



TESIS DOCTORAL

**PROCESADO COLOIDAL ACUOSO Y  
SINTERIZACIÓN CON FASE LÍQUIDA DE  
TRIBOCERÁMICOS AVANZADOS DE SiC**

**Víctor Manuel Candelario Leal**

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

**Conformidad de los directores:**

**Fdo: Ángel Luis Ortiz Seco      Fdo: Rodrigo Moreno Botella**

**2015**



Índice de contenidos	
Índice de figuras.....	I
Índice de tablas.....	IX
Resumen .....	1
Abstract .....	7
<b>Capítulo 1: Introducción.....</b>	<b>11</b>
<b>1.1. Generalidades .....</b>	<b>12</b>
<b>1.2. Carburo de silicio y refuerzos carbonosos .....</b>	<b>16</b>
1.2.1. Carburo de Silicio (SiC).....	16
1.2.2. Refuerzos carbonosos.....	19
<b>1.3. Procesamiento coloidal .....</b>	<b>27</b>
1.3.1. Coloidequímica de suspensiones.....	28
1.3.1.1. <i>Fuerza de interacción entre partículas</i> .....	28
1.3.2. Reología de suspensiones .....	35
1.3.2.1. <i>Conceptos básicos de reología</i> .....	36
1.3.2.2. <i>Fluidos no newtonianos</i> .....	38
1.3.2.3. <i>Efecto del tiempo</i> .....	42
1.3.3. Conformado coloidal.....	43
1.3.3.1. <i>Método de filtración</i> .....	46
1.3.3.2. <i>Liofilización</i> .....	46
<b>1.4. Técnicas de densificación rápida .....</b>	<b>48</b>
1.4.1. Sinterización por descarga eléctrica pulsada (SPS) .....	50
1.4.2. Sinterización flash .....	55
<b>1.5. Desgaste de materiales cerámicos .....</b>	<b>56</b>
1.5.1. Conceptos básicos de propiedades mecánicas.....	56

1.5.2. Introducción a la tribología .....	57
1.5.3. Modos básicos de desgaste .....	59
1.5.4. Regímenes de desgaste de materiales cerámicos.....	69
1.6. Referencias .....	71
Capítulo 2: Objetivos.....	83
Capítulo 3: Material y método experimental.....	85
3.1. Materiales.....	86
3.1.1. Matriz.....	86
3.1.2. Aditivos de sinterización con fase líquida .....	86
3.1.3. Refuerzos carbonosos.....	87
3.1.4. Dispersantes .....	88
3.2. Caracterización de polvos .....	89
3.2.1. Superficie específica .....	89
3.2.2. Distribución de tamaños de partículas.....	89
3.2.3. Difractometría de rayos X.....	90
3.2.4. Microscopía electrónica de transmisión y de barrido.....	91
3.2.5. Espectroscopía de fotoemisión de electrones por rayos X.....	93
3.2.6. Termogravimetría.....	94
3.2.7. Espectroscopía Raman.....	94
3.3. Preparación y caracterización de suspensiones .....	95
3.3.1. Preparación de suspensiones.....	95
3.3.2. Potencial zeta ( $\zeta$ ).....	96
3.3.3. Reología.....	96
3.3.4. Densidad en verde .....	98
3.3.5. Liofilización .....	98
3.4. Sinterización de materiales .....	99

3.4.1. Sinterización sin presión .....	99
3.4.2. Sinterización por descarga eléctrica pulsada.....	101
3.4.3. Sinterización flash .....	103
3.5. Preparación de muestras.....	104
3.6. Caracterización microestructural de los materiales .....	105
3.7. Caracterización mecánica de los materiales.....	106
3.7.1. Ensayos de indentación Vickers.....	106
3.7.2. Ensayos de desgaste por deslizamiento lubricado .....	108
3.8. Referencias .....	109
<b>Capítulo 4: Resultados y discusión.....</b>	<b>111</b>
<b>4.1. Procesado coloidal acuoso de SiC con <math>Y_3Al_5O_{12}</math> como aditivo .....</b>	<b>112</b>
4.1.1. Justificación .....	112
4.1.2. Metodología experimental específica.....	114
4.1.3. Observaciones experimentales y análisis.....	115
<b>4.2. Procesado coloidal acuoso de SiC con nanopartículas de diamante como refuerzo.....</b>	<b>135</b>
4.2.1. Justificación .....	135
4.2.2. Metodología experimental específica.....	138
4.2.3. Observaciones experimentales y análisis.....	138
<b>4.3. Resistencia al desgaste por deslizamiento lubricado de cerámicos de SiC sinterizados con fase líquida y reforzados con nanodispersoides de grafito .....</b>	<b>158</b>
4.3.1. Justificación .....	158
4.3.2. Metodología experimental específica.....	160
4.3.3. Observaciones experimentales y análisis.....	161
<b>4.4. Procesado coloidal acuoso de SiC nanoestructurado con CNTs como refuerzos .....</b>	<b>172</b>

4.4.1. Justificación .....	172
4.4.2. Metodología experimental específica.....	174
4.4.3. Observaciones experimentales y análisis.....	175
<b>4.5. Densificación de nanocompuestos de SiC/CNTs mediante sinterización por descarga eléctrica pulsada asistida con fase líquida.....</b>	<b>199</b>
4.5.1. Justificación .....	199
4.5.2. Metodología experimental específica.....	201
4.5.3. Observaciones experimentales y análisis.....	202
<b>4.6. Resistencia al desgaste por deslizamiento lubricado de nanocompuestos de SiC con CNTs .....</b>	<b>217</b>
4.6.1. Justificación .....	217
4.6.2. Metodología experimental específica.....	220
4.6.3. Observaciones experimentales y análisis.....	220
<b>4.7. Procesado coloidal acuoso de nanocerámicos de SiC reforzados con diferentes materiales carbonáceos .....</b>	<b>229</b>
4.7.1. Justificación .....	229
4.7.2. Metodología experimental específica.....	231
4.7.3. Observaciones experimentales y análisis.....	232
<b>4.8. Estudio preliminar de sinterización flash en SiC con YAG procesado coloidalmente .....</b>	<b>248</b>
4.8.1. Justificación .....	248
4.8.2. Metodología experimental específica.....	250
4.8.3. Observaciones experimentales y análisis.....	251
<b>4.8. Referencias.....</b>	<b>272</b>
<b>Capítulo 5: Conclusiones.....</b>	<b>285</b>
<b>Chapter 5: Conclusions.....</b>	<b>297</b>

## Índice de figuras

<b>Figura 1.1.</b> Diagrama de fase silicio-carbono. El carburo de silicio (SiC) es el único compuesto que se forma (concentraciones atómicas de 50%Si – 50%C). .....	17
<b>Figura 1.2.</b> a) Estructura piramidal del diamante, b) estructura del grafito, c) La lonsdaleíta tiene una estructura similar a la del diamante pero hexagonal, d y f) estructuras de algunos fullerenos, g) carbono amorfo y h) nanotubos de carbono .....	20
<b>Figura 1.3.</b> El grafeno, que posee una estructura bidimensional (2D), se considera la base de todas las formas alotrópicas del carbono encontradas desde 1985. Puede envolverse en una estructura puntual (0D) formando los fullerenos, enrollarse en una estructura unidimensional (1D) generando los nanotubos de carbono o apilarse en una estructura tridimensional (3D) formando el grafito <sup>24</sup> .....	21
<b>Figura 1.4.</b> (a) Modelo octaédrico de nanopartícula de diamante, (b) diamante meteórico con unión interpartícula por compartición de átomos de carbono, (c) trimantano, una molécula diamanoide <sup>3</sup> .....	22
<b>Figura 1.5.</b> Modelo de la posible estructura y aglomeración de nanopartículas de diamante obtenidas mediante detonación .....	23
<b>Figura 1.6.</b> Esquema de CNTs de (a) pared simple y (b) paredes múltiples.....	24
<b>Figura 1.7.</b> Lámina de grafeno .....	25
<b>Figura 1.8.</b> Relación entre la energía potencial entre las partículas y la estructura de la suspensión .....	29
<b>Figura 1.9.</b> Energía potencial en función de la separación entre partículas e imagen ilustrativa de los mecanismos: (a) electrostático, (b) estérico, (c) electroestérico y (d) estructural .....	30
<b>Figura 1.10.</b> Variación del potencial zeta con el pH y determinación del punto isoeléctrico	32
<b>Figura 1.11.</b> Efectos más importantes de los polímeros sin carga sobre las partículas, tanto repulsión como atracción .....	33
<b>Figura 1.12.</b> Mecanismo electroestérico de estabilización .....	34
<b>Figura 1.13.</b> Respuesta de un sólido elástico a un esfuerzo de cizalla .....	37
<b>Figura 1.14.</b> Flujo de líquido entre dos planos paralelos para condiciones de 1) baja velocidad de cizalla y 2) alta velocidad de cizalla .....	37
<b>Figura 1.15.</b> Tipos de comportamiento reológico de líquidos y suspensiones. (a) Curvas de flujo, (b) Curvas de viscosidad, siendo: (1) newtoniano, (2) pseudoplástico, (3) plástico, (4) dilatante .....	38
<b>Figura 1.16.</b> Efecto de la cizalla en la estructura de una dispersión .....	40
<b>Figura 1.17.</b> Estructura de barbotinas cerámicas a) en reposo, b) durante la aplicación de una perturbación y c) estructura de agregados de tipo “castillo de naipes” formada por el efecto de cizalla .....	41
<b>Figura 1.18.</b> Forma general de a) curvas de flujo y b) viscosidad de fluidos tixotrópicos .....	42
<b>Figura 1.19.</b> Reograma de un material reopéxico .....	43

<b>Figura 1.20.</b> Diagrama de fases del agua .....	47
<b>Figura 1.21.</b> Papel de la densificación durante la sinterización en presencia de fase líquida como función del reordenamiento, solución-precipitación y eliminación final de los poros ..	49
<b>Figura 1.22.</b> Configuración básica de un equipo de sinterización por descarga eléctrica (SPS) .....	53
<b>Figura 1.23.</b> Señal de corriente típica pulsada de 10/5 ms .....	53
<b>Figura 1.24.</b> Etapas durante la sinterización mediante SPS .....	54
<b>Figura 1.25.</b> Mapa de Ashby que representa la velocidad de desgaste específica frente a la presión de contacto para un rango amplio de materiales. Los datos están referidos a deslizamiento sin lubricación frente a una superficie de acero <sup>106</sup> .....	59
<b>Figura 1.26.</b> Posibles procesos durante la corrosión de un material sometido a deslizamiento: (a) formación de una película delgada de óxido duradera, (b) eliminación y recrecimiento de capa de óxido y (c) formación de fisuras por oxidación y debilitamiento de las fronteras de grano <sup>110</sup> .....	61
<b>Figura 1.27.</b> Representación esquemática del proceso de formación de partículas de desgaste en el modo de desgaste abrasivo <sup>113</sup> .....	61
<b>Figura 1.28.</b> Representación gráfica del desgaste abrasivo frente a $H^{5/8}K_{IC}^{1/2}$ <sup>111</sup> .....	63
<b>Figura 1.29.</b> Desgaste abrasivo en un material dúctil, dominado por la deformación plástica y arranque de viruta <sup>113</sup> .....	63
<b>Figura 1.30.</b> Desgaste abrasivo por un material dúctil por un abrasivo cónico <sup>113</sup> .....	64
<b>Figura 1.31.</b> Efecto de la dureza en la resistencia al desgaste en metales puros <sup>114</sup> .....	64
<b>Figura 1.32.</b> Tres tipos de respuesta en función de la profundidad de penetración del abrasivo <sup>118</sup> .....	65
<b>Figura 1.33.</b> Representación esquemática del proceso de transferencia observado en el modo de desgaste adhesivo <sup>113</sup> .....	66
<b>Figura 1.34.</b> Colapso de una burbuja de vapor, tal y como ocurre en la cavitación <sup>118</sup> .....	68
<b>Figura 1.35.</b> Comportamientos en desgaste en función de cómo tienen lugar las transiciones .....	70
<b>Figura 3.1.</b> Equipo de dispersión laser empleado para la medida del tamaño de partícula en el régimen submicrométrico .....	89
<b>Figura 3.2.</b> Equipo de dispersión laser empleado para la medida del tamaño de partícula en el régimen nanométrico y también para las medidas del potencial zeta .....	90
<b>Figura 3.3.</b> Difractómetro de rayos X empleado para la recogida experimental de los difractogramas de rayos X de las mezclas de polvos y de las muestras cerámica masivas .....	91
<b>Figura 3.4.</b> MET Tecnai G <sup>2</sup> 20 usado para la caracterización microestructural de los polvos y sus mezclas, así como en materiales masivos .....	92
<b>Figura 3.5.</b> Microscopio dual de electrones e iones focalizados empleado en la caracterización microestructural de los polvos y materiales masivos, así como para la preparación de probetas para MET .....	92



<b>Figura 3.6.</b> MEB de emisión de campo de la marca Hitachi empleado en la caracterización microestructural de los materiales masivos .....	93
<b>Figura 3.7.</b> Espectrofotómetro fotoelectrónico de rayos X.....	94
<b>Figura 3.8.</b> Equipo para la realización de la microscopía Raman .....	95
<b>Figura 3.9.</b> Ciclos empleados en las medidas de curvas de flujo en modo de velocidad controlada .....	97
<b>Figura 3.10.</b> Reómetro y sensor DC60/2° empleado en las medidas reológicas .....	97
<b>Figura 3.11.</b> Liofilizador modelo CRYODOS- 50 .....	98
<b>Figura 3.12.</b> Prensa isostática utilizada para la compactación de los polvos .....	99
<b>Figura 3.13.</b> (a) Crisol cilíndrico de grafito con su cierre de rosca y, (b) disposición escogida de los polvos empaquetadores (de SiC y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) y de la muestra verde en el interior del crisol de grafito .....	100
<b>Figura 3.14.</b> Horno de grafito de alta temperatura y atmósfera controlada utilizado para las sinterizaciones sin presión .....	101
<b>Figura 3.15.</b> (a) Equipo de SPS utilizado en la fabricación de las muestras cerámicas y (b) detalle del interior de la cámara durante la sinterización .....	102
<b>Figura 3.16.</b> Representación esquemática de la colocación de cada uno de los elementos en la cámara del equipo, y dimensiones de los mismos .....	102
<b>Figura 3.17.</b> Esquema del horno utilizado para la sinterización flash .....	103
<b>Figura 3.18.</b> Equipo utilizado para el (a) granillado, (b) corte y (c) pulido de las piezas ...	105
<b>Figura 3.19.</b> Marcador de plasma utilizado para revelar la microestructura .....	106
<b>Figura 3.20.</b> (a) Durómetro empleado en los ensayos de indentación Vickers, y (b) geometría superficial de la impronta residual en los ensayos Vickers .....	107
<b>Figura 3.21.</b> Microscopio óptico utilizado para capturar las imágenes de las improntas residuales en los ensayos de indentación Vickers y de desgaste por deslizamiento lubricado .....	107
<b>Figura 3.22.</b> (a) Tribómetro empleado en los ensayos de desgaste lubricado, y (b) geometría del contacto bola-sobre-tres discos .....	108
<b>Figura 4.1.</b> Micrografías de MET representativas de las partículas de (A) SiC, (B) Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (C) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y (D) YAG en los materiales de partida disponibles comercialmente .....	115
<b>Figura 4.2.</b> Evolución del potencial zeta en función del pH para las suspensiones diluidas de los diferentes polvos cerámicos de partida .....	117
<b>Figura 4.3.</b> Evolución del potencial zeta en suspensiones diluidas para los diferentes materiales en función del contenido de defloculante (en particular; PKV para el SiC y PAA para los diferentes óxidos) .....	118
<b>Figura 4.4.</b> Curvas de flujo de las suspensiones de SiC al 40% en volumen de sólidos, en función del tiempo de sonicación y con contenidos de dispersante del (A) 0,5, (B) 1,0 y (C) 1,5% en peso de PKV .....	121

<b>Figura 4.5.</b> Curvas de flujo de las suspensiones de SiC al 45% en volumen de sólidos, en función del tiempo de sonicación y con contenidos de dispersante del 1,5% en peso de PKV .....	123
<b>Figura 4.6.</b> Curvas de flujo de suspensiones concentradas de SiC con $Y_2O_3$ y $Al_2O_3$ preparadas al 40% en volumen de sólidos totales en función de la sonicación, y dispersadas con (A) 0, (B) 0,1, (C) 0,2 y (D) 2,0% en peso de PAA para los óxidos.....	124
<b>Figura 4.7.</b> Curvas de flujo de suspensiones concentradas de SiC con YAG preparadas al 40% en volumen de sólidos totales en función de la sonicación, y dispersadas con (A) 0, (B) 0,1 y (C) 0,5% en peso de PAA para el YAG.....	126
<b>Figura 4.8.</b> Dependencia con el tiempo de aplicación de ultrasonidos de (A) la viscosidad y (B) de la tixotropía .....	128
<b>Figura 4.9.</b> Evolución del potencial zeta de suspensiones diluidas de los polvos de $Y_2O_3$ , $Al_2O_3$ , y YAG en función del contenido de PKV .....	129
<b>Figura 4.10.</b> Evolución del potencial zeta de suspensiones diluidas del polvo de SiC en función del contenido de PAA .....	130
<b>Figura 4.11.</b> Micrografía de SEM del cerámico sinterizado sin presión a partir de la suspensión de SiC más YAG con el mejor comportamiento reológico, junto con varios análisis puntuales de EDXs .....	132
<b>Figura 4.12.</b> Espectro de DRX del cerámico sinterizado sin presión a partir de la suspensión de SiC más YAG el mejor comportamiento reológico .....	133
<b>Figura 4.13.</b> Micrografía de MEB de la superficie de fractura del material cerámico sinterizado a partir de la suspensión de SiC más YAG con el mejor comportamiento reológico .....	134
<b>Figura 4.14.</b> Evolución del potencial zeta para las suspensiones diluidas de los diferentes polvos de partida en función del pH .....	139
<b>Figura 4.15.</b> Evolución del potencial zeta de los diferentes materiales de partida en función del contenido de dispersante .....	141
<b>Figura 4.16.</b> Evolución del potencial zeta de suspensiones diluidas de nano-diamante con diferente contenido de PAA, en función del pH .....	142
<b>Figura 4.17.</b> Distribución en volumen de los tamaños de partícula del nano-diamante con 4% en peso de PAA, en función del tiempo de aplicación de ultrasonidos a pH 8.....	143
<b>Figura 4.18.</b> Micrografía de MET de las nanopartículas de diamante en su condición de adquisición .....	144
<b>Figura 4.19.</b> Curvas de flujo de las suspensiones concentradas de (A) SiC+YAG y (B) SiC+YAG+nano-diamante al 20% en volumen de sólidos, en función de la sonicación .....	145
<b>Figura 4.20.</b> Difractograma de rayos X para las mezclas de polvos de SiC+YAG sin y con nano-diamante obtenidas mediante liofilización de las mejores suspensiones acuosas .....	148
<b>Figura 4.21.</b> Comparación de los difractogramas de rayos X en el rango angular comprendido entre $41,8$ y $46,6^\circ 2\theta$ .....	149
<b>Figura 4.22.</b> Micrografías de MEB tomadas con electrones retrodispersados en las mezclas de polvo de SiC+YAG (A) sin y (B) con nano-diamante. Las mezclas de polvos se obtuvieron liofilizando en cada caso las suspensiones con mejores propiedades reológicas.....	150

