metallurgy science. Metal Powder Industries Federation. Princeton, NJ, 1994.

- P. P. Soni. Mechanical alloying. Fundamental and applications. Cambridge International Science Publishing, Cambridge, UK, 2001.
- 8. R. M. German. Sintering theory and practice. Wiley, New York, 1996.
- Z. Shen, M. Nygren. Microstructural prototyping of ceramics by kinetic engineering: applications of spark plasma sintering. The Chemical Record, 5 (2005) 173–184.
- S.-Q. Guo, T. Nishimura, Y. Kagawa, J.-M. Yang. Spark plasma sintering of zirconium diborides. Journal of the American Ceramic Society, 91 (2008) 2848–2855.
- 11. B. R. Lawn. Fracture of brittle solids. 2nd edition. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1993.
- W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmy, J. A. Zaykoski. Refractory diborides of zirconium and hafnium. Journal of the American Ceramic Society, 90 (2007) 1347–1364.
- S.-Q. Guo. Densification of ZrB₂-based composites and their mechanical and physical properties: a review. Journal of the European European Society, 29 (2009) 995–1011.
- M. Thompson, W. G. Fahrenholtz, G. Hilmas. Effect of starting particle size and oxygen content on densification of ZrB₂. Journal of the American Ceramic Society, 94 (2011) 429–435.

- S. L. Dole, S. Prochazka, R. H. Doremus. Microstructural coarsening during sintering of boron carbide. Journal of the American Ceramic Society, 72 (1989) 958–966.
- C. Herring. Effect of change of scale on sintering phenomena. Journal of Applied Physics, 21 (1950) 301–303.
- 17. V. Zamora, A.L. Ortiz, F. Guiberteau, M. Nygren. On the enhancement of the spark-plasma-sintering kinetics of ZrB₂-SiC powder mixtures subjected to high-energy co-ball-milling. Ceramics International (2012), doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.11.001
- W. van Rijswijk, D.J. Shanefield. Effects of carbon as a sintering aid in silicon carbide. Journal of the American Ceramic Society, 73 (1990) 148–149.
- 19. S. Prochazka, R.M. Scanlan. Effect of boron and carbon on sintering of SiC. Journal of the American Ceramic Society, 58 (1975) 72.
- 20. F. Rodríguez-Rojas, A.L. Ortiz, F. Guiberteau, M. Nygren. Oxidation behaviour of pressureless liquid-phase-sintered α-SiC with additions of 5Al₂O₃+3RE₂O₃ (RE= La, Nd, Y, Er, Tm, or Yb). Journal of the European Ceramic Society, 30 (2010) 3209–3217.
- V. Zamora, A.L. Ortiz, F. Guiberteau, M. Nygren. In-situ formation of ZrB₂-ZrO₂ ultra-high-temperature composites from high-energy ball-milled ZrB₂ powders. Journal of Alloys and Compounds, 518 (2012) 38–43.

- L. Zhao, D. Jia, X. Duan, Z. Yang, Y. Zhou. Pressureless sintering of ZrC-based ceramics by enhancing powder sinterability. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 29 (2011) 516–521.
- B. Ma, X. Zhang, J. Han, W. Han. Fabrication of hot-pressed ZrCbased composites. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering, 223 (2009) 1153–1157.
- 24. W.C. Butterman, W.R. Foster. Zircon stability and ZrO₂-SiO₂ phase diagram. American Mineralogist, 52 (1967) 880–885.

Conclusiones/Conclusions

E n este estudio se ha investigado la influencia que ejercen el tiempo de molienda mecánica de alta energía y la proporción de aditivos de SiC en la cinética de sinterización del ZrC mediante descarga eléctrica pulsada.

En cuanto a las conclusiones más relevantes del estudio de la cinética de sinterización de los cerámicos de ZrC puro cabe destacar las siguientes:

 El tamaño de cristalito del ZrC decrece progresivamente a medida que aumenta el tiempo de molienda de alta energía alcanzando el rango nanométrico con tiempos inferiores a 3 h de molienda.