<b>Figura 4.23.</b> Micrografía de MEB de mayores aumentos de la mezcla de polvos de SiC+YAG+nano-diamante .....	151
<b>Figura 4.24.</b> Micrografías de MET de los diferentes estados de dispersión del nano-diamante observados en la mezcla de polvos de SiC+YAG+nano-diamante tomadas a (A) bajos aumentos y a (B) y (C) altos aumentos. Las fechas en (A) señalan aglomerados aislados...	152
<b>Figura 4.25.</b> Micrografía de MET de alta magnificación de un nanocluster de diamante mostrando nanopartículas primarias de entre 6 y 7 nm .....	154
<b>Figura 4.26.</b> Distribución en volumen de los tamaños medios de partícula medidos mediante dispersión laser en suspensiones diluidas de nano-diamante con un 4% en peso de PAA, en función del tiempo de aplicación de ultrasonidos a pH (A) 6, (B) 9 y (C) 10 .....	156
<b>Figura 4.27.</b> Micrografías de MEB representativas de la superficie de fractura de los cerámicos (A) sin y (B) con nano-dispersoides, a magnificación moderada. Los cuadros que se han insertado muestran detalles de interés a mayor nivel de magnificación .....	162
<b>Figura 4.28.</b> Micrografías de MEB representativas de la superficie pulida de los cerámicos (A) sin y (B) con nano-dispersoides, a magnificación moderada. Las imágenes de MEB se tomaron tras el correspondiente marcaje con plasma para el revelado de la microestructura .....	163
<b>Figura 4.29.</b> Difractograma de rayos X del tribocerámico compuesto con nano-dispersoides. Se incluye también un detalle de la zona del espectro donde aparece el pico más representativo del grafito .....	164
<b>Figura 4.30.</b> Curva de desgaste por deslizamiento lubricado para el tribocerámico sin y con nano-dispersoides de grafito. Se ha añadido también la curva medida con anterioridad para un cerámico de SiC fabricado por SPS asistida con fase líquida y que contenía un 10% en volumen de partículas de BN con morfología laminar <sup>47</sup> .....	166
<b>Figura 4.31.</b> Micrografías de MEB representativas de las huellas de desgaste al final de los ensayos tribológicos en los tribocerámicos (A) sin y (B) con nano-dispersoides de grafito..	168
<b>Figura 4.32.</b> Micrografías de MET representativas de (A) las nanopartículas de SiC, (B) las nanopartículas de YAG y (C) los nanotubos de carbono, en las condiciones de recepción ..	175
<b>Figura 4.33.</b> Evolución del potencial zeta en las suspensiones diluidas de los diferentes polvos de partida, en función del pH .....	177
<b>Figura 4.34.</b> Espectros de XPS de alta resolución para los orbitales 1s del C (orbital único) y 2p del Si (orbital doble 2p <sub>3/2</sub> -2p <sub>1/2</sub> ) para el nanopolvo de SiC de partida .....	179
<b>Figura 4.35.</b> Análisis de TG de los nanopolvos de SiC de partida junto con el perfil del gas efluente CO <sub>2</sub> en función de la temperatura .....	179
<b>Figura 4.36.</b> Evolución del potencial zeta y del pH natural de las suspensiones diluidas de los nanopolvos de SiC y YAG, en función del contenido de dispersante .....	180
<b>Figura 4.37.</b> Dependencia del potencial zeta para la suspensión diluida de nfg-CNTs con el contenido de dispersante de KD-7, tanto a pH natural como a pH 10 .....	182
<b>Figura 4.38.</b> Distribución en volumen del tamaño de partícula medido mediante dispersión láser en suspensiones diluidas de (A) nano-SiC con 4% en peso de PKV y (B) nano-YAG con 2% en peso de PAA en función del tiempo de aplicación de ultrasonidos, a pH 10 .....	184

- Figura 4.39.** Curvas de flujo seleccionadas de la suspensión concentrada de nano-SiC+nano-YAG con diferentes tiempos de aplicación de ultrasonidos por encima de 1 minuto ..... 185
- Figura 4.40.** Dependencia de la velocidad de cizalla crítica de coagulación y de la reopexia de la suspensión concentrada de nano-SiC + nano-YAG con el tiempo de ultrasonidos ..... 187
- Figura 4.41.** Micrografías de MET representativas de las mezclas de polvos obtenidas por liofilización de la suspensión de nano-SiC+nano-YAG con 6 minutos de ultrasonidos tomadas (A) antes y (B) después del ciclo reológico completo hasta  $1000\text{ s}^{-1}$  ..... 189
- Figura 4.42.** Curva de flujo de la suspensión concentrada de nano-SiC+nano-YAG con 6 minutos de ultrasonidos medida tanto por debajo como por encima del valor de velocidad de cizalla crítico de coagulación, y también por debajo de ese valor pero después de haber sufrido un ciclo completo hasta los  $1000\text{ s}^{-1}$ . En la figura se esquematiza también las etapas del modelo de coagulación propuesto ..... 190
- Figura 4.43.** Comparación de la respuesta de flujo cíclica de las suspensiones concentradas de nano-SiC+nano-YAG sometidas a diferentes tiempos de aplicación de ultrasonidos ..... 191
- Figura 4.44.** Curvas de flujo de las suspensiones concentradas de nano-SiC+nano-YAG+ref-CNTs con diferentes tiempos de ultrasonido superiores a 1 minuto ..... 192
- Figura 4.45.** Micrografía de MET representativa de la mezcla de polvos obtenidos por liofilización de las suspensiones concentradas de nano-SiC+nano-YAG+ref-CNTs sometida a 4 minutos de ultrasonidos, tras con un ciclo de flujo entero hasta  $1000\text{ s}^{-1}$  ..... 194
- Figura 4.46.** Curvas de flujo de las suspensiones concentradas de nano-SiC+nano-YAG+largo-CNTs con diferentes tiempos de ultrasonido superiores a 1 minuto ..... 196
- Figura 4.47.** Dependencia (A) del ciclo de histéresis y (B) de la velocidad de cizalla crítica de coagulación con el tiempo de ultrasonidos para las suspensiones concertadas multicomponente con los 7 tipos de CNTs diferentes ..... 197
- Figura 4.48.** Micrografía de MEB representativa de la mezcla de polvos obtenidos por liofilización de la suspensión concentrada de nano-SiC+nano-YAG+ ref-CNTs sometida a 4 minutos de ultrasonidos. En la figura se han marcado de manera explícita algunos CNTs.. 199
- Figura 4.49.** Presión de vacío en función de la temperatura del horno de SPS ..... 202
- Figura 4.50.** Curvas de densificación por SPS en función de la temperatura para los materiales de (A) nano-SiC+nano-YAG y (B) nano-SiC+nano-YAG+ref-CNTs ..... 203
- Figura 4.51.** Micrografías de MEB de la superficie pulida de materiales de SiC con ref-CNTs sinterizados hasta una temperatura de SPS (A) antes del salto de densificación ( $\sim 1094^\circ\text{C}$ ) y (B) después del salto de densificación ( $\sim 1255^\circ\text{C}$ ). El cuadro en (B) es una micrografía de MEB tomada con electrones retrodispersados..... 204
- Figura 4.52.** Micrografías de MEB de la superficie de fractura de las muestras de nano-SiC+nano-YAG sin (izquierda) y con ref-CNTs (derecha), para las temperaturas de SPS de (A)  $1600^\circ\text{C}$ , (B)  $1700^\circ\text{C}$  y (C)  $1800^\circ\text{C}$  ..... 208
- Figura 4.53.** Difractograma de rayos X para la muestra de nano-SiC+nano-YAG con SPS a  $1700^\circ\text{C}$  ..... 209
- Figura 4.54.** Espectro Raman de los polvos de ref-CNTs de partida y de las muestras de nano-SiC+nano-YAG+ref-CNTs a diferentes temperaturas de SPS ..... 210

<b>Figura 4.55.</b> Micrografías de MEB representativas de la superficie de fractura de los compuestos de nano-SiC+nano-YAG con (A) fino-CNTs, (B) grueso-CNTs, (C) largo-CNTs, (D) nfg-CNTs, (E) ácido-CNTs y (F) g-CNTs, fabricados por SPS a 1700 °C.....	214
<b>Figura 4.56.</b> Esquema de la propagación intergranular en los compuestos de matriz cerámica reforzados con CNTs. Se presentan también varias micrografías de MEB de fisuras en dos compuestos diferentes .....	219
<b>Figura 4.57.</b> Curvas de desgaste por deslizamiento lubricado para los dos materiales estudiados, uno sin y el otro con CNTs .....	221
<b>Figura 4.58.</b> Micrografías de MEB representativas de las huellas de desgaste al final de los ensayos tribológicos en los nanocerámicos de SiC (A) con CNTs y (B) sin CNTs .....	223
<b>Figura 4.59.</b> Espectros Raman para el compuesto con CNTs tomados en tres posiciones diferentes de las huellas finales de desgaste (en particular en su centro, mitad, y borde) y también fuera de la huella .....	225
<b>Figura 4.60.</b> Micrografías de MET tomadas a diferentes magnificaciones cerca de la superficie desgastada de la sección transversal de la huella de desgaste del cerámico con CNTs. En las micrografías se han indicado explícitamente algunos CNTs, y la localización de algunas de las fisuras transgranulares. Los cuadros adjuntos muestran detalles de interés a magnificaciones mayores .....	227
<b>Figura 4.61.</b> Micrografía de MET tomadas a una profundidad suficientemente alejada de la superficie desgastada de la sección transversal de la huella de desgaste del cerámico con CNTs. En la micrografía se han indicado explícitamente algunos CNTs .....	228
<b>Figura 4.62.</b> Evolución del potencial zeta en función del pH para las suspensiones diluidas de los diferentes polvos de partida .....	233
<b>Figura 4.63.</b> Evolución del potencial zeta en suspensiones diluidas para los algunos de los materiales en función del contenido de defloculante (PKV para el nano-SiC y PAA para nano-YAG, nano-diamante y negro de humo) .....	234
<b>Figura 4.64.</b> Curvas de flujo de las suspensiones concentradas de nano-SiC+nano-YAG con (A) ref-CNTs, (B) nano-diamante, (C) grafeno y (D) negro de humo, función del tiempo de sonicación .....	236
<b>Figura 4.65.</b> Dependencia del ciclo de histéresis con el tiempo de ultrasonidos para las suspensiones concertadas multicomponente de nano-SiC+nano-YAG con los 4 tipos de refuerzos carbonáceos diferentes .....	239
<b>Figura 4.66.</b> Micrografías de MEB de las mezclas de polvos obtenidas por liofilización de las suspensiones concentradas con mejores propiedades reológicas cuando el refuerzo carbonáceo es (A) CNTs, (B) nano-diamante, (C) grafeno y (D) negro de humo.....	240
<b>Figura 4.67.</b> Micrografías de MEB de la superficie de fractura de los nano-materiales compuestos reforzados con (A) CNTs, (B) nano-diamante, (C) grafeno y (D) negro de humo .....	245
<b>Figura 4.68.</b> Espectros Raman de los polvos carbonosos de partida y de los correspondientes materiales compuestos masivos después del SPS .....	247
<b>Figura 4.69.</b> Curvas de flujo de las suspensiones concentradas de nano-SiC con un (A) 5 % y (B) 20 % en peso de nano-YAG, como función del tiempo de sonicación .....	252

- Figura 4.70.** Curvas de potencial zeta con respecto al pH para las suspensiones diluidas del  $\beta$ -SiC submicrométrico y del YAG nanométrico, sin y con la adición de dispersante ..... 254
- Figura 4.71.** Curvas de flujo de las suspensiones concentradas de  $\beta$ -SiC submicrométrico y YAG nanométrico a (A) pH básico y a (B) pH intermedio ..... 256
- Figura 4.72.** Potencia por unidad de volumen frente al tiempo para una corriente límite de 13 A para los compactos hechos con polvos (A) nanométricos y (B) submicrométricos, y con 10% en peso de YAG ..... 258
- Figura 4.73.** Micrografías de MEB en el (A) centro y (B) extremo del compacto fabricado a partir de polvos de SiC y YAG nanométricos, con 10% en peso de YAG ..... 259
- Figura 4.74.** Micrografías de MEB en el (A) centro y (B) extremo del compacto fabricado a partir de polvos de SiC y YAG submicrométricos, con 10% en peso de YAG ..... 260
- Figura 4.75.** Micrografías de MEB de electrones retrodispersados a (A) moderados y (B) altos aumentos tomadas en el centro del compacto hecho de polvos de SiC y YAG submicrométrico, con 10% en peso de YAG ..... 261
- Figura 4.76.** Micrografía de MEB de electrones retrodispersados a moderados aumentos tomada en el extremo del compacto hecho de polvos de SiC y YAG submicrométricos, con 10% en peso de YAG ..... 262
- Figura 4.77.** Potencia por unidad de volumen frente al tiempo para una corriente límite de 13 A para los compactos de nano- $\beta$ -SiC con (A) 5% en peso y (B) 20% en peso de nano-YAG. 264
- Figura 4.78.** Micrografías de MEB en el (A) centro y (B) extremo del compacto fabricado a partir de polvos de SiC y YAG nanométricos en relación en peso 95-5%..... 265
- Figura 4.79.** Micrografías de MEB en el (A) centro y (B) extremo del compacto fabricado a partir de polvos de SiC y YAG nanométricos en relación en peso 80-20%..... 266
- Figura 4.80.** Potencia por unidad de volumen frente al tiempo para una corriente límite de 13 A para los compactos de  $\beta$ -SiC submicrométrico con 10% en peso de YAG nanométrico preparados a partir de mezclas de polvos (A) dispersadas y (B) heterocoaguladas..... 268
- Figura 4.81.** Micrografías de MEB en el (A) centro y (B) extremo del compacto de  $\beta$ -SiC submicrométrico con 10% en peso de YAG nanométrico preparado a partir de mezclas de polvos dispersadas ..... 270
- Figura 4.82.** Micrografías de MEB en el (A) centro y (B) extremo del compacto de  $\beta$ -SiC submicrométrico con 10% en peso de YAG nanométrico preparado a partir de mezclas de polvos dispersadas ..... 271

## *Índice de figuras*

<b>Tabla 1.1.</b> <i>Parámetros de red de las estructuras cristalinas más comunes del carburo de silicio</i> .....	18
<b>Tabla 1.2.</b> <i>Propiedades del SiC comercial</i> .....	19
<b>Tabla 1.3.</b> <i>Modelos reológicos más comunes para el ajuste de suspensiones</i> .....	39
<b>Tabla 1.4.</b> <i>Clasificación general de los mecanismos de conformado y sus técnicas más comunes</i> .....	45
<b>Tabla 1.5.</b> <i>Materiales fabricados mediante SPS</i> .....	50
<b>Tabla 3.1.</b> <i>Principales características de los 7 tipos de CNTs usados</i> .....	87
<b>Tabla 4.1.</b> <i>Temperaturas de SPS y características microestructurales y mecánicas de los materiales resultantes de SiC sin y con ref-CNTs</i> .....	205
<b>Tabla 4.2.</b> <i>Comparación de intensidades de las diferentes bandas en el espectro Raman</i> ....	212
<b>Tabla 4.3.</b> <i>Características microestructurales de materiales obtenidos utilizando diferentes tipos de CNTs</i> .....	214
<b>Tabla 4.4.</b> <i>Comparación de intensidades de las diferentes bandas en el espectro Raman</i> ....	225
<b>Tabla 4.5.</b> <i>Características microestructurales y mecánicas de los materiales compuestos de SiC obtenidos utilizando diferentes tipos de refuerzos carbonáceos</i> .....	243





## Resumen

El desgaste de materiales es una de las causas principales de la degradación del comportamiento de muchos componentes ingenieriles en condiciones de servicio en la industria, y por ello una parte importante de los recursos mundiales se destina a paliar sus efectos de una u otra forma. Por consiguiente, no causa sorpresa que hoy día exista una gran demanda de nuevos materiales tribológicos que sean capaces de satisfacer las cada vez más exigentes condiciones de operación de la ingeniería moderna. Como es lógico, esto a su vez hace que sea necesario desarrollar una nueva generación de materiales que sean muy resistentes al desgaste pero que a la vez tengan también un coste razonable para su producción en masa. Los requisitos buscados para estos materiales tribológicos es que sean muy duros, y tengan microestructuras de grano fino, tenacidades de frontera de grano elevadas, y si es posible bajos coeficientes de fricción también.

Un objetivo ampliamente perseguido en los últimos años es que los materiales cerámicos avanzados puedan sustituir a los metales para el desarrollo de una amplia multitud de tribocomponentes. La justificación radica en que los cerámicos tienen mejores propiedades mecánicas, tales como por ejemplo una mayor dureza, rigidez, resistencia a corrosión y estabilidad térmica a las altas temperaturas, y además en general suelen ser más ligeros también. No obstante, existen una serie de inconvenientes a la hora de utilizar materiales cerámicos para fabricar componentes estructurales sometidos a contactos deslizantes, y uno de los más relevantes es su inherente fragilidad. Por un lado esto no sólo dificulta el mecanizado post-fabricación de piezas con geometrías complejas y grandes tamaños, sino que además puede conducir también a fallos catastróficos (especialmente bajo condiciones de uso cíclico o prolongado).

Una manera de dotar a los materiales cerámicos de mayor resistencia al desgaste (y también mayor resistencia bajo otro tipo de sollicitaciones mecánicas) es mediante el refinamiento del tamaño de grano, especialmente hasta la nanoescala

porque esto los dota de una dureza mucho mayor. El precio que hay que pagar es sin embargo que su tenacidad disminuye, y por lo tanto se vuelven más frágiles. Así pues, un aspecto que tiene gran interés es sin duda aumentar la tenacidad de las fronteras de grano para dificultar así el crecimiento y la propagación de fisuras cortas responsables del desgaste. Esto se puede conseguir creando nuevas arquitecturas de fronteras de granos mediante la dispersión de fases carbonáceas, tales como por ejemplo los nanotubos de carbono (CNTs), que actúen como “ligamentos” entre los granos de la matriz cerámica disipando la energía mecánica y dificultando la descohesión de los granos. Las fases carbonáceas, tales como por ejemplo los CNTs, el grafeno, el diamante, el negro de humo y el grafito, podrían también actuar como lubricantes internos, por lo que cabe esperar que si se dispersaran apropiadamente por la microestructura se reduzca el coeficiente de fricción y entonces la resistencia al desgaste aumente. El SiC, y especialmente el SiC sinterizado con fase líquida, es uno de esos cerámicos estructurales con gran atractivo para aplicaciones estructurales donde ciertamente merece la pena explorar las estrategias de nanoestructuración y de refuerzo con fases carbonáceas.

Conseguir materiales compuestos homogéneos con microestructuras refinadas y con una buena dispersión de fases es no obstante un desafío de procesado considerable. En primer lugar, lograr una correcta dispersión de las diferentes partículas antes de la sinterización, en especial si se trata de partículas nanométricas, es muy complejo porque aparecen problemas de aglomeración. Este es un problema normalmente inherente al uso de varios tipos de partículas diferentes que tienden entonces a sufrir la indeseable heterocoagulación. Estos problemas se suelen acrecentar todavía más aún en caso de materiales compuestos de matriz cerámica reforzados con materiales carbonáceos, ya que el alto factor de aspecto y elevada superficie específica de estas últimas fases lo hace mucho más propensos a aglomerarse y es extremadamente difícil conseguir su desaglomeración por medios puramente mecánicos (como sería el caso de los molinos de bolas convencionales) sin dañarlos. El procesado coloidal acuoso se perfila como un método muy eficaz para solventar este problema de la dispersión. Por consiguiente, en la presente Tesis Doctoral se ha realizado un estudio muy exhaustivo del procesado coloidal acuoso de

SiC con aditivos de sinterización con fase líquida de  $Y_3Al_5O_{12}$  (conocido como YAG) tanto sin como con la adición de fases carbonáceas. En particular, se han optimizado la preparación de suspensiones con diferentes características (por ejemplo el tamaño de partícula del SiC, el sistema de aditivos, y el tipo de fase carbonácea), y las que tienen las mejores propiedades reológicas se han liofilizado para así poder caracterizar microestructuralmente las mezclas de polvos resultantes.

En segundo lugar, también hay que conseguir una completa densificación manteniendo los tamaños de grano refinados e idealmente sin que las fases carbonáceas, si se han añadido, se degraden. Esto ciertamente no está exento de muchos problemas, y no parece viable de conseguir en cerámicos de SiC si se utilizan técnicas de sinterización convencionales porque éstas requieren de tiempos de sinterización prolongados a altas temperaturas que conducen inexorablemente al crecimiento de grano y a la degradación de las fases carbonosas. En consecuencia, parece más acertado recurrir al uso de técnicas de sinterización avanzadas, como por ejemplo es la sinterización por descarga eléctrica pulsada (abreviada normalmente como SPS). Ésta va a ser entonces la técnica de densificación no convencional que se empleará en la mayor parte de esta Tesis Doctoral, pero no la única de manera exclusiva. Por ello se van a realizar estudios paramétricos detallados de SPS sobre las mezclas de polvos preparadas mediante procesado coloidal acuso, y los materiales resultantes se caracterizarán microestructuralmente y algunos de ellos se escogerán para evaluar sus propiedades tribológicas. La idea es que de este modo se puedan extraer directrices de procesado de nuevos cerámicos de SiC con microestructuras y propiedades mejoradas para su posible uso en el aplicaciones tribológicas.

## Estructura de la Tesis Doctoral

En el Capítulo 1 se lleva a cabo una somera revisión bibliográfica en la que se presentan y analizan los aspectos más relevantes relacionados con los materiales utilizados en esta Tesis Doctoral. Seguidamente se resumen los conceptos necesarios para describir la reología de las suspensiones cerámicas, y se discuten las distintas

técnicas de sinterización empleadas. Y por último se describen los conceptos básicos y mecanismos de desgaste de materiales cerámicos.

En el Capítulo 2 se describen las características de los materiales de partida así como las técnicas y métodos experimentales empleados en el desarrollo de la presente Tesis Doctoral. Seguidamente se procede a describir los detalles de la metodología seguida para la preparación y caracterización de las suspensiones, y del proceso de liofilización por el que se obtienen mezclas homogéneas de polvos. A continuación se presenta los métodos de sinterización, tanto convencionales como no convencionales, utilizados para la densificación de las mezclas de polvos optimizadas. Posteriormente, se explica la metodología seguida para la caracterización microestructural de los polvos y masivos mediante un gran abanico de técnicas analíticas. Y por último se describe la metodología empleada para la caracterización mecánica y tribológica de los materiales masivos fabricados.

En el Capítulo 3 se presentan, analizan y discuten los resultados experimentales obtenidos en la presente Tesis Doctoral. En primer lugar se estudia el procesado coloidal acuoso del SiC con varios aditivos de sinterización óxidos, para tamaños de partícula en el rango submicrométrico. A continuación se investiga el procesado coloidal acuoso de SiC y YAG submicrométrico con nanodiamante, que es un estudio que seguidamente sirve de base para otro enlazado de caracterización tribológica de cerámicos de SiC con nanodispersoides de grafito densificados con fase líquida mediante SPS. Posteriormente se lleva a cabo un estudio muy exhaustivo del procesado coloidal acuoso de SiC y YAG nanométricos, tanto sin como con CNTs de diferentes características morfológicas y de funcionalización superficial. Después se investiga la densificación por SPS asistida por fase líquida de cerámicos nanoestructurados de SiC y de nanocompuestos de SiC/CNTs, además de evaluar sus propiedades mecánicas básicas, que son estudios que permiten la selección de algunos materiales para a continuación llevar a cabo la evaluación de propiedades tribológicas. Seguidamente se extienden los estudios de procesado coloidal acuoso, de SPS y de caracterización microestructural y mecánica en SiC y YAG nanométricos con CNTs a otras fases carbonáceas como son el nanodiamante, el grafeno y el negro

de humo. Por último, se efectúa un estudio relativamente completo de sinterización flash en SiC con aditivos de YAG, que contribuye a elucidar las posibilidades de esta novedosa técnica de densificación en cerámicos refractarios covalentes.

Finalmente se exponen las principales conclusiones e implicaciones que emanan de la presente Tesis Doctoral.



## Abstract

Wear of materials is a major cause of behaviour degradation of many engineering components in service in industry, and therefore an important part of global resources is intended to alleviate the effects in one form or another. Consequently, it is not surprising that there is now a great demand for new tribological materials that are able to meet the increasingly demanding operating conditions of modern engineering. Obviously, this in turn makes it necessary to develop a new generation of materials that are highly resistant to wear but at the same time have a reasonable cost for mass production. The tribological requirements sought for these materials are that they be very hard, and have fine-grain microstructures, high-toughness grain boundary, and also low friction if possible.

One widely-pursued goal in recent years is for advanced ceramic materials to replace metals for the development of a large number of tribocomponents. The justification lies in the fact that ceramics have better mechanical properties, such as for example a higher degree of hardness, stiffness, corrosion resistance and thermal stability at high temperatures and generally tend to be lighter as well. However, there are some disadvantages when using ceramic materials to fabricate structural components subject to sliding contacts, and one of the most important is their inherent brittleness. On the one hand this not only hinders the post-manufacturing machined parts with complex geometries and large sizes, but also can also lead to catastrophic failures (especially under prolonged or cyclical use).

One way to endow ceramic materials with improved wear resistance (and also higher resistance under other types of mechanical stress) is by refining grain size, especially to the nanoscale, because it gives them much greater hardness. The price you pay for this, however, is that their tenacity decreases, and therefore they become more fragile. Thus, one aspect that is of great interest is definitely to toughen the grain boundaries in order to hinder the growth and propagation of short cracks responsible for wear. This can be achieved by creating new grain boundary

architectures by dispersing carbonaceous phases, such as for example carbon nanotubes (CNTs), which act as "ligaments" between the grains of the ceramic matrix, dissipating mechanical energy and making the decohesion of the grains difficult. Carbonaceous phases, such as for example CNTs, graphene, diamond, carbon black and graphite, could also act as internal lubricants, so hopefully if properly dispersed by the microstructure the friction coefficient is reduced and wear resistance increases. SiC, and especially liquid-phase-sintered SiC, is one of those structural ceramics with broad appeal for structural applications where it is certainly worth exploring nanostructured strategies and reinforcement of carbonaceous phases.

Obtaining homogeneous composites with fine microstructures and good phase dispersion is nevertheless a considerable processing challenge. First, achieving proper dispersion of the individual particles before sintering, particularly if they are nanometric particles, is highly complex because agglomeration problems appear. This is a typically-inherent problem in the use of several different types of particles which then tend to undergo undesirable heterocoagulation problems. These problems tend to increase still further in the case of ceramic matrix composite materials reinforced with carbonaceous materials, as the high aspect ratio and high specific surface area of these latter stages makes them much more likely to agglomerate and it is extremely difficult to achieve deagglomeration by purely mechanical means (as in the case of conventional ball mills) without damaging them. Aqueous colloidal processing is emerging as a very effective method for solving this dispersion problem. Therefore, for this Doctoral Thesis an extremely thorough study has been made of aqueous colloidal processing of SiC with  $Y_3Al_5O_{12}$  (known as YAG) liquid-phase-sintering additive both without and with the addition of carbonaceous phases. In particular, the preparation of suspensions with different characteristics has been optimized (e.g. the particle size of SiC, the additive system, and the type of carbonaceous phase), and those with rheological properties were freeze-dried in order microstructurally to characterize resultant powder mixtures.

Secondly, we must also achieve full densification maintaining refined grain sizes, and ideally without the carbonaceous phases, when added, becoming degraded.



This is certainly not without many problems, and it does not seem feasible to achieve it in SiC ceramics if conventional sintering techniques are used because they require long sintering times at high temperatures, which inexorably leads to grain growth and degradation of the carbonaceous phases. Therefore, it seems wise to resort to the use of advanced sintering techniques such as spark plasma sintering (commonly abbreviated as SPS). This will therefore be the unconventional densification technique that will be used in most of this Doctoral Thesis, but not the only one. Consequently, detailed parametric studies will be made of SPS on the powder mixtures prepared by aqueous colloidal processing, and the resulting materials will be characterized microstructurally and some of them will be selected to evaluate their tribological properties. The idea is that guidelines for processing new SiC ceramic microstructures and improved properties for possible use in tribological applications can be extracted from this mode.

#### Structure of the Doctoral Thesis

In Chapter 1 a brief literature review is performed in which the most relevant aspects related to the materials used in this Doctoral Thesis are presented and analysed. Next, the concepts needed to describe the rheology of the ceramic slurries are summarised, and the various sintering techniques used are discussed. Finally the basic concepts and wear mechanisms of ceramic materials are described.

In chapter 2 the characteristics of the starting materials and the techniques and experimental methods used in the development of this Doctoral Thesis are described. This is followed by a description of the details of the methodology used for the preparation and characterization of the suspensions, and the freeze-dried process by which homogeneous powder mixtures are obtained. After this the sintering methods, both conventional and unconventional, used for densification of the optimized powder mixtures are presented. Subsequently, the methodology used for microstructural characterization of powders and mass by means of a wide range of analytical techniques is explained. Finally the methodology used for mechanical and tribological characterization of the bulk materials manufactured is described.

In chapter 3 the experimental results obtained in this Doctoral Thesis are presented, analysed and discussed. First the aqueous colloidal processing of the SiC with various oxide sintering additives is studied, for particle sizes in the submicron range. Then, the aqueous colloidal processing of SiC with YAG submicrometric and nano-diamond is investigated; this is a study which then provides the basis for another tribological characterization bonding of SiC ceramics with graphite nano-dispersoids densified by liquid-phase by SPS. Subsequently a comprehensive study of the aqueous colloidal processing of nanostructured SiC and YAG is conducted, both without and with CNTs with different morphological characteristics and surface functionalization. Afterwards, SPS densification is investigated, assisted by liquid-phase nanostructured SiC ceramics and nano-composite of SiC / CNTs and their basic mechanical properties are assessed, which are studies that allow for selection of some materials to subsequently conduct evaluation of tribological properties. After this the studies on aqueous colloidal processing, SPS and microstructural and mechanical characterization of nanostructured SiC plus YAG with CNTs are extended to other carbonaceous phases such as the nano-diamond, graphene and carbon black. Finally, a relatively comprehensive study of flash sintering is performed in SiC with YAG, which contributes to elucidation of the possibilities of this novel technique of covalent refractory ceramic densification.

Finally the main conclusions and implications arising from this Doctoral Thesis are discussed.

## Capítulo 1. Introducción

En este capítulo se lleva a cabo una breve descripción de los conceptos básicos necesarios para comprender los resultados más novedosos de esta Tesis Doctoral. En particular, se describen los materiales principales objeto del presente estudio y se discuten sus propiedades y sus aplicaciones como materiales estructurales. Posteriormente se describen los principales parámetros implicados en el procesado coloidal acuoso de los materiales cerámicos. Una vez estudiado el procesado de los materiales pulverulentos, se describen los conceptos más importantes de la sinterización de dichos materiales, detallándose las técnicas de densificación rápida utilizadas en esta Tesis Doctoral. Finalmente, se presentan los aspectos fundamentales sobre caracterización tribológica en cerámicos necesarios para comprender las propiedades de los materiales desarrollados en este trabajo.

## 1.1. Generalidades

Actualmente la ciencia de los materiales está experimentando grandes cambios en la filosofía que rige las investigaciones en este campo impulsados en gran medida por el carácter cada vez más pluridisciplinar del desarrollo de las nanotecnologías y de los materiales nanométricos. Hasta fechas muy recientes, el objetivo principal de las investigaciones en curso era el de elaborar y desarrollar materiales con propiedades optimizadas y definir sus propiedades en distintas condiciones operativas que permitieran buscar nuevas aplicaciones o mejorar el comportamiento en las ya establecidas. Basándose en la premisa de que no existen buenos ni malos materiales, sino más o menos adecuados para una determinada aplicación, la tendencia actual es proceder a la perfecta y detallada definición de la aplicación industrial y, a partir de aquí, diseñar y desarrollar el material más adecuado para dicha aplicación, o bien seleccionar el material más adecuado optimizando los posibles tratamientos a los que debe ser sometido hasta alcanzar las propiedades deseadas.

Mientras que las cerámicas tradicionales tienen más de 3.000 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 con aplicaciones en diversas tecnologías en los que se ha logrado una mejora sustancial de algunas de sus propiedades (ópticas, magnéticas, electrónicas, mecánicas y tribológicas). Las aplicaciones en las que son ampliamente utilizados esta serie de materiales avanzados dependiendo del sector de utilización son: 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.), por nombrar algunas. Según su aplicación, las cerámicas avanzadas o técnicas se pueden clasificar en dos grandes grupos, estructurales y funcionales, según su uso esté determinado por la necesidad de responder a una

respuesta mecánica manteniendo su estructura o por las propiedades específicas que lo hagan adecuado para su uso en sistemas ópticos, electrónicos, magnéticos, etc. A diferencia de los materiales cerámicos tradicionales, generalmente porosos, los materiales cerámicos avanzados están fabricados con materias primas de elevada pureza y, además, en el caso de la cerámica estructural, su densidad llega a alcanzar valores cercanos a la densidad teórica (>97-98%). Estos materiales presentan generalmente una microestructura homogénea constituida por granos de dimensiones nanométricas o submicrométricas, y 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 significativamente más ligeros que estos últimos. En contraposición a las ventajas mencionadas, este tipo de materiales también presenta una serie de inconvenientes, entre los que destacan su fragilidad y su falta de reproducibilidad, ya que a lo largo de las distintas etapas del procesado se pueden ir acumulando defectos que, una vez introducidos, no se pueden eliminar en etapas posteriores del procesado.

El desarrollo de las tecnologías emergentes exige la utilización de nuevos materiales que satisfagan condiciones cada vez más exigentes. Hoy en día se usa el término “nanomaterial” para describir una gran variedad de materiales, pero con el denominador común de poseer unas dimensiones externas, o estructura interna, de tamaño incluido en la escala nanométrica (<100 nanómetros), los cuales exhiben propiedades y comportamiento adicionales o diferentes a los de materiales de composición química similar y tamaño de grano mayor (submicrométrico o micrométrico). Estos nanomateriales están siendo utilizados en aplicaciones tecnológicas y productos innovadores, incluyendo un amplio rango de productos de consumo, y por lo tanto existe una creciente preocupación sobre su uso seguro y el posible impacto que su manipulación puede causar en la salud humana y en el medioambiente. La nanotecnología es muy prometedora en gran cantidad de áreas

tecnológicas y sectores industriales. La mayoría de las aplicaciones nanotecnológicas están basadas tanto en materiales innovadores como convencionales, deliberadamente modificados para ser nanoestructurados<sup>1,2</sup>. Mediante el uso de nanomateriales, los productos de consumo diario se pueden hacer más ligeros, fuertes, limpios, más baratos, más eficientes, más precisos, etc. Los productos que contienen nanomateriales deberían mejorar nuestra calidad de vida debido a la producción de productos farmacéuticos más eficientes, mejores instrumentos de diagnóstico médica, ordenadores más rápidos, energía de producción más limpia, etc. Varios de los productos de consumo disponibles hoy que utilizan nanomateriales han sido desarrollados desde productos existentes, por ejemplo por la incorporación de nanomateriales en matrices sólidas, viscosas o líquidas<sup>1,3</sup>.

La fabricación de nanocerámicos o nanocomposites cerámicos es un reto accesible hoy en día gracias al desarrollo de las técnicas de densificación rápida, como son la sinterización por descarga eléctrica pulsada, la sinterización por microondas y la más reciente la sinterización flash. Sin embargo, el procesado constituye un aspecto crucial para alcanzar la correcta dispersión de las nanopartículas antes de la sinterización, ya que éstas tienden a aglomerarse debido a su gran energía superficial y la presencia de fuerzas de Van der Waals en medio líquido. Esto es especialmente importante en el caso de nanocomposites, ya que las diferentes nanopartículas pueden sufrir masivos fenómenos de hetero-coagulación, dando lugar a nanoestructuras muy heterogéneas. Este efecto es aún más crítico en el caso de matrices cerámicas reforzadas con nanotubos de carbono (conocidos por sus siglas en inglés CNTs, derivadas del término Carbon NanoTubes) los cuales son muy propensos a enredarse formando ovillos debido a su elevada relación de aspecto, lo cual es extremadamente difícil, si no imposible, desaglomerarlos mecánicamente sin dañarlos.

La fabricación de un producto necesita el establecimiento de una sistemática que permita ejercer un adecuado control de cada una de las etapas del proceso, ya que las propiedades del sistema en cada etapa determinan todas las restantes<sup>7</sup>.

De esta forma, el procesamiento de materiales cerámicos define el conjunto de operaciones que se realizan para obtener una pieza de la forma y estructura deseadas. La producción de componentes cerámicos está basada mayoritariamente en la tecnología de polvos, debido a que sus altos puntos de fusión o descomposición no permiten su obtención por procesos de fusión o deformación, como es el caso de los vidrios o los metales. El procesamiento parte de polvos, naturales o sintéticos, que normalmente necesitan una serie de tratamientos de adecuación para su consolidación. La fabricación de un producto cerámico implica los siguientes pasos clave:

1. Selección de materias primas naturales y/o sintéticas.
2. Acondicionamiento de las materias primas y preparación del sistema particulado para el conformado (beneficiado, preparación de suspensiones y pastas, aditivos de procesamiento, etc.).
3. Consolidación de los polvos en una pieza de la forma deseada.
4. Secado y eliminación de orgánicos.
5. Densificación del cuerpo mediante un ciclo térmico, para producir la microestructura final.
6. Mecanizado de la pieza para alcanzar la forma final.

Durante cada una de estas etapas se pueden introducir defectos o heterogeneidades que persistirán o darán lugar a nuevas heterogeneidades durante la etapa de densificación y desarrollo microestructural. De esta forma, el objetivo básico del procesamiento cerámico es profundizar en el control de los parámetros fisicoquímicos involucrados en cada una de las etapas del proceso con el fin de evitar en lo posible la presencia de defectos o reducir su tamaño.

Así, en los inicios de los 80 el procesamiento de suspensiones cobró un tremendo auge, ya que el estudio y control de las fuerzas de interacción entre las partículas inmersas en un medio de dispersión permite minimizar el efecto nocivo de los aglomerados. En aquellos años, se impulsó el empleo de técnicas coloidquímicas, usando las propiedades electroforéticas y las determinaciones del comportamiento reológico, para obtener materiales más densos y homogéneos. Su aplicación directa

en las técnicas de conformado clásicas de filtración alcanzó su punto culminante con la optimización del proceso de colaje y la aparición del proceso de colaje con presión.

Como consecuencia del avance en el conocimiento básico de la coloidesquímica de suspensiones cerámicas, en los años 90 comenzaron a florecer multitud de nuevos procesos de conformado basados, en su mayoría, en la consolidación directa de suspensiones. Este conjunto de procesos recibe la denominación genérica de procesamiento coloidal<sup>7,10</sup>.

## **1.2. Carburo de silicio y refuerzos carbonosos.**

### **1.2.1. Carburo de Silicio (SiC).**

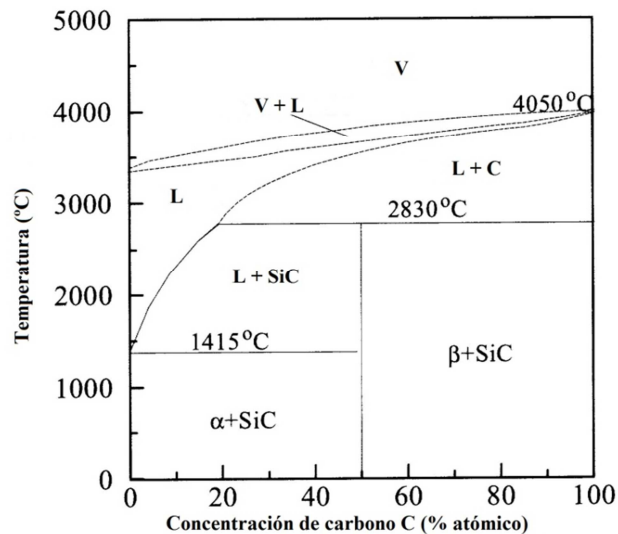
El SiC es el material no oxidico más empleado en la industria desde hace más de 100 años. En la actualidad es apreciado como un material especialmente adecuado para aplicaciones estructurales, donde las propiedades fundamentalmente valoradas son: la dureza (próxima a la del diamante), la resistencia a altas temperaturas, una alta conductividad térmica, un bajo coeficiente de expansión térmica y una buena resistencia al desgaste y a la abrasión. Lo que distingue al SiC de la inmensa mayoría de los materiales cerámicos ultra-duros es su elevada conductividad térmica y alto punto de fusión, que ayudan a aliviar y resistir el calor generado en aplicaciones de contacto con fricción. Esto último es muy importante para minimizar el riesgo de aparición del régimen de desgaste ultra-severo por fusión en los componentes cerámicos sometidos a contacto por deslizamiento. Por otra parte, su carácter semiconductor, su capacidad para soportar altas temperaturas sin que se degraden sus propiedades mecánicas, y su baja densidad hacen de él un claro candidato a sustituir al silicio y al galio en aplicaciones de tipo electrónico (diodos, transistores y circuitos integrados). Además, su conductividad térmica es tres veces superior a la del silicio y diez veces superior a la del galio<sup>8</sup>.

Las propiedades de este material cerámico, y de los materiales compuestos de matriz de SiC, permiten su uso en multitud de aplicaciones: componentes de turbinas; industria de la automoción: blindajes y armaduras; aplicaciones como semiconductor;



piezas resistentes a la corrosión; válvulas y asientos de válvulas; componentes para altas temperaturas como vigas, postes y rodillos; componentes de válvulas redondas; intercambiadores de calor; frenos; equipamiento de fundición<sup>9,10</sup>...