- La utilización de molienda mecánica de alta energía como etapa previa al proceso de sinterización del ZrC mediante descarga eléctrica pulsada mejora su cinética de sinterización en estado sólido debido al acortamiento de las distancias de difusión y a la formación de una mayor densidad de fronteras de grano que permiten una difusión más rápida, reduciendo progresivamente las temperaturas características del proceso de sinterización a medida que aumenta el tiempo de molienda.
- La mejora en la cinética de sinterización del ZrC mediante descarga eléctrica pulsada es moderada cuando el refinamiento del tamaño de cristalito del ZrC alcanza el rango micrométrico mientras que es mucho más acentuada cuando el refinamiento del tamaño de cristalito del ZrC alcanza la escala nanométrica.
- La energía de activación para la difusión por frontera de grano en el ZrC resulta ser muy elevada (~2380 kJ/mol) bajo las condiciones de sinterización mediante descarga eléctrica pulsada utilizadas (rampas de calentamiento de 100 y 50 °C/min, presión de 75 MPa y un nivel de vacío de 4-6 Pa).
- Utilizando la técnica de sinterización asistida por descarga eléctrica pulsada se han logrado obtener materiales cerámicos de ultra-altas temperaturas de ZrC densos y con una microestructura de grano fino con tan sólo la utilización de 3 h de molienda mecánica de alta energía.

 La molienda mecánica de alta energía ofrece una interesante oportunidad para mejorar la sinterabilidad del ZrC más allá de lo que es posible hoy en día con la molienda convencional por atrición mecánica.

En relación al estudio de la cinética de sinterización de los materiales cerámicos de ZrC-SiC, las conclusiones más relevantes son las que se citan a continuación:

- La cinética de sinterización mediante descarga eléctrica pulsada de los polvos de ZrC-SiC mejora con la utilización de una etapa previa de molienda mecánica de alta energía reduciendo las temperaturas características del proceso debido a que el tamaño de cristalito del ZrC decrece progresivamente a medida que aumenta el tiempo de molienda de alta energía.
- La adición de SiC favorece la cinética de sinterización del ZrC mediante descarga eléctrica pulsada si los tiempos de molienda de alta energía son lo suficientemente cortos como para refinar el tamaño de cristalito del SiC solo hasta el rango submicrométrico debido a que las impurezas superficiales de SiO₂ aún no dictan la sinterabilidad del ZrC.
- Para tiempos de molienda de alta energía lo suficientemente altos como para refinar el tamaño de cristalito del SiC hasta el rango nanométrico, la adición de SiC perjudica la cinética de sinterización del ZrC mediante descarga eléctrica pulsada

debido a que las impurezas superficiales de SiO₂ promueven el crecimiento microestructural.

A diferencia de lo que ocurre con el ZrB₂, el SiC no puede ser considerado como un aditivo de sinterización general para el ZrC, aunque puede actuar de forma eficaz dependiendo de la estrategia de preparación de los polvos empleada. El aspecto clave es el control del tamaño de partícula del SiC o, alternativamente, la capacidad de eliminar el SiO₂ superficial. Sin embargo, parece que existe un contenido óptimo de aditivo de SiC que mejora la cinética de sinterización del ZrC.

T he effects of the duration of high-energy ball-milling and the SiC addition on the spark-plasma sintering kinetics of ZrC have been investigated in this study.

With regard to the most relevant conclusions of the study about the sintering kinetics of pure ZrC ceramics, the following ones can be highlighted:

- The crystallite size of ZrC decreases progressively with increasing high-energy ball-milling time achieving the nanometer range, needing only 3 h of high-energy ball-milling.
- The high-energy ball-milling as an initial stage of the sparkplasma sintering process of ZrC enhances his solid-state

sintering kinetics due to the reduction of the diffusion distances and the development of a greater density of grain boundaries available as faster diffusion paths, progressively reducing the characteristic temperatures of sintering process as the milling time is increased.