El carburo de silicio es el único compuesto estable que se forma con los elementos silicio (Si) y carbono (C), como se muestra en el diagrama de fase Si-C (figura 1.1). Este compuesto presenta diferentes politipos<sup>11</sup>, pero en todos los casos sus estructuras cristalográficas se basan en la coordinación tetraédrica de los átomos de Si y C debido a la hibridación  $sp^3$  característica del enlace Si-C<sup>12,13</sup>. De este modo, cada átomo de C o Si se sitúa en el centro de masas de un tetraedro en cada uno de cuyos vértices se encuentra un átomo de Si o C. Todos los politipos están formados por un 50% de átomos de carbono unidos covalentemente con un 50% de átomos de silicio. Dentro de los, aproximadamente, 170 politipos de SiC conocidos, los más utilizados son el politipo cúbico 3C-SiC, los hexagonales 4H-SiC y 6H-SiC, y el romboédrico 15R-SiC (tabla 1.1). Estos politipos se caracterizan por la secuencia de apilamiento de sus capas atómicas<sup>14</sup>. Es común referirse al politipo 3C como  $\beta$ , mientras que a todos los restantes politipos se les denota colectivamente como politipos  $\alpha$ .



**Figura 1.1.** Diagrama de fase silicio-carbono. El carburo de silicio (SiC) es el único compuesto que se forma (concentraciones atómicas de 50%Si – 50%C).

**Tabla 1.1.** Parámetros de red de las estructuras cristalinas más comunes del carburo de silicio

ESTRUCTURA CRISTALINA	PARÁMETROS DE RED
Cúbica ( $\beta$ -SiC) 3C	$a = 4,359 \text{ \AA}$
Hexagonal ( $\alpha$ -SiC) 2H, 4H, 6H	$a = 3,078 \text{ \AA}$ $c = 5,518 \text{ \AA}$
Romboédrica ( $\alpha$ -SiC) 15R	$a = 3,073 \text{ \AA}$ $c = 37,780 \text{ \AA}$

La estructura cristalográfica del politipo  $\beta$  es de tipo esfarelita. Al igual que la estructura diamante, se trata de una red cúbica centrada en las caras (*fcc*) pero con unidad asimétrica constituida por un átomo de Si en posición (0,0,0) y un átomo de C en posición (1/4,1/4,1/4). La celda *fcc* contiene ocho átomos (cuatro de Si y cuatro de C). El grupo espacial de simetría es el  $F\bar{4}3m$ .

La red de Bravais del politipo *4H* es hexagonal. El grupo espacial de simetría es el  $P6_3mc$  y la unidad asimétrica consta de dos átomos de Si en posiciones (0,0,0) y (1/3,2/3,0.4375). La celda primitiva hexagonal contiene ocho átomos (cuatro de Si y cuatro de C).

Otro politipo del SiC cuya red de Bravais es también hexagonal es el *6H*. El grupo de simetría es el mismo que el del *4H*, pero en este caso la unidad asimétrica consiste en tres átomos de Si en posiciones (0,0,0), (1/3,2/3,1/6) y (1/3,2/3,5/6), así como tres átomos de C en posiciones (0,0,1/8), (1/3,2/3,0.29167) y (1/3, 2/3, 0.95833). La celda primitiva hexagonal contiene doce átomos (seis de Si y seis de C).

El politipo 15R tiene asimetría romboédrica. El grupo espacial de simetría es el  $R3m$ . La unidad asimétrica consiste en cinco átomos de Si en posiciones (0,0,0), (0,0,0.1333), (0,0,0.4), (0,0,0.6) y (0,0,0.8667), así como cinco átomos de C en posiciones (0,0,0.05), (0,0,0.1833), (0,0,0.45), (0,0,0.65) y (0,0,0.9167). La celda hexagonal (cuyo volumen es de tres veces el de la celda primitiva) contiene treinta átomos (quince de Si y quince de C).

Por último en la tabla 1.2, se muestran algunas de las propiedades eléctricas, físicas y mecánicas del carburo de silicio comercial<sup>15</sup>.

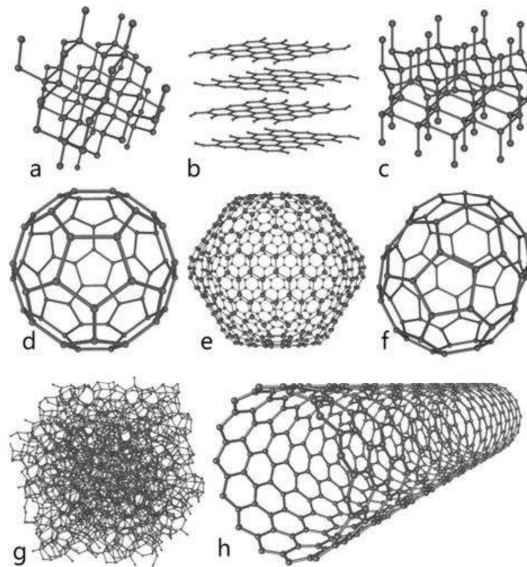
*Tabla 1.2. Propiedades del SiC comercial*

PROPIEDADES	VALORES
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	3.2
Temperatura de fusión (°C)	2650-2950
Dureza Vickers (GPa)	23-25
Resistencia mecánica a flexión (MPa)	550
Resistencia mecánica a compresión (MPa)	566-1379
Módulo elástico (GPa)	410
Tenacidad K <sub>IC</sub> (MPa·m <sup>1/2</sup> )	4.6
Resistencia eléctrica (Ω·cm)	10 <sup>-2</sup>
Conductividad térmica (W/m·K)	150-200

### 1.2.2. Refuerzos carbonosos.

Desde el descubrimiento en 1951 del primer transistor, el silicio ha demostrado ser el elemento químico dominante en la industria de la electrónica, con un progreso inexorable siguiendo las predicciones proféticas de Gordon Moore<sup>16</sup>, cofundador de la empresa Intel. En la actualidad, este crecimiento está próximo a los límites físicos, en lo que a la tecnología de silicio se refiere. Dadas las necesidades de miniaturización a las que se enfrenta la industria electrónica, es necesario el desarrollo de nuevos materiales que permitan crear dispositivos basados en la organización adecuada de moléculas. Un buen candidato para ello es el carbono, el cual presenta una amplia variedad de formas alotrópicas con interesantes propiedades físicas y químicas.

El diamante y el grafito eran conocidos hace mucho tiempo como las formas elementales de carbono en estado sólido. En estos casos, la organización de los átomos tiene lugar con hibridación tetraédrica sp<sup>3</sup> (diamante) o trigonal sp<sup>2</sup> (grafito) figura 1.2.



**Figura 1.2.** a) Estructura piramidal del diamante, b) estructura del grafito, c) La lonsdaleíta tiene una estructura similar a la del diamante pero hexagonal, d y f) estructuras de algunos fullerenos, g) carbono amorfo y h) nanotubos de carbono.

En el año 1968 se observó la existencia natural de otra forma alotrópica de carbono, el carbino, en la que el átomo de carbono presenta geometría de enlace lineal  $sp$ . Los carbinos son una rareza en el mundo natural y su aparición en experimentos de laboratorio únicamente se ha podido demostrar en contadas ocasiones<sup>17,18</sup>.

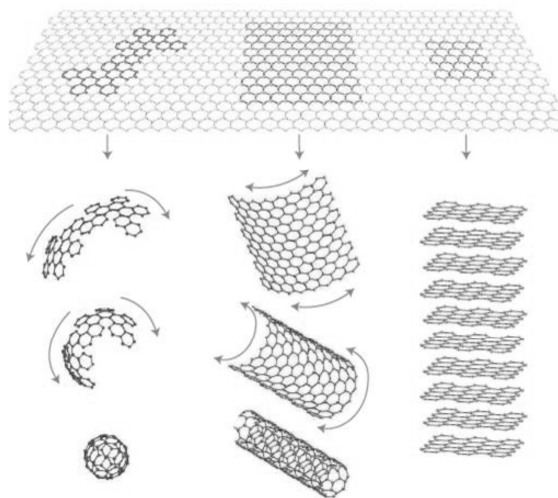
Así pues, el diamante, el grafito y los carbinos son, además de formas alotrópicas de carbono, sólidos en los que el átomo de carbono adopta hibridaciones  $sp^3$ ,  $sp^2$  y  $sp$  puras. Existen también muchos sólidos en los que el carbono presenta hibridaciones intermedias, aunque sólo en el caso de los fullerenos se trata de formas elementales del carbono.

Se pueden relacionar las posibles configuraciones de los estados electrónicos de un átomo de carbono con el tipo de enlace que pone en juego con sus vecinos más próximos. Dado que la diferencia energética entre los niveles  $2p$  y  $2s$  es pequeña, las funciones de onda electrónicas para los cuatro electrones de valencia pueden mezclarse unas con otras produciéndose cambios en la ocupación de los orbitales atómicos  $2s$  y los tres  $2p$ , aumentando así la energía de enlace utilizando para ello distintas hibridaciones  $sp^n$  con  $n=1, 2, 3$ <sup>19,20</sup>. Esta variedad de enlaces que exhibe el

carbono proviene de la ausencia, con la excepción del orbital 1s, de orbitales atómicos internos cercanos. La posibilidad de diferentes tipos de enlace origina una amplia variedad estructural. Así, con los enlaces híbridos  $sp$  se consiguen estructuras lineales en cadena, con los  $sp^2$  estructuras planas y con los  $sp^3$  estructuras tetraédricas.

En los fullerenos, la hibridación está entre  $sp^2$  y  $sp^3$ , aunque más próxima a  $sp^2$  cuanto mayor es el número de átomos de la molécula. Así, el fullereno más pequeño posible,  $C_{20}$ , es prácticamente  $sp^3$ , mientras que el más común de la familia, el  $C_{60}$ , presenta hibridación  $sp^2$ .

El descubrimiento de los fullerenos en 1985 por Kroto y colaboradores<sup>21</sup>, de los nanotubos de carbono descubiertos por Iijima<sup>22</sup> y del grafeno en 2004 por Geim y Novoselov<sup>23</sup> ha originado nuevos campos de investigación en todas las áreas de la nanotecnología, incluida la ciencia de materiales, encaminados a estudiar las inusuales propiedades asociadas a cada uno de estos nanomateriales o a la aparición de nuevas propiedades con su introducción como fase secundaria en una matriz. El conocimiento de estas propiedades ha creado numerosas expectativas en cuanto a las posibles aplicaciones de estas nuevas formas alotrópicas de carbono<sup>3</sup>.

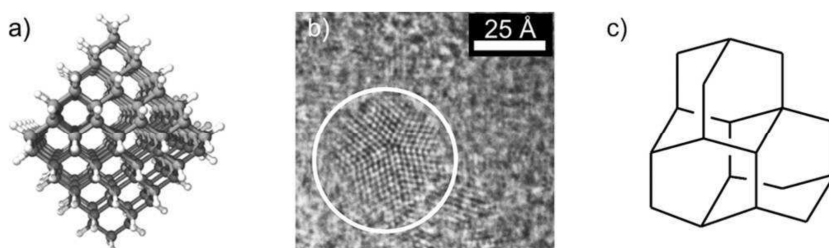


**Figura 1.3.** El grafeno, que posee una estructura bidimensional (2D), se considera la base de todas las formas alotrópicas del carbono encontradas desde 1985. Puede envolverse en una estructura puntual (0D) formando los fullerenos, enrollarse en una estructura unidimensional (1D) generando los nanotubos de carbono o apilarse en una estructura tridimensional (3D) formando el grafito<sup>24</sup>.

Tanto los fullerenos como los nanotubos de carbono, presentan estructuras que se pueden construir a partir de una lámina de grafeno. La lámina de grafeno se define como una única lámina (bidimensional) de grafito (tridimensional), de tamaño finito, constituida por multitud de átomos de carbono. Por todo ello es el material de partida que formalmente podría originar los fullerenos y nanotubos de carbono.

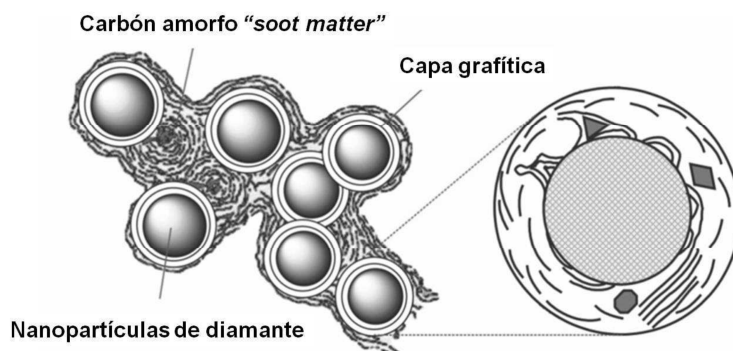
- **Nanopartículas de diamante.**

Aunque no existen fuentes naturales de las que obtener nanopartículas de diamante, se ha propuesto que las partículas nanoscópicas de diamante son la causa de una absorción de luz característica del polvo interestelar<sup>25-27</sup>. En algunas condritas (meteoritos no metálicos o rocosos), se han observado estructuras nanoscópicas con estructuras de diamante (figura 1.4b).



**Figura 1.4.** (a) Modelo octaédrico de nanopartícula de diamante, (b) diamante meteórico con unión interpartícula por compartición de átomos de carbono, (c) trimantano, una molécula diamanoide<sup>3</sup>.

Las nanopartículas de diamante obtenidas mediante detonación explosiva consisten generalmente en partículas monodispersas con un tamaño que oscila entre 7-10 nm<sup>28,29,30</sup>. Esta uniformidad se debe a varios factores experimentales y termodinámicos: el límite superior en tamaño de las partículas se controla por la duración de la onda expansiva de la detonación que se propaga en la cámara de la reacción. Solamente durante este periodo la presión alcanzada es la suficiente para formar las nanopartículas de diamante a partir de carbón amorfo<sup>28,29,30</sup>. Cuando cae la presión y con una temperatura todavía elevada, se presentan condiciones adecuadas para la formación de material grafitico que acaba recubriendo las nanopartículas de diamante. Por lo tanto, el enfriamiento rápido del reactor después de la detonación es de gran importancia para conseguir muestras de elevada pureza.



**Figura 1.5.** Modelo de la posible estructura y aglomeración de nanopartículas de diamante obtenidas mediante detonación.

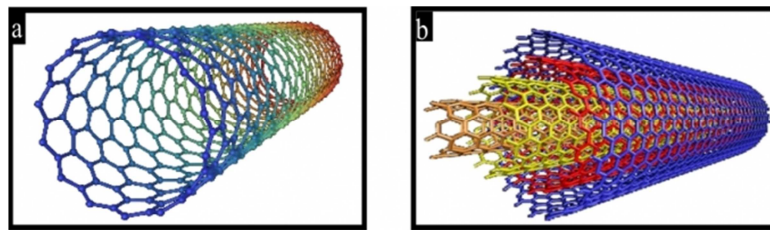
Los grupos funcionales superficiales desempeñan un papel importante en el alto grado de aglomeración de las nanopartículas de diamante obtenidas por detonación. La unión entre partículas por compactación de átomos de carbono o por enlace covalente de los grupos superficiales da lugar a la unión covalente de las nanopartículas y, por lo tanto, a la formación de aglomerados de tamaños submicrométrico e, incluso, micrométrico<sup>31,32</sup>.

- **Nanotubos de carbono (CNTs).**

Los CNTs fueron descubiertos en 1991 por Iijima<sup>22</sup>, quien observó la existencia de moléculas tubulares en el hollín formado a partir de las descargas de arco eléctrico, empleando grafito. Unos magníficos precursores de los CNTs son los fullerenos, que como se mencionó anteriormente presentan hibridación intermedia entre  $sp^2$  y  $sp^3$ . Los CNTs presentan también estas hibridaciones intermedias y pueden considerarse como láminas de grafeno enrolladas en forma de tubos. Los CNTs pueden ser abiertos o cerrados, en cuyo caso la estructura que cierra el CNT es similar a la mitad de un fullereno. Los CNTs también pueden ser de monocapa (de una sola capa) o multicapa (varias capas concéntricas)<sup>33</sup>.

Los CNTs representan uno de los mejores ejemplos de desarrollo de nanoestructuras de nuevos materiales derivados del progreso de la síntesis química. Es importante destacar que los CNTs poseen una composición química y configuración atómica sencilla; sin embargo, dentro de los nanomateriales conocidos

hasta hoy día éstos exhiben, posiblemente, la más vasta diversidad y riqueza en relación a sus estructuras y propiedades intrínsecas. Es decir, existe un gran número de posibilidades en los tipos de moléculas de CNTs que pueden ser obtenidos, ya que cada CNTs puede presentar propiedades físicas distintas a otros CNTs preparados en condiciones diferentes. En este sentido, la síntesis controlada de CNTs abre interesantes oportunidades en el campo de la nanotecnología, dado que es una forma de controlar también sus propiedades eléctricas y mecánicas. Por ejemplo, la funcionalización química de los CNTs permite su empleo como catalizadores, sensores moleculares y como interfase en sistemas biológicos, entre otras muchas aplicaciones<sup>34,35</sup>.



**Figura 1.6.** Esquema de CNTs de (a) pared simple y (b) paredes múltiples.

Las propiedades mecánicas pueden llegar a ser sorprendentes debido a la estabilidad y robustez de los enlaces. El módulo de Young de los nanotubos podría llegar a oscilar entre 1,3 y 1,8 terapascuales. Este dato implica que un cable de 1 cm<sup>2</sup> de grosor formado por nanotubos podría aguantar un peso de unas 1.500 toneladas. Por comparación, un cable equivalente del mejor acero conocido puede soportar 20 toneladas<sup>36</sup>.

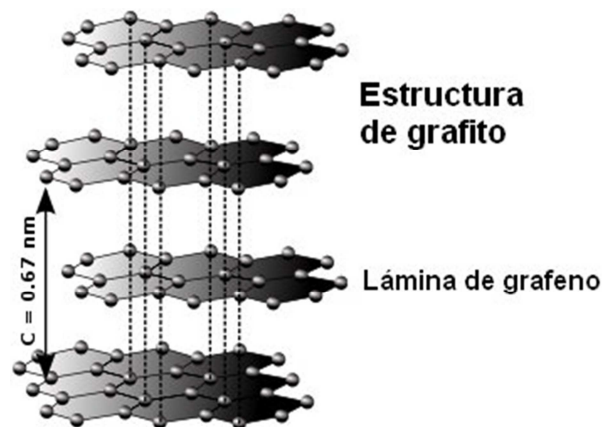
#### - **Grafeno.**

El grafeno es una sustancia formada por carbono puro, con átomos dispuestos en patrón regular hexagonal mediante enlaces covalentes sp<sup>2</sup>, similar al grafito, pero en una hoja de un átomo de espesor.

Ha sido empleado durante las últimas décadas como modelo teórico de estudio de diversos materiales gráfiticos, permitiendo explicar muchas de sus propiedades. A pesar de esto, hasta el año 2004 no se creía posible su existencia como



entidad aislada, ya que se suponía que los cristales estrictamente bidimensionales eran termodinámicamente inestables. Esta inestabilidad sería debida a una contribución divergente de las fluctuaciones térmicas en redes cristalinas de baja dimensionalidad que teóricamente produciría desplazamientos atómicos comparables a las distancias interatómicas a cualquier temperatura finita<sup>37</sup>, dando lugar a la desintegración del cristal. Numerosas pruebas experimentales apoyaban esta hipótesis, entre ellas el hallazgo de que la temperatura de fusión de láminas delgadas decrece rápidamente al disminuir su espesor, lo que provoca que el filme se vuelva inestable para grosores correspondientes a aproximadamente una docena de monocapas<sup>38,39</sup>. Esto fuerza en general a los cristales bidimensionales a tomar una variedad de estructuras tridimensionales que les proporcionen estabilidad a costa de la pérdida de la bidimensionalidad. Sin embargo, en el año 2004 un grupo de científicos encabezados por A.K. Geim y K.S. Novoselov fueron capaces de obtener e identificar por vez primera láminas individuales de grafeno junto con otros cristales bidimensionales<sup>40,41</sup>. Partiendo de una pieza de HOPG, emplearon un procedimiento conocido como exfoliación micromecánica (micromechanical cleavage). Este método, que se basa en la relativa debilidad de la interacción entre las láminas de grafeno que conforman el grafito, consiste básicamente en la exfoliación repetida de la pieza de grafito empleando cinta adhesiva. Existen varias hipótesis para tratar de explicar la imprevista estabilidad de estas láminas aisladas. Por un lado, las láminas provienen de



*Figura 1.7. Lámina de grafeno.*

una estructura tridimensional previa, lo cual, unido a sus pequeños tamaños laterales y a la fuerza de los enlaces covalentes entre los átomos de carbono, presumiblemente las hace resistentes a las fluctuaciones térmicas<sup>42</sup>. Por otro lado, las ondulaciones microscópicas que presentan las láminas podrían contribuir a su estabilidad, aparte de dar cuenta de algunas otras propiedades del grafeno<sup>43</sup>.

El grafeno pertenece a un extenso grupo de materiales bidimensionales<sup>44</sup>. Es el más estudiado teóricamente y el que, por las propiedades inusuales que presenta, mejor se ha caracterizado<sup>45</sup>. Constituye la punta de lanza en el estudio de los materiales en la búsqueda de nuevas propiedades y aplicaciones.