- The enhancement in the spark plasma sintering kinetics is just moderate when the crystallite size of ZrC is within the micrometer range, while it is highly marked when the refinement of the crystallite size of ZrC is down to the nanoscale.
- The activation energy for grain-boundary diffusion in ZrC was found to be very high (~2380 kJ/mol) under the present spark plasma conditions (heating ramps of 100 and 50 °C/min, pressure of 75 MPa, and vacuum level of 4-6 Pa)
- Spark-plasma sintering technique has allowed obtaining dense ZrC ultra-high temperature ceramics and with fine-grained microstructure, only needing 3 h of high-energy ball-milling.
- High-energy ball milling offers an exciting opportunity to improve the sinterability of ZrC beyond what is possible today with conventional wet attrition milling.

Regarding the study about the sintering kinetics of ZrC-SiC ceramics, the most relevant conclusions were:

- Spark plasma sintering kinetics of ZrC-SiC powder mixtures enhances with the use of high-energy co-ball-milling as an initial stage progressively reducing the characteristic temperatures of sintering process due to the crystallite size of ZrC decreases progressively with increasing high-energy ballmilling time.
- The SiC addition enhances the spark plasma sintering kinetics of ZrC if the high-energy co-ball-milling time is short enough to refine the SiC crystallite size just to the submicron range because the surface SiO₂ impurities do not yet dictate the sinterability.
- When the high-energy co-ball-milling time is long enough to refine the SiC crystallite size to the nanometer range, the SiC addition is detrimental to the spark plasma sintering kinetics of ZrC because it dominates the microstructural coarsening by the surface SiO₂ impurities.
- Unlike what happens in ZrB₂, SiC cannot be considered a general additive for ZrC, although it may act efficiently if an appropriate strategy is used to prepare the powder. The key aspect is either to control the SiC particle size, or alternatively the ability to remove its surface SiO₂. Nevertheless, there appears to exist an optimal content of SiC additive.

<u>ANEXO I</u>

Determinación de las curvas de densificación

D ada la importancia que presenta la sinterización mediante descarga eléctrica pulsada en esta Tesis Doctoral, en este anexo se describe detalladamente cómo se determinaron las curvas de densificación a partir del desplazamiento de los pistones durante el proceso de sinterización y de las densidades y espesores de las muestras sinterizadas. Los valores de desplazamiento obtenidos a partir de las curvas de compactación corregidas pueden ser convertidos en valores de densidad. Para llevar a cabo esta conversión es necesario conocer: (i) la posición final indicada por el dilatómetro cuando el ciclo de sinterización asistida por descarga eléctrica pulsada ha concluido (L_f), (ii) la densidad de las muestras sinterizadas (ρ_f) determinadas, por ejemplo, mediante el método de Arquímedes, y (iii) el espesor (*e*) de las muestras sinterizadas. Se define ΔL_j como el desplazamiento que tiene lugar en el ciclo de sinterización en cada momento, es decir, la diferencia entre las posiciones medidas por el dilatómetro en cada momento (L_j) y la posición inicial (L_0) al comienzo del proceso (por ejemplo: $\Delta L_j = L_j - L_0$). Normalmente L_0 es igual a 0 al comienzo del ciclo de sinterización para que ΔL_j sea igual a L_j , aunque esto no es siempre necesario. En cualquier caso, la densidad absoluta de la muestra en cada momento del ciclo de sinterización asistida por descarga eléctrica pulsada (ρ_i^a) puede ser calculada utilizando la siguiente ecuación:

$$\rho_j^a = \frac{e \cdot \rho_f}{L_f - L_0 - \Delta L_j + e} = \frac{e \cdot \rho_f}{L_f - L_j + e}$$
 Ecuación I. 1

En la Figura I.1 se representan de forma gráfica los desplazamientos que tienen lugar durante el ciclo de sinterización mediante descarga eléctrica pulsada. Dicha figura puede resultar útil para entender mejor el procedimiento descrito anteriormente.

A continuación, la curva de densidad relativa puede calcularse a partir de la curva de densidad absoluta simplemente dividiendo los valores de ρ_j^a calculados con la Ecuación I.1 por los valores de la densidad teórica de la muestras sinterizadas (ρ_t). Esto conduce a la siguiente ecuación:



Figura I.1. Etapas de los desplazamientos producidos durante el ciclo SPS, desde el que se puede deducir la Ecuación I.1.