El grafeno es un material formado por capas, que comprende desde una hasta 10 capas superpuestas<sup>42</sup>. Sus propiedades están en función de su dimensionalidad. Tomando como base discriminadora la especificidad de sus propiedades, el grafeno puede ser clasificado en 3 tipos: monocapa, bicapa y compuesto por 3 a 10 capas<sup>42</sup>. Sin embargo, presentan un conjunto de propiedades comunes que permiten caracterizar los tres tipos como grafeno.

Se ha predicho que las láminas de grafeno monocapa presentan propiedades mecánicas excepcionales, superiores a las de prácticamente cualquier otro material. De hecho, diversos estudios muestran valores de módulo de Young del orden de 1 TPa y resistencias a la tracción de ~130 GPa para deformaciones de 0.25%<sup>46</sup>. Estas propiedades son de gran importancia para la fabricación de dispositivos basados en grafeno, ya que la aplicación de tensiones mecánicas no deseadas (golpes, caídas, etc.) puede afectar al rendimiento y durabilidad de estos dispositivos.

Como consecuencia de sus excelentes propiedades mecánicas se ha postulado el uso del grafeno como elemento de refuerzo en materiales compuestos, por ejemplo materiales compuestos grafeno-polímero. Aunque el grafeno prístino presenta mejores propiedades mecánicas que el óxido de grafeno reducido debido a que los defectos y grupos funcionales de este último tienden a degradar sus propiedades mecánicas, la presencia de dichos grupos puede ser beneficiosa, ya que puede mejorar su interacción interfacial con la matriz, facilitando la transferencia de esfuerzos de la

matriz a la lámina y consiguiendo con ello buenas propiedades mecánicas en el material compuesto final.

- ***Negro de humo.***

El negro de humo es un material producido por la combustión incompleta de los productos derivados del petróleo. Es una forma de carbono amorfo con una relación superficie-volumen extremadamente alta lo que ha hecho que fuera uno de los primeros nanomateriales masivamente usados. El negro de humo se usa a menudo como pigmento y como refuerzo en productos de goma y plásticos. Es un conocido carcinógeno<sup>47</sup> y daña el tracto respiratorio si se inhala, debido a su alto contenido en hidrocarburos policíclicos aromáticos.

El uso más común (70%) del negro de humo es como pigmento y base de refuerzo en neumáticos para automóviles. El negro de humo también ayuda a disipar el calor de las zonas de la huella y el cinturón del neumático, reduciendo el daño térmico e incrementando la vida de la goma. Las partículas de negro de humo también se emplean en algunos materiales absorbentes de radar y en los tóners de impresoras.

El mezclado de este material con la goma de los neumáticos puede mejorar la fuerza tensil y la resistencia a la abrasión, como por ejemplo, un vulcanizado puro de SBR tiene una fuerza tensil no superior a 2,5 MPa y una resistencia a la abrasión prácticamente inexistente, mezclado al 50% en peso con negro de humo mejora su fuerza tensil y resistencia al desgaste. Prácticamente todos los productos de goma para los que las propiedades de resistencia a la tensión y la abrasión son cruciales usan negro de humo, por lo que son de color negro<sup>47,48</sup>.

### **1.3. Procesamiento coloidal.**

El término “coloidal” se utiliza para describir dispersiones de partículas de tamaño inferior a 1  $\mu\text{m}$ , donde el área de contacto entre las partículas y el medio de dispersión es grande.

En el procesamiento coloidal, cada etapa es una fuente potencial de defectos debido fundamentalmente a la tendencia de las partículas coloidales a aglomerarse

espontáneamente. La preparación de suspensiones coloidales estables evita este problema, ya que las fuerzas de interacción entre las partículas en suspensión pueden ser controladas en cada etapa del proceso, incluida la de consolidación. Es posible tener dichas partículas como elementos individuales, cuando las fuerzas repulsivas son elevadas (estado disperso), o como aglomerados, cuando dominan las fuerzas atractivas (estado coagulado o floculado), lo cual influye sobre las etapas sucesivas del proceso y, en consecuencia, sobre el material sinterizado.

El control de estabilidad de las suspensiones y su uso en el posterior conformado permite la obtención de materiales libres de defectos, con la forma geométrica deseada para su uso y una microestructura fina y homogénea e incluso con diseños microarquitecturales complejos, como en el caso de materiales laminados y con función gradiente. Para ello, es necesario el control de las propiedades coloidales de las suspensiones así como de su comportamiento reológico, especialmente en el caso de sistemas nanoparticulados y suspensiones concentradas, con comportamientos reológicos característicos de fluidos complejos. A continuación se describen los conceptos básicos de colidequímica y reología de suspensiones cerámicas.

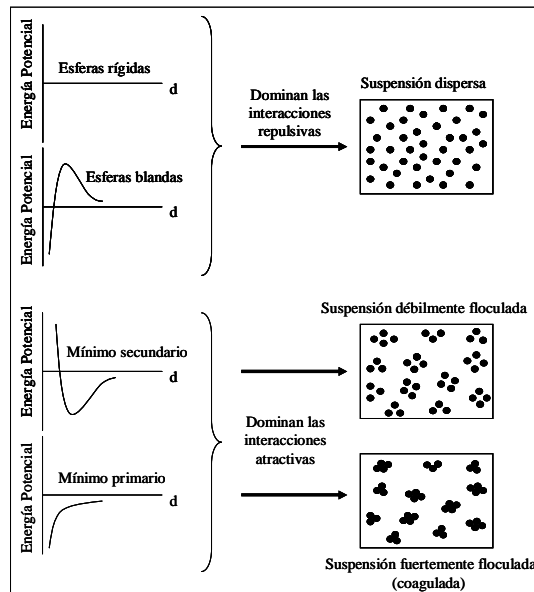
### **1.3.1. Colidequímica de suspensiones.**

#### ***1.3.1.1. Fuerzas de interacción entre partículas.***

En todos los procesos coloidales de conformado se parte de un denominador común: una suspensión estable y homogénea, cuya preparación exige el conocimiento previo de las distintas fuerzas de interacción que se puedan originar en el seno de la misma<sup>49-53</sup>.

Controlando las fuerzas existentes entre las partículas, se pueden preparar suspensiones en el estado disperso, débilmente floculado o fuertemente floculado, cuya estructura y estabilidad se ilustran en la figura 1.8<sup>54</sup>. En el estado disperso, las partículas se repelen unas a otras, siendo el estado más estable desde el punto de vista energético; en el estado débilmente floculado, la energía de interacción entre partículas se caracteriza por la existencia de un mínimo secundario, lo que supone el dominio de fuerzas atractivas relacionadas con la formación de aglomerados aislados

en la suspensión a fracciones de volumen por debajo de un punto de gel, o se forma una red de partículas a mayores fracciones en volumen. En este caso, existe una distancia de separación entre los aglomerados de partículas, por lo que el sistema puede ser redispersado. Por último, se encuentra el estado fuertemente floculado o coagulado, donde las partículas están sometidas a una fuerte atracción asociada a un profundo mínimo primario en la curva de energía potencial, originando agregados aislados o redes, dependiendo de la concentración, en los que hay contacto directo entre las partículas. En este caso no es posible la redispersión.



**Figura 1.8.** Relación entre la energía potencial entre las partículas y la estructura de la suspensión.

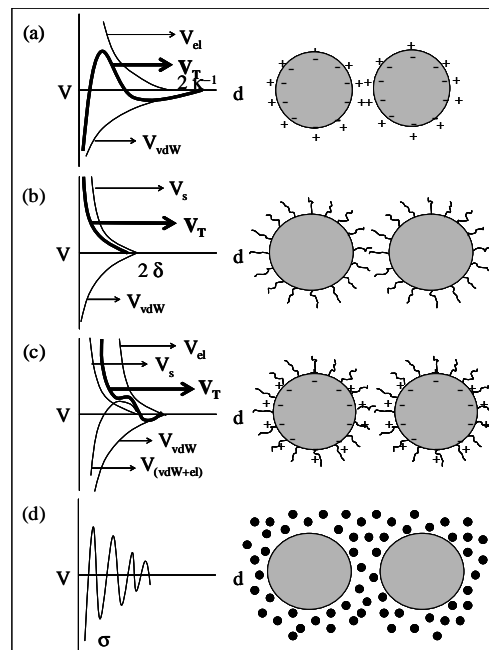
La estabilidad coloidal viene definida por la energía potencial total de interacción, que consta de términos atractivos y repulsivos<sup>49,52,53</sup>:

$$V_{total} = \underbrace{V_{vdW}}_{DLVO} + \underbrace{V_{el} + V_s}_{\text{Se podría incluir en el modelo DLVO}} + \underbrace{V_{est}}_{\text{NO DLVO}} \quad [\text{Ec. 1.1}]$$

donde  $V_{vdW}$  es la energía potencial atractiva debida a las interacciones de van de Waals entre partículas (que dependen de las propiedades dieléctricas de las partículas

y del disolvente),  $V_{el}$  (electrostático) es la energía potencial resultante de las interacciones electrostáticas entre las superficies cargadas de las partículas,  $V_s$  (estérico) es la energía potencial repulsiva resultante del impedimento estérico entre partículas que contienen especies poliméricas adsorbidas, y  $V_{est}$  (estructural) es la energía potencial que resulta de las interacciones producidas por las moléculas del medio de dispersión.

En la figura 1.9 se representan, de manera esquemática, las energías potenciales producidas por las interacciones electrostática, estérica y estructural, donde  $\kappa^{-1}$  es el espesor de la doble capa eléctrica,  $\delta$  es el espesor de la capa de polímero adsorbido, y  $\sigma$  es el tamaño de las especies que rodean a las partículas (para las fuerzas de depleción, es el diámetro del depletante, y para las fuerzas estructurales es el diámetro de las moléculas de disolvente)<sup>55,56</sup>. Asimismo, se representa la forma de la curva de energía potencial para la estabilización de tipo electroestérico, resultante de la combinación de efectos estérico y electrostático, cuyo caso más frecuente es la adsorción de polímeros con carga (polielectrolitos).



**Figura 1.9.** Energía potencial en función de la separación entre partículas e imagen ilustrativa de los mecanismos: (a) electrostático, (b) estérico, (c) electroestérico y (d) estructural.

- **Fuerzas de van der Waals.**

Son fuerzas atractivas entre partículas que se encuentran presentes en todos los sistemas. Dependen de la distancia entre las partículas, y de las propiedades dieléctricas de las partículas y el medio. Son el resultado de la interacción entre dipolos instantáneos originados como consecuencia de fluctuaciones en la distribución de cargas electrónicas<sup>53</sup>. Para partículas esféricas de igual tamaño, el potencial de van der Waals,  $V_{vdW}$ , viene dado por la ecuación de Hamaker:

$$V_{vdW} = -\frac{A}{6} \left( \frac{2}{s^2-4} + \frac{2}{s^2} + \ln \frac{s^2-4}{s^2} \right) \quad [\text{Ec. 1.2}]$$

en la que  $A$  es la constante de Hamaker y  $s$  viene dado por:

$$s = \frac{2a+h}{a} \quad [\text{Ec. 1.3}]$$

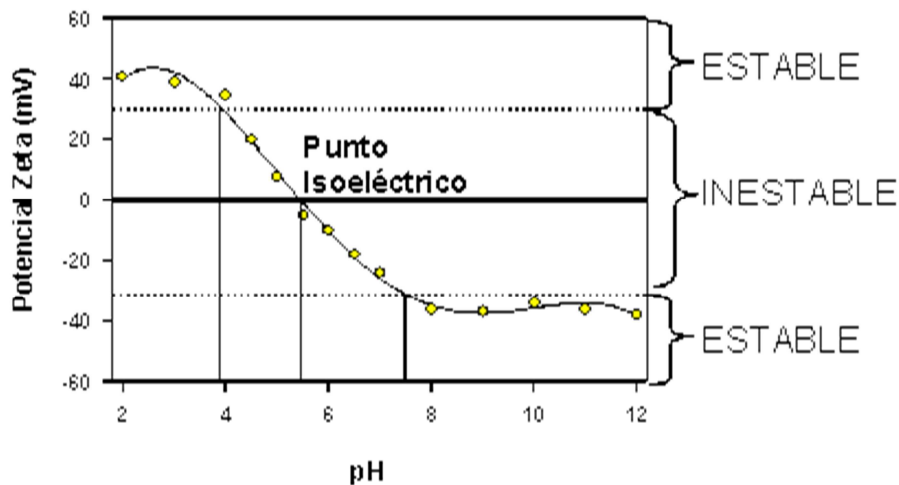
donde  $h$  es el mínimo de separación entre las superficies de las partículas, y  $a$  es el radio de la partícula.

Para conseguir la estabilidad de la suspensión, las fuerzas atractivas (como las de van der Waals), deben ser contrarrestadas por las de repulsión.

- **Fuerzas electrostáticas.**

La estabilidad de un sistema coloidal se puede conseguir mediante la presencia de cargas en la superficie de las partículas. Cuando se introduce un polvo cerámico en un líquido polar, como el agua, normalmente tiene lugar una separación de cargas en la partícula, que da lugar a la formación de una doble capa eléctrica, la cual depende de los iones resultantes de la disociación del medio líquido (iones determinantes de potencial) y de la concentración de electrolitos (iones contrarios, generalmente). En general, se acepta el modelo de doble capa de Stern, que comprende una monocapa de iones contrarios adsorbida en la superficie y una capa difusa en donde coexisten iones de distinto signo. Dos partículas portando sus dobles capas respectivas se repelen. Esta interacción entre dobles capas es la responsable de la componente electrostática de la repulsión. Controlando la doble capa formada por adición de electrolitos se puede controlar la estabilidad de las suspensiones<sup>51,53,57</sup>.

Cuando varía la concentración del ión determinante del potencial (para el agua, sería el pH), varía la adsorción relativa de iones positivos y negativos en la superficie y, con ella, el potencial superficial. Cuando la concentración de ión determinante de potencial es tal que las actividades superficiales positiva y negativa son iguales, el potencial superficial es nulo. Esta concentración define el punto de carga cero y en él no hay doble capa eléctrica, por lo que la suspensión floclula. Experimentalmente, la estabilidad electrostática se mide a través del potencial zeta, definido como el potencial eléctrico en el plano de deslizamiento o cizalla. El pH en el que el potencial zeta es nulo define el punto isoeléctrico que, en ausencia de especies adsorbidas específicamente, coincide con el punto de carga cero. Esto supone que, en la práctica, no hay doble capa eléctrica que prevenga la atracción y, en consecuencia, se produce la coagulación. Para asegurar que existe repulsión entre partículas, suele considerarse un valor de potencial zeta mínimo de 30 mV en valor absoluto. En la figura 1.10 se ilustra la variación de potencial zeta con el pH y se señala el punto isoeléctrico.



**Figura 1.10.** Variación del potencial zeta con el pH y determinación del punto isoeléctrico.

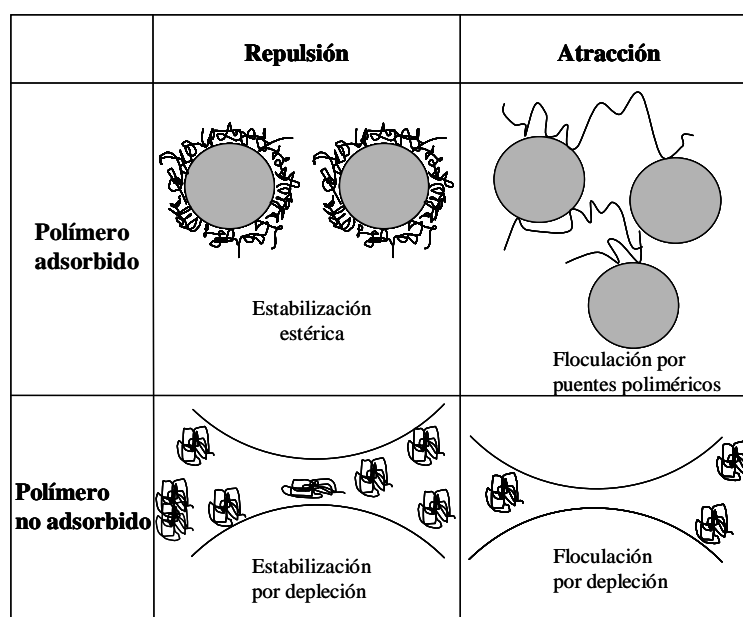
De esta forma, la estabilización electrostática se puede conseguir usando dos tipos de defloculantes: un ión determinante de potencial ( $H^+$ ) o un ión contrario. Los iones contrarios son los que determinarán el espesor de la doble capa, que disminuye al aumentar la carga de aquellos. Dentro de las series de iones de la misma carga, el



valor de floculación decrece al aumentar el tamaño de los mismos. Así pues, los mejores dispersantes para estabilizar suspensiones cerámicas mediante un mecanismo electrostático son sales de iones monovalentes con cationes de menor tamaño<sup>58-60</sup>.

- **Fuerzas estéricas.**

Las fuerzas provocadas por moléculas de polímeros en disolución pueden ser atractivas o repulsivas, dando lugar a mecanismos de estabilización o de floculación. En la figura 1.11 se representan los efectos más importantes que los homopolímeros sin carga y en disolución, ejercen sobre las partículas<sup>61</sup>.



**Figura 1.11.** Efectos más importantes de los polímeros sin carga sobre las partículas, tanto repulsión como atracción.

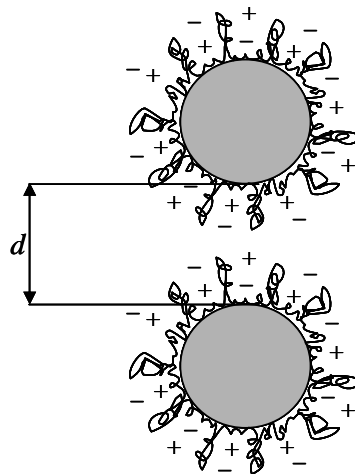
En el caso en el que las moléculas de polímero se adsorben por la superficie de las partículas en suspensión, se induce una repulsión entre ellas, dando lugar a la estabilización estérica, que es una ruta muy eficaz para controlar la estabilidad coloidal en sistemas tanto acuosos como no acuosos<sup>49,61,62</sup>. Las moléculas de polímero deben recubrir completamente la superficie de las partículas y poseer la suficiente densidad con el fin de superar la atracción de van der Waals (para evitar la floculación), y deben permanecer fuertemente adheridas a la superficie de la partícula para evitar la desorción durante la colisión entre partículas. La conformación de las

capas adsorbidas varía según el disolvente, la arquitectura molecular del polímero, el número de anclajes a la partícula, la concentración de polímero, el pH de la suspensión, etc.

- **Fuerzas electroestéricas.**

La repulsión electroestérica consiste en una mezcla de las dos anteriores, en la cual se combina el impedimento estérico impuesto por la adsorción de las cadenas poliméricas de gran peso molecular, con la repulsión electrostática debida a la presencia de cargas en dichas cadenas, como se ilustra en la figura 1.12. De esta forma, a distancias cortas actúa el impedimento estérico, mientras que a distancias largas actúa el electrostático<sup>52,53,61</sup>.

El caso más frecuente de estabilización electroestérica<sup>63,64</sup> es la adsorción de polímeros cargados, denominados polielectrolitos. La adsorción del polielectrolito está fuertemente influenciada por las propiedades físicas y químicas de las superficies de los sólidos, del polielectrolito y del medio de dispersión<sup>63-65</sup>.



**Figura 1. 12.** Mecanismo electroestérico de estabilización.

Cuando se adsorbe poca cantidad de polielectrolito, se produce floculación por vía de neutralización de la carga de la superficie. A mayores cantidades adsorbidas, la suspensión se hace más estable debido a las fuerzas de repulsión electrostática. La adsorción del polielectrolito puede controlarse con las condiciones

del disolvente (por ejemplo, pH y fuerza iónica), que determinan el grado de ionización ( $\alpha$ )<sup>65</sup>. Así, en el caso de polielectrolitos aniónicos,  $\alpha$  aumenta al aumentar el pH. Además, la adsorción específica del polielectrolito provoca un desplazamiento del punto isoeléctrico hacia valores de pH inferiores o superiores, según el polielectrolito sea aniónico o catiónico, respectivamente.

- **Fuerzas de depleción**

Las fuerzas de depleción ocurren entre partículas coloidales que se encuentran en una disolución de polímero no adsorbido.

La presencia de polímeros no adsorbidos puede inducir tanto estabilidad (estabilización por depleción) como agregación (floculación por depleción), como se observa en la figura 1.11. La depleción conlleva un gradiente negativo de concentración de polímero cerca de la superficie de la partícula. Cuando las partículas están a una distancia menor que el diámetro del polímero ( $\delta$ ), las cadenas de polímero son excluidas de la región interparticular. Cuando las partículas se hallan a distancias comprendidas entre  $\delta$  y  $2\delta$ , las cadenas de polímero pueden acceder a la región interparticular, la energía libre aumenta y se produce estabilidad.

El caso más frecuente es el de la dispersión de partículas en una disolución de polímeros, sistema clave en procesos como el moldeo por inyección convencional. Este mecanismo de estabilización es eficaz cuando la concentración de polímero es alta (>15-20%), por lo que no es usual en la estabilización de suspensiones, y menos si son acuosas, en las que el contenido de dispersante suele ser inferior al 2%.

### **1.3.2. Reología de suspensiones.**

El término reología ha entrado a formar parte del vocabulario habitual en multitud de disciplinas y áreas tecnológicas, entre las que el sector cerámico no es una excepción<sup>66</sup>.

La reología es la ciencia que estudia el flujo y deformación de la materia bajo la influencia de una fuerza mecánica. Se refiere, especialmente, al comportamiento del material que no puede describirse por los modelos lineales simples de la

hidrodinámica y elasticidad. Algunas de estas desviaciones son debidas a la presencia de partículas coloidales o la influencia de superficies<sup>66,67,68</sup>.

Por extensión, se define la reometría como la determinación experimental de las propiedades reológicas.

Aunque por definición la reología describe el comportamiento al flujo de todo tipo de material, su mayor interés reside en el estudio de materiales con relevancia industrial con propiedades intermedias entre sólido rígido perfecto y el fluido de Pascal. Por tanto, la reología se centra en los otros dos tipos de materiales ideales, el sólido elástico y el fluido newtoniano, así como en la amplia gama de materiales con propiedades intermedias entre las de aquellos.

#### 1.3.2.1. *Conceptos básicos de reología.*

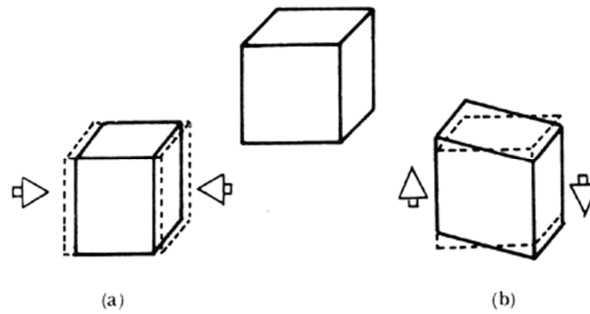
El comportamiento reológico de una sustancia viene dado por la respuesta que ofrece a un esfuerzo externo o a una deformación. Por lo tanto, es necesario entender estos dos conceptos.

La deformación de un fluido en un punto dado puede describirse mediante un tensor deformación, que representa los cambios relativos de un elemento cubico pequeño al ser deformado respecto a esta posición<sup>69,70</sup>.

Al aplicar un esfuerzo a un sólido se produce una deformación instantánea proporcional al esfuerzo aplicado, de acuerdo con la teoría de elasticidad de Hooke (ecuación 1.4). Cuando desaparece el esfuerzo, el sólido recupera instantáneamente su posición inicial. Este comportamiento se representa en la figura 1.13, en la que se aprecia que independientemente del tipo de esfuerzo aplicado el sólido recupera su forma inicial, y se denomina elasticidad.

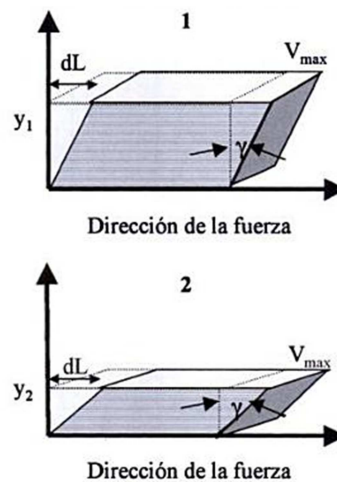
$$\sigma = E\gamma \quad [\text{Ec. 1.4}]$$

Donde E es la constante elástica del cuerpo y  $\gamma$  su elongación o la variación que experimenta su longitud.



**Figura 1.13.** Respuesta de un sólido elástico a un esfuerzo de cizalla.

Si el esfuerzo aplicado es mayor que el límite de resistencia que el material puede soportar se puede romper la estructura de la muestra, que sufre una deformación irreversible, o lo que es igual, comienza a fluir como se aprecia en la figura 1.14<sup>66,54,71</sup>. En ese caso, la muestra se comportará como un líquido y seguirá la ley de Newton (representada en la tabla 1.3 con el resto de modelos), que se puede ilustrar representando dos planos paralelos de superficie “A”, cuyo espacio de separación está lleno del líquido cizallado. Al aplicar una fuerza tangencial sobre el plano superior, éste se desplaza con una velocidad relativa y se genera un régimen laminar en el que la velocidad de las sucesivas capas del líquido disminuye al aumentar la distancia con el plano cizallado. Se denomina viscosidad al coeficiente que relaciona el esfuerzo con el gradiente de velocidad.



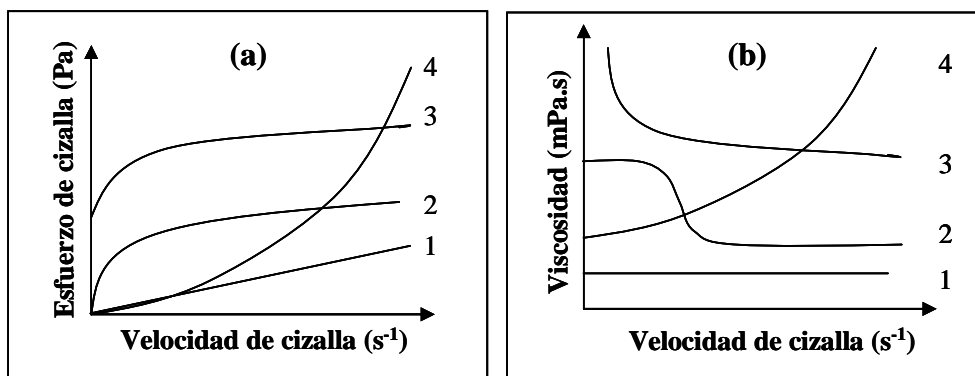
**Figura 1.14.** Flujo de líquido entre dos planos paralelos para condiciones de 1) baja velocidad de cizalla y 2) alta velocidad de cizalla.

La unidad de viscosidad en el SI es el [Pascal·segundo, Pa·s]. La velocidad de cizalla se expresa en [ $s^{-1}$ ].

### 1.3.2.2. Fluidos no newtoniano.

La representación gráfica del esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla se denomina curva de flujo. La representación de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla constituye la curva de viscosidad. El modelo de Newton asume que existe una proporcionalidad directa entre el esfuerzo aplicado y el gradiente de velocidad producido (tabla 1.3), obteniéndose una recta que parte del origen en la curva de flujo o paralela al eje x en la curva de viscosidad (caso 1 en las representaciones mostradas en la figura 1.15).



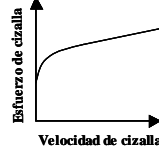
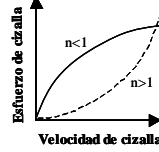
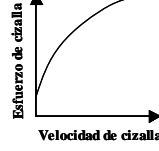

Las suspensiones concentradas suelen mostrar un comportamiento no newtoniano. En el caso más general, la viscosidad tiende a disminuir a medida que aumenta la velocidad de cizalla, comportamiento conocido como fluidificación por cizalla o pseudoplasticidad. Cuando existe un esfuerzo umbral (conocido como punto de flujo) se habla de plasticidad. Sin embargo, cuando la viscosidad aumenta con la velocidad de cizalla, se dice que el fluido presenta un comportamiento de espesamiento por cizalla, que también se refiere como dilatancia. En la figura 1.15 se muestran las curvas de flujo y de viscosidad de los distintos tipos de comportamiento de flujo.



**Figura 1.15.** Tipos de comportamiento reológico de líquidos y suspensiones. (a) Curvas de flujo, (b) Curvas de viscosidad, siendo: (1) newtoniano, (2) pseudoplástico, (3) plástico, (4) dilatante.

Los modelos de ajustes más comunes y las ecuaciones que lo describen, se resumen en la tabla 1.3<sup>54,71</sup>. Por una parte, hay modelos lineales en los que el esfuerzo es función lineal del gradiente de velocidad, y modelos no-lineales, en los que la función no es directa, sino exponencial, como el modelo de Ostwald, en el cual la curvatura de la curva depende de si  $n > 1$  (dilatante) o  $n < 1$  (pseudoplástica).

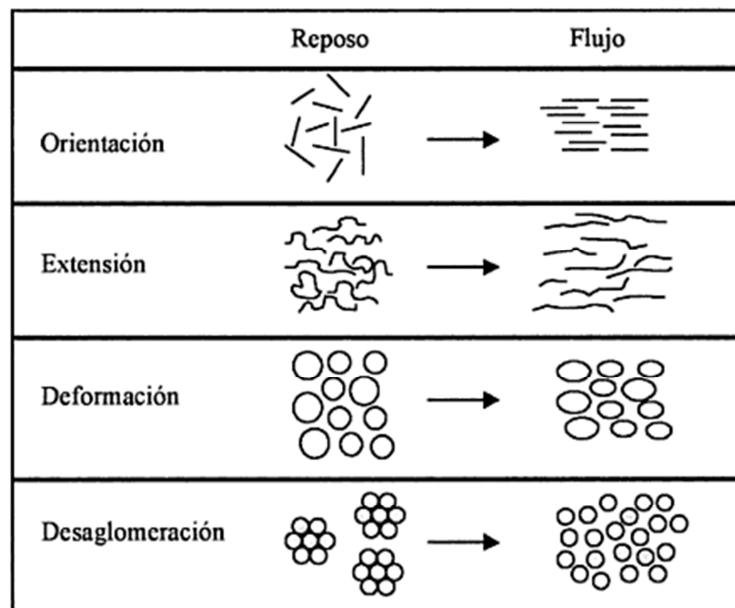
**Tabla 1.3.** Modelos reológicos más comunes para el ajuste de suspensiones.

	MODELO	ECUACIÓN	COMPORTAMIENTO
LINEALES	Newton	$\tau = \eta \dot{\gamma}$	
	Bingham	$\tau = \tau_0 + \eta_B \dot{\gamma}$	
NO LINEALES	Casson	$\tau = [\tau_0 + (\eta_p \dot{\gamma})^{1/2}]^2$	
	Ostwald-de Wele	$\tau = K \dot{\gamma}^n$	
	Herschel- Bulkley	$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n$	
	Cross	$\tau = \dot{\gamma} \left\{ \eta_\infty + \left[ \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_b)^n} \right] \right\}$	

También existen modelos más complejos que hacen uso de 4 parámetros, como el de Cross, en el que se definen los valores de viscosidad límite a cizalla cero,

$\eta_0$  (viscosidad extrapolada a una velocidad de cizalla cero), y viscosidad límite a cizalla infinita,  $\eta_\infty$  (valor de viscosidad extrapolado a una velocidad de cizalla infinita), con lo que se puede predecir la forma general de la curva de flujo.

El comportamiento fluidificante en suspensiones cerámicas es el preferido para multitud de etapas de procesamiento ya que, en reposo la viscosidad es alta, lo que dificulta la tendencia de las partículas a sedimentar, mientras que en condiciones de flujo la viscosidad disminuye, facilitando el flujo. En suspensiones concentradas se forma una estructura particulada en condiciones de reposo, que se rompe al cizallar. De igual forma, en suspensiones formadas con partículas no esféricas es frecuente la formación, en reposo, de una estructura desordenada en la que se generan contactos entre los bordes y las caras, o entre lados de distinta longitud. Al cizallar, las partículas tienden a orientarse en la dirección del flujo, disminuyendo la viscosidad. En disoluciones de polímeros de cadena larga, se produce el estiramiento de dichas cadenas. La figura 1.16 muestra el efecto de la cizalla en la estructura de una dispersión<sup>54,71,72</sup>.



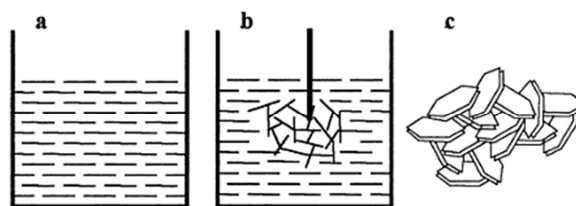
**Figura 1.16.** Efecto de la cizalla en la estructura de una dispersión.



En muchos casos, el efecto de fluidificación por cizalla es reversible, de forma que se recupera la estructura inicial tras la cizalla.

El esfuerzo en el punto de flujo, normalmente referido como punto de flujo, de un sólido se define como el punto en el que al aumentar el esfuerzo aplicado el sólido empieza a mostrar un comportamiento similar al de un líquido, en el sentido de que se deforma constantemente sin que aumente el esfuerzo. Análogamente, el punto de flujo de un líquido puede definirse como el punto en el que, al disminuir el esfuerzo aplicado, parece mostrar un comportamiento similar al de un sólido, en el que no se deforma más<sup>67,68,74</sup>. En general toda la materia fluye aunque a veces se requieran tiempos excesivamente prolongados, lo que ha hecho postular que en realidad el punto de flujo no existe, dado que depende no solo de las propiedades inherentes al sistema (tiempo característico del material) sino también de las condiciones de medida (tiempo característico del proceso). No obstante, la medida en condiciones análogas de un punto de flujo aparente es esencial desde el punto de vista ingenieril para comparar comportamientos al flujo de distintos materiales o del mismo material en distintas condiciones.

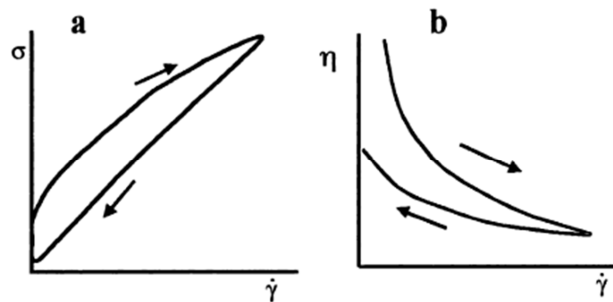
En algunos casos la deformación de un material puede provocar cambios microestructurales tales que la resistencia al flujo aumente con la velocidad de cizalla. Este es un comportamiento habitual en suspensiones concentradas con partículas en forma de plaquetas o alargadas, que hace que éstas adopten una configuración desordenada durante la cizalla como se muestra en la figura 1.17, efecto que no suele tener lugar cuando las partículas son esféricas<sup>66,72</sup>. Esta situación conduce al aumento de la viscosidad (es decir, dilatancia) durante la aplicación de la cizalla.



**Figura 1.17.** Estructura de barbotinas cerámicas a) en reposo, b) durante la aplicación de una perturbación y c) estructura de agregados de tipo “castillo de naipes” formada por el efecto de cizalla.

### 1.3.2.3. Efecto del tiempo.

Hasta ahora, se ha asumido que una velocidad de cizalla dada conduce a un valor de esfuerzo de cizalla que no cambia mientras se mantiene el valor de la velocidad de cizalla. Pero muchos materiales no se comportan de esta forma, sino que exhiben un cambio con el tiempo aunque se mantenga constante la velocidad de cizalla. El fenómeno por el que la viscosidad disminuye al aplicar un esfuerzo de cizalla y hay una recuperación gradual de la estructura al eliminar el esfuerzo se denomina tixotropía. En la figura 1.18 se muestra la forma general de flujo obtenidas para fluidos no newtonianos dependientes del tiempo, en los que se aprecia un ciclo de histéresis<sup>66,68</sup>.



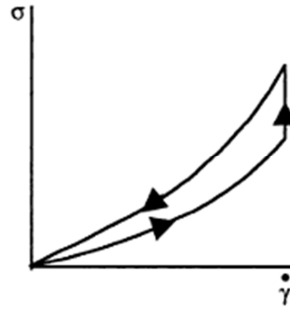
**Figura 1.18.** Forma general de a) curvas de flujo y b) viscosidad de fluidos tixotrópicos.

La tixotropía se define como el área encerrada entre las curvas de subida y de bajada del reograma. Esta área puede expresarse como

$$A = \sigma \dot{\gamma} \quad [\text{Ec. 1.4}]$$

por lo que viene dado en unidades de  $[\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}]$ , tiene unidades de energía por volumen de muestra cizallada, lo que da cuenta de la energía requerida para romper la estructura tixotrópica.

El comportamiento contrario a la tixotropía, es decir, el aumento de viscosidad con el tiempo bajo la acción de una cizalla constante, se conoce como reopexia. La forma general de la curva de flujo de un material reopéxico se muestra en la figura 1.19.



*Figura 1.19. Reograma de un material reopéxico.*

Este no es un comportamiento común, ya que la aplicación de una cizalla continua debería conducir a la destrucción de la estructura, por lo tanto, si la estructura se va desarrollando al aplicar una cizalla constante, este fenómeno debe tener su origen en otras propiedades inherentes al sistema.

La medida de dicho comportamiento se obtiene de la misma forma que la tixotropía, con el área encerrada entre las curvas de subida y de bajada del reograma<sup>68,70</sup>.

### 1.3.3. Conformado coloidal.

La selección de un método de conformado depende de la cantidad de piezas a producir, de la geometría y homogeneidad de la pieza y de la reproducibilidad del proceso. Los métodos de moldeo más usados se pueden agrupar en tres tipos de técnicas en función del contenido de humedad: las técnicas de prensado, el conformado plástico y los procesos de conformado por rutas coloidales<sup>7</sup>.

El procesamiento coloidal permite obtener piezas de forma compleja con un elevado control del número y tamaño de defectos, así como una alta reproducibilidad y fiabilidad<sup>55,56</sup>. Los costes totales del proceso y su impacto medioambiental son aspectos determinantes para la selección de un proceso de conformado. Por estas razones, se está realizando un gran esfuerzo en el desarrollo de nuevos métodos de conformado más versátiles y rentables<sup>56</sup>. Una vía importante en este aspecto, es la fabricación de piezas con forma casi final, como es el caso de los procesos de tecnología del producto semifinal o procesamiento inteligente (NNS, Near Net

Shaping), en los que el mecanizado que se requiere es mínimo. La mayoría de estos métodos se basa en la rápida consolidación de un fluido, transformando una suspensión bien dispersa en un cuerpo rígido, como es el caso de la coagulación directa (DCC), los procesos de gelificación, el conformado por vibración, las técnicas de conformado por capas o fabricación directa de cerámicas (SFF, solid free form), el conformado inducido por la temperatura (TIF), etc.

Los procesos de consolidación de suspensiones descritos en los últimos años son numerosos, por lo que es necesario realizar una clasificación. Sigmund y col.<sup>6</sup> clasifican los métodos de conformado en dos grandes grupos, según se produzca la consolidación en un molde, o sin la presencia de éste. Otra clasificación es la que establece Moreno<sup>78,79</sup>, que se basa en el mecanismo por el cual se cambia el límite de fluidez para alcanzar la consolidación, con lo que divide los procesos en:

1. Filtración o Colaje.
2. Evaporación o Deposición.
3. Coagulación / floculación.
4. Gelificación química / térmica.

Ambas clasificaciones son coincidentes, ya que los procesos de floculación / coagulación coinciden con la formación de geles físicos, y los procesos de gelificación / polimerización implican la formación de geles químicos.

Teniendo en cuenta las clasificaciones propuestas por ambos autores, se puede establecer una nueva clasificación más descriptiva de los procesos de conformado de suspensiones en función de los mecanismos de consolidación, la cual se muestra en la tabla 1.4.

A continuación se describen los mecanismos involucrados en los diferentes métodos de conformado descritos.

**Tabla 1.4.** Clasificación general de los mecanismos de conformado y sus técnicas más comunes.

MÉTODO	MECANISMO	PROCESO
Colado Directo	Filtración	Colaje
		Colaje con presión
		Colaje con centrifugación
		Colaje con microondas
		Colaje con vacío
	Formación Gel Físico	Conformado por vibración (Claylike / Vibraforming)
		Colada por Coagulación Directa (DCC)
		Consolidación Inducida por Temperatura (TIF)
		Gelificación Inducida por Temperatura (TIG)
		Colado mediante Coagulación Inducida por Temperatura (TICC)
	Formación Gel Químico	Gelcasting (polimerización de monómeros)
		Gelificación térmica (polisacáridos)
		Gelificación química (polisacáridos)
		Consolidación del almidón (SC)
		Entrecruzamiento de proteínas
		LPIM en agua con aditivos gelificantes
		Complejos de titanio con grupos alcohol (Chemorheology)
		Autoendurecimiento de la suspensión mediante resinas epoxi con endurecedor (SSC)
		Consolidación por congelación (Quickset™)
Solidificación asistida por hidrólisis (HAS)		
Conformado sin moldes (SFF)	Drenaje o Evaporación	Deposición Electroforética (EPD)
		Inmersión
		Colaje en cinta
		Fabricación de objetos laminados (LOM)
		Impresión tridimensional (3 DP™)
		Impresión continua (DIP)
		Robocasting
		Proyección térmica
		Serigrafía
		Impresión con aerógrafo
	Micropen	
	Geles químicos	Estereolitografía (SL)
		Deposición de compuestos cerámico-polímero fundidos (FDC)
		Shape Deposition Modeling (SDM)
		Impresión tridimensional por gotas

### 1.3.3.1. Método de filtración.

La técnica más conocida y utilizada es la del colaje en molde permeable, que consiste en el vertido de una suspensión estable de alto contenido en sólidos en un molde permeable (normalmente escayola) que, por capilaridad, absorbe parte del líquido dando lugar a una capa de partículas cohesionada que, tras el secado parcial, contrae y se despegas del molde. Los mayores problemas derivan de la cinética del proceso, que impide espesores de pared superiores a unos pocos milímetros, y los relacionados con la fabricación continua de moldes y su almacenamiento. Para reducir estos efectos, se han propuesto técnicas complementarias que permiten acelerar el drenaje. Los métodos más clásicos son la aplicación de presión, vacío, microondas<sup>76,77</sup>, siendo la aplicación de presión el método que más se ha desarrollado industrialmente para la fabricación de artículos de porcelana, tanto de mesa como sanitarios, el cual presenta las siguientes ventajas: (a) la cinética es al menos un orden de magnitud superior a la del colaje convencional, (b) fácil automatización, (c) obtención de piezas de forma compleja casi final, (d) obtención de piezas de gran tamaño y espesor, (e) piezas uniformes, aunque ligeramente menos densas<sup>81</sup>.

Los otros mecanismos, especialmente la gelificación son útiles en procesos de conformado de piezas tridimensionales, también existente otros métodos de conformado para el conformado de piezas en 2D como los que se mencionan en la tabla. Además, la preparación de suspensiones estables y homogéneas es el denominador común en todas, incluso se pueden preparar suspensiones estables que sirven para obtener mezclas altamente homogéneas que después se pueden conformar por técnicas convencionales como el prensado, entre ellas destaca la liofilización, como método de secado de suspensiones previamente dispersadas, lo que permite obtener mezclas de polvos uniformes que se pueden prensar, etc...

### 1.3.3.2. Liofilización.

La liofilización es un método de secado en el cual el agua se elimina por congelación del producto húmedo y posterior sublimación del hielo en condiciones de vacío, evitando el paso por la fase líquida. Para que tenga lugar este proceso es necesario trabajar en condiciones de baja presión y baja temperatura, es decir, es

necesario trabajar en condiciones que estén por debajo del punto triple del agua, tal y como se muestra en el diagrama de fases del agua de la figura 1.20. La liofilización involucra varias etapas:

- Congelación a bajas temperaturas.
- Secado por sublimación del disolvente congelado, generalmente a baja presión.

Durante el proceso de secado se distinguen tres fases o etapas:

*Fase 1:* Llamada etapa conductiva. Inicialmente, por el calentamiento de la muestra, la velocidad de sublimación crece rápidamente hasta llegar a un máximo. El tiempo para agotar esta fase es relativamente corto; en ella se lleva a cabo la mayor parte de la eliminación de agua del producto (entre un 75-90%), siendo el mecanismo preponderante la transferencia de calor por conducción.

*Fase 2:* Primera etapa difusiva. Muestra un descenso importante de la velocidad de sublimación debido a la formación de una capa porosa de material seco que opone resistencia creciente al flujo de calor y al vapor a medida que procede el secado.

*Fase 3:* Segunda etapa difusa. La velocidad de sublimación continúa decreciendo de forma que se aproxima a cero. Esto es debido a que el calor necesario para retirar el agua ligada es más alto que el calor de sublimación.

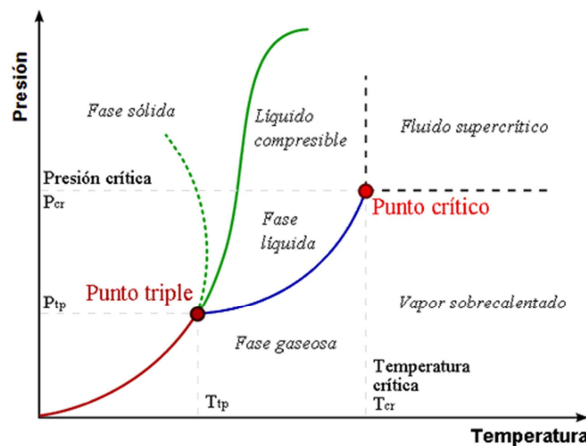


Figura 1.20. Diagrama de fases del agua.

Una variación de dicho proceso consiste en la formación de un spray a partir de una suspensión, previamente estabilizada a un determinado pH, sobre nitrógeno líquido y posteriormente realizar el secado de la misma empleando la liofilización. Este proceso permite mantener las partículas separadas unas de otras, evitando la aglomeración de las mismas y, de este modo, obtener una suspensión con una mezcla uniforme de tamaños de partícula que mejore el empaquetamiento del material (cuerpo verde)<sup>80,81</sup>.

## 1.4. Técnicas de densificación rápida.

La obtención de ladrillos mediante la cocción de arcilla en fuegos a cielo abierto es una de los primeros ejemplos de sinterización realizado por las antiguas civilizaciones de Mesopotamia<sup>82</sup>. Este proceso consiste en transformar un polvo compactado en un cuerpo denso y resistente mediante un tratamiento térmico a una temperatura suficiente para favorecer los mecanismos de transporte de materia, pero inferior al punto de fusión del material.

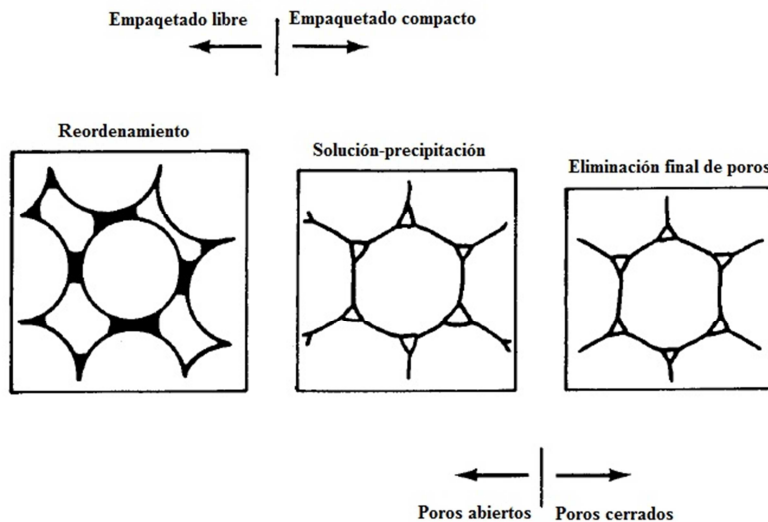
La sinterización puede ocurrir mediante difusión en estado sólido como en presencia de una fase líquida transitoria. En el primer caso el proceso consiste en la unión de las partículas y la eliminación de poros cuando se aplica un tratamiento térmico a una temperatura inferior al punto de fusión. En la sinterización en presencia de fase líquida, las composiciones y temperaturas de calentamiento elegidas de tal forma que se origine un líquido durante el tratamiento térmico que aumente la velocidad de densificación, acelere el crecimiento de grano y se produzcan propiedades específicas en los límites de grano. En la mayor parte de los sistemas que presentan sinterización en presencia de fase líquida, las reacciones químicas entre las partículas sólidas y la fase líquida son relativamente débiles, de modo que las energías interfaciales tienen un efecto dominante sobre la velocidad de sinterización. En estas condiciones, como se ilustra en la figura 1.21, la sinterización en presencia de fase líquida, puede dividirse en tres etapas dominantes distintas definidas según cuál sea el mecanismo que controla la velocidad de reacción. Al ir incrementándose la



densidad, el mecanismo de densificación cambia de forma progresiva según la secuencia:

1. Redistribución del líquido y reordenamiento de las partículas sólidas bajo la influencia de los gradientes de tensión debidos a la capilaridad.
2. Densificación y acomodación de la forma de grano por solución-precipitación.
3. Etapa final de la sinterización conducida por la porosidad residual en la fase líquida. Eliminación final de los poros (o fase vapor).

Sin embargo, existe un solapamiento significativo en la conexión de las tres etapas. En general, la velocidad de densificación disminuye de forma significativa al ir progresando el proceso de sinterización, con unos valores típicos que varían desde  $10^{-3}/s$  hasta  $10^{-6}/s$ .



**Figura 1.21.** Papel de la densificación durante la sinterización en presencia de fase líquida como función del reordenamiento, solución-precipitación y eliminación final de los poros.

La creciente necesidad de procesar y consolidar polvo nanoestructurado, reteniendo la microestructura inicial en el componente que se fabrique, así como la sinterización en la que no se produzca la degradación de materiales de refuerzo carbonosos, es aún un reto. A pesar de que la fabricación de nuevos materiales está limitada a escala de laboratorio, la fuerte demanda de mercado de este tipo de

nanomateriales induce al desarrollo de nuevas técnicas de consolidación diferentes de las clásicas y con menos limitaciones, como se comentó anteriormente en el apartado 1.1, dentro de las cuales destacan la sinterización por descarga eléctrica pulsada, la sinterización por microondas y más recientemente la sinterización flash, las cuales presentan una serie de ventajas sobre las técnicas convencionales, como son: rampas de calentamiento y enfriamiento más rápidas, menores temperaturas de sinterización, menor crecimiento de granos y menores tiempos de sinterización. Las técnicas de densificación rápida utilizadas en esta Tesis Doctoral son sinterización por descarga eléctrica pulsada y la sinterización flash<sup>83</sup>, cuyos principios básicos se describen a continuación.

### 1.4.1. Sinterización por descarga eléctrica pulsada (SPS)

La técnica de SPS es un método de sinterización desarrollado en las últimas décadas que permite la densificación de materiales a temperaturas más bajas y en tiempos más cortos que con las técnicas de sinterización convencionales. Este método se aplica en la sinterización de diferentes tipos de materiales entre los que se incluyen óxidos<sup>84,85</sup>, carburos<sup>86,87</sup>, nitruros<sup>88</sup>, materiales compuestos<sup>89,90</sup>, y otros materiales que se enumeran en la tabla 1.5<sup>91</sup>.

*Tabla 1.5. Materiales fabricados mediante SPS.*

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

- **Fundamentos de la técnica.**

La técnica SPS, también es conocida por los acrónimos EFAS (“Electric Field Assisted Sintering” o sinterización asistida mediante un campo eléctrico), PECS (“Pulsed Electric Current Sintering” o sinterización por una corriente eléctrica pulsada), FAST (“Field Assisted Sintering Technique” o técnica de sinterización asistida por campo), PAS (“Plasma Assisted Technique” o sinterización asistida por plasma) o PPC (“Plasma Pressure Consolidation” o consolidación por plasma y presión). Es una técnica de sinterización rápida asistida por presión que, genera “plasmas” de elevada temperatura (“spark plasma”) entre los huecos del polvo, previamente compactado, por medio de una descarga eléctrica pulsada de corriente continua<sup>92,93</sup>. La generación de un “plasma” durante la sinterización es un tema aún controvertido, no resultando esclarecida todavía su presencia<sup>94</sup>.

La sinterización se puede llevar a cabo en un amplio margen de temperaturas y presiones, controladas por la corriente durante el proceso<sup>95</sup>. La técnica SPS ha evolucionado como un método de consolidación por sinterización para la fabricación de nuevos materiales, que son difíciles de densificar por medio de técnicas convencionales.

La descarga de pulsos de corriente continua, puede generar chispas de plasma, presión por impacto de las chispas, calentamiento por efecto Joule, y un efecto de difusión de campo eléctrico<sup>93,96</sup>. En este método, el pulso eléctrico aplicado al polvo mientras se ejerce presión uniaxial en vacío, produce un aumento de la difusión superficial de los polvos y junto con la presión aplicada y el alto ritmo de calentamiento, posibilita la consolidación rápida de los polvos con una densidad muy próxima a la teórica y manteniendo un tamaño de grano similar al de los polvos nano/micrométricos de partida.

- **Ventajas de la técnica.**

Las ventajas más conocidas del proceso de SPS incluyen<sup>97</sup>:

- Se preserva la estructura interna inicial del polvo particulado por restringirse la exposición a elevadas temperaturas durante la sinterización.

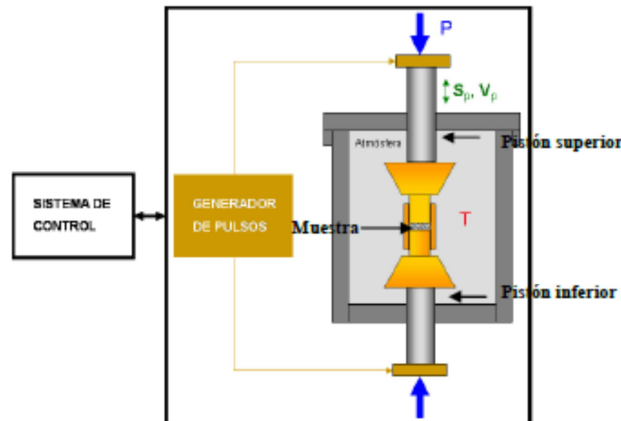
- La combinación sinérgica de la energía eléctrica y de la presión mecánica reduce drásticamente los tiempos de consolidación. El calentamiento que provocan los pulsos eléctricos genera focos localizados de temperaturas muy elevadas y la presión asistida contribuye a la rápida consolidación del nanopolvo sin afectar al tamaño de grano inicial.
- En el caso de los materiales no oxídicos, el “plasma” generado por la descarga pulsada entre las partículas de polvo, ayuda a eliminar la capa superficial de óxido. Esto aumenta la actividad de las superficies limpias colindantes, de modo que se mejora la sinterización de las partículas.

Por tanto, entre las ventajas de la técnica SPS se puede destacar la preparación de materiales densos en cortos periodos de tiempo. La densificación rápida del polvo permite mantener sus propiedades y, por tanto, el alto valor añadido del mismo como ocurría en el caso de utilizar polvos nanoestructurados, promoviéndose, de este modo, la fabricación de nanomateriales de una manera muy eficiente. Uno de los aspectos importantes a tener en cuenta, cuando se trabaja utilizando la técnica SPS, donde las altas temperaturas se alcanzan de una forma rápida, son los gradientes de temperatura. Para conseguir una homogeneidad en el material sinterizado es necesario evitar o minimizar esos gradientes de temperatura. Parámetros como el tamaño y la forma del molde y de los pistones empleados, su conductividad eléctrica y térmica, el espesor del mismo, la presión y velocidad de calentamiento empleadas, el contacto existente entre el molde y los pistones de grafito, las propiedades eléctricas y térmicas de la muestra que se quiere sinterizar así como la masa de la misma, influyen drásticamente en la distribución de temperaturas.

- ***Equipamiento, procesado y mecanismo.***

En la Figura 1.22, se muestra el esquema de un dispositivo típico de SPS, que consiste en un molde de grafito donde se carga el polvo y se calienta por el paso de una corriente eléctrica. El tiempo de mantenimiento, la velocidad de las rampas, la duración de los pulsos y su magnitud y el voltaje se pueden modificar para controlar la temperatura durante el ciclo de sinterización. Los cambios en la temperatura, la

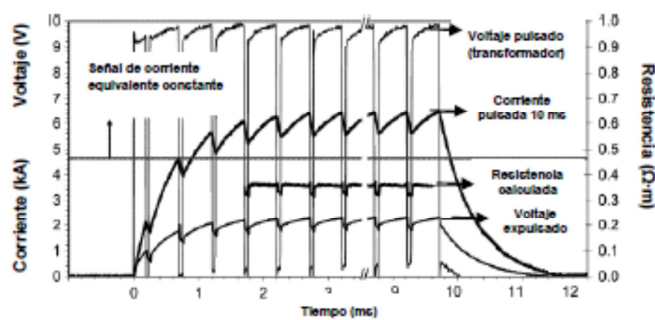
potencia del pulso (voltaje y/o corriente), el desplazamiento durante la sinterización y la velocidad de sinterización se monitorizan in situ durante el proceso.



**Figura 1.22.** Configuración básica de un equipo de sinterización por descarga eléctrica (SPS).

El polvo inicial se introduce en el interior de un molde de grafito y se prensa uniaxialmente en frío a unos 10-30 MPa, posteriormente se introduce en el equipo de SPS para proceder a su densificación y obtener el nanomaterial denso.

Los parámetros típicos del procesamiento mediante SPS incluyen: (a) presiones aplicadas entre 50 y 100 MPa (para un molde de grafito, ya que la presión aplicada va a depender del material del molde utilizado), (b) rampas de calentamiento de hasta 600 °C/min, (c) duración de los pulsos de ~10 ms con ciclos de encendido y apagado de 2-5 ms, y (d) parámetros máximos de pulso de 10000 A y 10 V. La señal de corriente típica<sup>98</sup> que se emplea en un ciclo de sinterización se muestra en la figura 1.23.



**Figura 1.23.** Señal de corriente típica pulsada de 10/5 ms.

La densificación de los compactos en verde ocurre, principalmente, en 4 etapas<sup>95</sup>: aplicación de vacío, aplicación de presión, calentamiento y enfriamiento, como se muestra en la Figura 1.24.

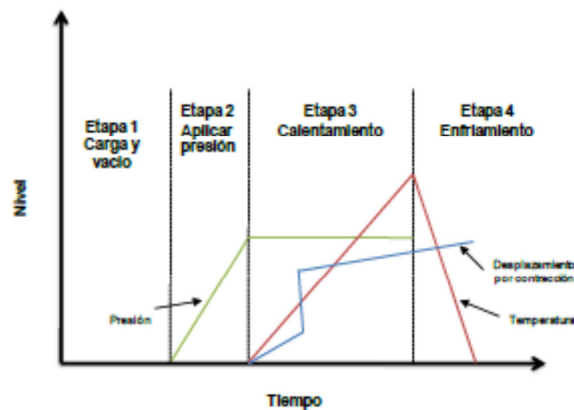


Figura 1.24. Etapas durante la sinterización mediante SPS.

Durante la primera etapa de la sinterización mediante SPS se realiza el vacío para eliminar el aire presente y posteriormente, introducir el gas adecuado, en el caso de que la sinterización requiera un gas, o permanecer en vacío. El comienzo de la sinterización depende del tamaño inicial de partícula, que limita el comienzo de la contracción. Normalmente, es difícil determinar cuándo se completa el proceso de sinterización; sin embargo, el desplazamiento del pistón puede ayudar a acompañar el final de la sinterización mediante SPS. Para la sinterización óptima de un material nanoestructurado hay que buscar una “ventana cinética”, que se puede definir como un intervalo de temperaturas en el cual el proceso de densificación está separado, cinéticamente hablando, del proceso de crecimiento de grano. Es decir, con dicha ventana se puede definir un intervalo de temperaturas dentro del cual se pueden conseguir compactos densos con tamaños de grano muy similares a los del polvo de partida<sup>99</sup>. La característica esencial es su excelente eficiencia térmica, que produce un calentamiento uniforme y velocidades de calentamiento muy elevadas, del orden de cientos de grados por minuto. Pero esta técnica también presenta sus limitaciones, como son: el poder sinterizar formas complejas, la medición de la temperatura real, en piezas grandes se da un gradiente de temperatura que impide una sinterización homogénea y la capacidad de producción (de momento) es limitada.

### 1.4.2. Sinterización flash.

En la sinterización flash, o como se conoce comúnmente en inglés “flash sintering”, la sinterización del polvo de partida ocurre abruptamente por encima de sus condiciones umbrales. Esta transición está predicha por una combinación de la temperatura del horno y la corriente continua aplicada directamente en la muestra mediante un par de electrodos. Este fenómeno se ha descrito para varios sistemas oxidicos, incluyendo circonita estabilizada con itria<sup>100,101</sup>, alumina dopada con magnesia<sup>102</sup>, titanato de estroncio<sup>103</sup>, óxido de magnesio-cobalto<sup>101</sup>, titania y espinela de magnesio-aluminio. Una característica distintiva de este proceso es que el repentino comienzo de la sinterización va acompañado con el mismo repentino aumento de la conductividad. Inmediatamente la fuente de alimentación debe estar controlada mediante la corriente así para prevenir que la electricidad esté fuera de control. Cuando el control se realiza mediante la corriente, la energía que se gasta en la muestra disminuye mientras la resistencia en la muestra continúa cayendo. La temperatura de la muestra aumenta gradualmente hasta el máximo de energía hacia un casi constante valor en el régimen en el que la corriente es la controlante.

La extensión en la subida de la temperatura en la muestra es una primera etapa muy importante para entender el mecanismo de la sinterización flash. Mayores temperaturas implican mayores índices de difusión en el transporte de masa. La temperatura necesaria para la sinterización en solo unos pocos segundos puede ser extrapolada del tiempo y temperatura convencionales a partir de su energía de difusión. La pregunta es si la muestra llega a alcanzar el valor de la temperatura o no mediante el calentamiento por efecto Joule.

Los mecanismos responsables de la sinterización mediante destello aún no han sido establecidos. El foco principal de discusión ha sido la sinterización rápida observada. Por extrapolación de los resultados de la sinterización convencional, Raj<sup>105</sup> ha estimado que se requeriría una temperatura de ~ 1900 °C para lograr resultados similares a los convencionales en la sinterización por destello debido al corto tiempo del calentamiento que se utiliza. Se piensa que pueden ser significativamente más altas las temperaturas que se alcanzaron en realidad y, por este motivo, varios trabajos

han especulado sobre la posibilidad de existir mecanismos de transporte de materia novedosos relacionados con la carga eléctrica del material durante la sinterización por destello<sup>102</sup>. También se ha sugerido que el evento del destello en sí es una consecuencia de estos mecanismos novedosos, que se consideran para involucrar a la nucleación y crecimiento de nuevas estructuras de defectos en el cristal<sup>103,104</sup>.

El establecimiento de una metodología de investigación en la densificación durante la sinterización flash es muy complicada, no solo por el gran número de mecanismos que ocurren durante la sinterización sino también por la dependencia de los aspectos térmicos y eléctricos en el flash, todos los cuales han provocado una fuerte controversia en la bibliografía. La mayoría de los cerámicos, dependiendo de si el mecanismo de conducción es electrónico o iónico en origen, presentan un coeficiente de temperatura negativo de la resistividad bajo condiciones pertinentes. Existe la posibilidad de una fuga térmica por el efecto Joule que conduce a una mayor disipación de la potencia ( $V^2/R$ ), que conduce a su vez a una velocidad de calentamiento superior, y así sucesivamente. Esto es bien conocido como el problema de auto-calentamiento en termistores y es consistente con la observación experimental de que la resistencia del material cae durante el flash<sup>105</sup>.

## **1.5. Desgaste de materiales cerámicos.**

### **1.5.1. Conceptos básicos de propiedades mecánicas.**

Antes de comenzar con el estudio de la tribología de materiales es necesario definir brevemente algunas propiedades características de cada material, que presentarán una gran influencia al estudiar a continuación dichos materiales con ensayos tribológicos.

La dureza, conocida generalmente por H, es la oposición que ofrecen los materiales a alteraciones mecánicas como la penetración, la abrasión, el rayado, la cortadura, o las deformaciones permanentes, entre otras. En la actualidad la definición más extendida sería la resistencia a la deformación plástica localizada.



Otra magnitud fundamental en la medida de las propiedades mecánicas es la tenacidad de fractura, conocida generalmente por  $K_{IC}$ , que es la energía total que absorbe un material antes de alcanzar la rotura en condiciones de impacto, por acumulación de dislocaciones. Se debe principalmente al grado de cohesión entre moléculas.

Por último el modulo elástico o módulo de Young, conocido como  $E$ , es un parámetro que caracteriza el comportamiento de un material elástico, según la dirección en la que se aplica una fuerza, y por lo tanto el módulo de Young es distinto para los diversos materiales. El módulo de elasticidad es una constante elástica que, al igual que el límite elástico, puede encontrarse empíricamente mediante ensayo de tracción del material. Además de este módulo de elasticidad longitudinal, puede definirse el módulo de elasticidad transversal de un material.

### 1.5.2. Introducción a la tribología.

La tribología (del griego “tribos”, frotar o deslizar y “logos”, estudio) puede definirse como la disciplina que estudia la fricción, la lubricación y el desgaste de materiales en contacto en movimiento relativo.

#### - *Fricción.*

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

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

- **Lubricación.**

La lubricación consiste en la introducción de una película de fluido (o sólido) de baja resistencia a la cizalladura al objeto de reducir la fricción. En efecto, en base a la ecuación 1.5, una disminución de la resistencia a la cizalladura entre las superficies deslizantes ( $S_S$ ) ocasiona la reducción de  $\mu$ . Los lubricantes pueden presentarse en forma de líquidos, grasas o sólidos. La ventaja que tiene emplear lubricantes líquidos es que producen capas de menor espesor, lo que permite separar las superficies en contacto sin alterar significativamente la geometría del contacto.

$$\mu = \frac{F}{P} = \frac{A_r S_S}{A_r P_f} = \frac{S_S}{P_f} \quad [\text{Ec. 1.5}]$$

- **Desgaste.**

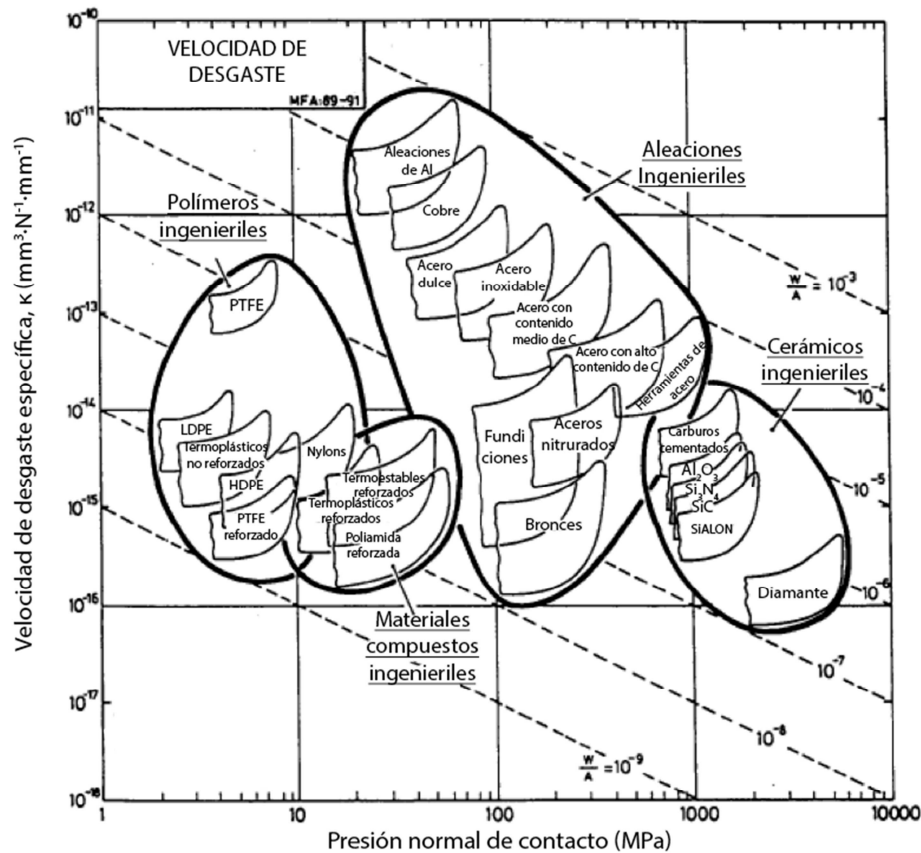
Se define el desgaste como la pérdida progresiva de material por separación física debida a la fricción entre dos superficies en contacto en movimiento relativo. La magnitud más sencilla para caracterizar el desgaste sufrido por un material es el volumen desgastado ( $\Delta V$ ), o de forma equivalente, la pérdida de masa ( $\Delta m$ ). La primera ecuación que permite predecir el volumen desgastado ( $\Delta V$ ) en relación a la carga aplicada ( $P$ ), la distancia de deslizamiento ( $L$ ) y la dureza del material ( $H$ ) fue desarrollada en 1953 por Archard, y tiene la forma<sup>105</sup>:

$$\Delta V = K \frac{P}{H} L \quad [\text{Ec. 1.6}]$$

En esta ecuación  $K$  es adimensional y se define como coeficiente de desgaste. Puede usarse para comparar la severidad del desgaste tanto de un mismo material en distintas condiciones, como de distintos materiales en las mismas condiciones.

En ocasiones, además del volumen (o la masa) desgastados o el coeficiente  $K$ , se utiliza una magnitud alternativa para caracterizar el desgaste. Esta magnitud se representa normalmente por la letra  $\kappa$  y se denomina velocidad de desgaste específica. Hace referencia al volumen desgastado por unidad de carga vertical aplicada sobre la superficie deslizante y por unidad de distancia recorrida por la misma. Se expresa tradicionalmente en  $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ . Los valores típicos de  $\kappa$  para distintos materiales se presentan en el mapa de Ashby de la figura 1.25<sup>106</sup>, donde puede observarse que

incluso soportando mayores cargas, la velocidad de desgaste específica en los materiales cerámicos es menor o igual a la de materiales metálicos o poliméricos.



**Figura 1.25.** Mapa de Ashby que representa la velocidad de desgaste específica frente a la presión de contacto para un rango amplio de materiales. Los datos están referidos a deslizamiento sin lubricación frente a una superficie de acero<sup>106</sup>.

### 1.5.3. Modos básicos de desgaste.

Más allá de la cuantificación del desgaste ( $\Delta V$ ,  $\Delta m$ ,  $K$ ) y de la velocidad de desgaste ( $\kappa$ ), es esencial determinar los mecanismos responsables de la pérdida de material. El entendimiento adecuado de los modos y mecanismos de desgaste es lo que permite diseñar materiales con microestructuras más resistentes y con mayor tolerancia al daño. Además, mediante el desarrollo de modelos teóricos basados en los mecanismos de desgaste dominantes se pueden realizar predicciones del desgaste

de componentes reales. A continuación se clasifican los modos básicos de desgaste de los materiales en función de las causas físicas y químicas que lo ocasionan.

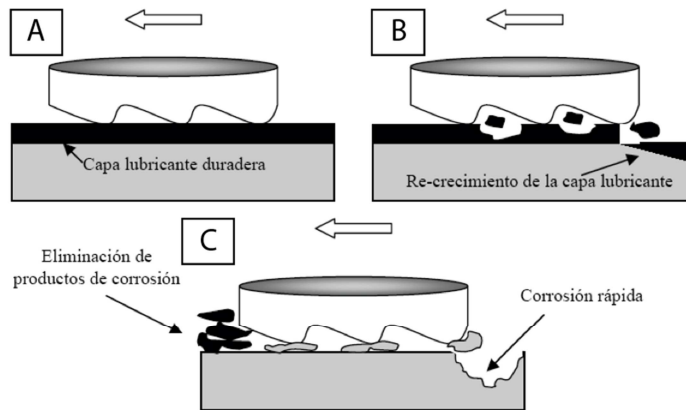
- **Desgaste corrosivo.**

El desgaste corrosivo es el desgaste dominado por los productos de reacción formados como consecuencia de la interacción de los materiales en contacto con el ambiente. El desgaste corrosivo puede darse en una amplia variedad de situaciones, tanto en condiciones de lubricación como en aire. En aire el elemento corrosivo dominante es el oxígeno, de forma que el desgaste corrosivo en aire se denomina en ocasiones desgaste oxidativo. Los efectos triboquímicos pueden llegar a tener un papel muy importante en el desgaste de los materiales cerámicos, pese a que éstos son supuestamente muy estables químicamente<sup>107-109</sup>.

En ocasiones, la formación de una capa con productos de reacciones químicas puede conducir a una disminución de la fricción, mitigando el desgaste de los materiales. No obstante, frecuentemente las reacciones triboquímicas aceleran la pérdida de material. Por ejemplo, si se considera el caso de un material que experimenta corrosión sujeto a contacto por deslizamiento puede ocurrir alguno de los siguientes procesos: (1) formación de una capa lubricante duradera que reduce la fricción e inhibe el desgaste (Figura 1.26. (a)), (2) formación de una capa lubricante gruesa y perecedera que conduce a desgaste debido a su destrucción con el contacto deslizante (Figura 1.26. (b)), (3) formación de una capa lubricante débil y perecedera que conduce a desgaste debido a su continua formación y destrucción (Figura 1.26. (c)), y (4) oxidación y debilitamiento de las fronteras de grano, lo que sumado a la introducción de tensiones durante el contacto da lugar a la generación de grietas que pueden coalescer para formar partículas de desgaste (Figura 1.26. (d)).

En el caso de materiales metálicos la mayoría de las capas lubricantes producto de la corrosión (usualmente óxidos frágiles) son poco duraderas, de manera que el segundo proceso es la forma más común de desgaste corrosivo. En cambio, en el caso de materiales cerámicos es algo más frecuente la formación de capas lubricantes duraderas, como por ejemplo las de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Si(OH)}_4$  que se forman durante

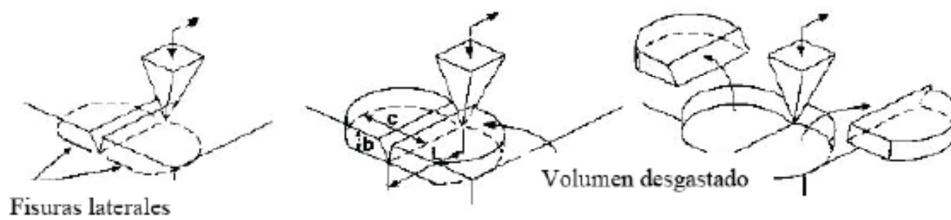
el deslizamiento de cerámicos de SiC y Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en agua<sup>107-109</sup>, las cuales mejoran su resistencia al desgaste.



**Figura 1.26.** Posibles procesos durante la corrosión de un material sometido a deslizamiento: (a) formación de una película delgada de óxido duradera, (b) eliminación y re-crecimiento de capa de óxido y (c) formación de fisuras por oxidación y debilitamiento de las fronteras de grano<sup>110</sup>.

- **Desgaste abrasivo.**

El desgaste abrasivo se genera cuando una partícula dura es forzada o deslizada contra una superficie sólida de dureza inferior. En el caso de un material frágil, como es el caso de los materiales cerámicos, la indentación y rayado por un abrasivo duro genera partículas de desgaste fundamentalmente debido a fractura frágil (iniciación y propagación de fisuras medianas y laterales), de acuerdo con el modelo propuesto por Evans y colaboradores<sup>111,112</sup>, que se esquematiza en la Figura 1.27.



**Figura 1.27.** Representación esquemática del proceso de formación de partículas de desgaste en el modo de desgaste abrasivo<sup>113</sup>.

La longitud de las fisuras laterales puede estimarse a partir de la mecánica de la indentación usando la ecuación 1.7 a partir de la carga normal (P), de la tenacidad ( $K_{IC}$ ), de la dureza (H) y del módulo de Young (E):

$$c = \alpha_1 \frac{P^{5/8}}{K_{IC}^{1/2} H^{1/8}} \left(\frac{E}{H}\right)^{3/5} \quad [\text{Ec. 1.7}]$$

siendo  $\alpha_1$  una constante dependiente de la forma del abrasivo. La profundidad de la fisura lateral (b) puede estimarse a partir del radio de la zona de contacto plástico mediante la expresión<sup>111</sup>:

$$b = \alpha_2 \left(\frac{E}{H}\right)^{2/5} \left(\frac{P}{H}\right)^{1/2} \quad [\text{Ec. 1.8}]$$

siendo  $\alpha_2$  una constante independiente del material. De acuerdo con estas dos expresiones, el volumen desgastado al rayar el material con una asperidad o partícula dura viene dado por:

$$V = (b \cdot c) \cdot L = \alpha_3 \frac{P^{9/8}}{K_{IC}^{1/2} H^{5/8}} \left(\frac{E}{H}\right)^{4/5} L \quad [\text{Ec. 1.9}]$$

siendo L la distancia deslizada y  $\alpha_3$  una constante que depende del material.

La ecuación 1.9 se desvía con respecto a la ley de Archard (ec. 1.6), por lo que se concluye que esta última no es adecuada para describir el desgaste abrasivo de cerámicos. A partir de la ecuación 1.9 está claro que la velocidad de desgaste abrasivo depende tanto de la dureza como de la tenacidad de los materiales. Esta expresión consigue describir razonablemente bien los resultados experimentales, tal y como se muestra en la Figura 1.28<sup>111</sup>.

El modelo de Evans es un modelo simplista. Existen múltiples modelos para describir el desgaste abrasivo de cerámicos, generalmente más complejos que el de Evans.

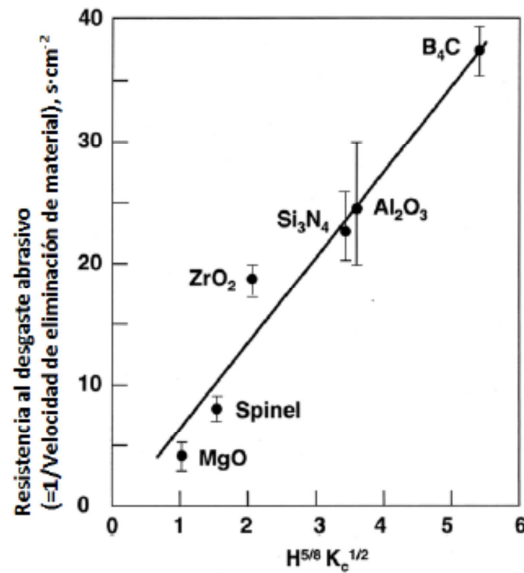


Figura 1.28. Representación gráfica del desgaste abrasivo frente a  $H^{5/8} K_{IC}^{1/2}$ .<sup>111</sup>

En materiales metálicos dúctiles, los mecanismos de desgaste dependen de la curvatura y la dureza del abrasivo, de la dureza del material y de las condiciones de carga y velocidad bajo las que tenga lugar el contacto deslizante. En general, cuando un material dúctil se desgasta se forma una partícula de desgaste larga con forma de cinta, tal y como se muestra en la Figura 1.29.

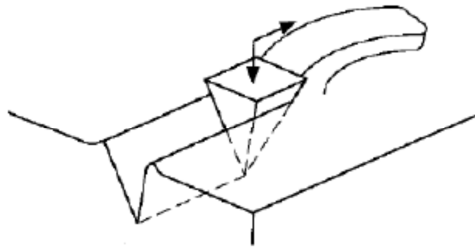


Figura 1.29. Desgaste abrasivo en un material dúctil, dominado por la deformación plástica y arranque de viruta<sup>113</sup>.

Si se tiene en cuenta un material abrasivo cónico de ángulo  $\theta$  (figura 1.30), que penetra una profundidad  $d$  en un material metálico, y desliza una distancia  $L$ , el volumen desgastado  $V$  debido a la deformación del metal será igual a:

$$V = d^2 \cdot \tan\theta \cdot L \quad [\text{Ec. 1.10}]$$

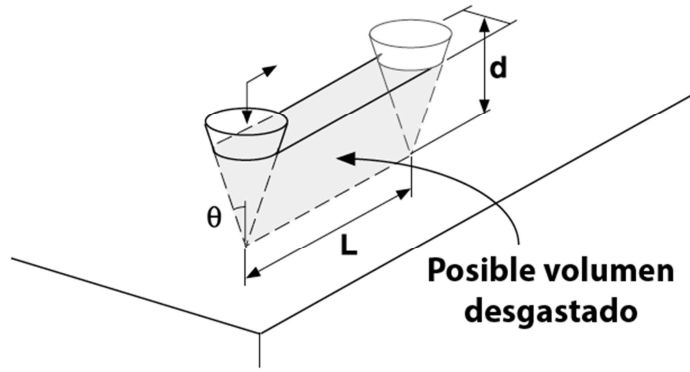


Figura 1.30. Desgaste abrasivo por un material dúctil por un abrasivo cónico<sup>113</sup>.

Teniendo en cuenta que  $\frac{1}{2} \pi (d \cdot \tan \theta)^2 = \frac{H}{W}$ , donde  $W$  es la carga aplicada sobre el abrasivo y  $H$  la dureza del material, se llega a<sup>113</sup>:

$$V = \frac{2}{\pi \cdot \tan \theta} \frac{W \cdot L}{H} \quad [\text{Ec. 1.11}]$$

Esta ecuación es consistente con la ley de Archard (ec. 1.6). De esta forma, la ley de Archard si permite describir el desgaste abrasivo de metales (figura 1.31).

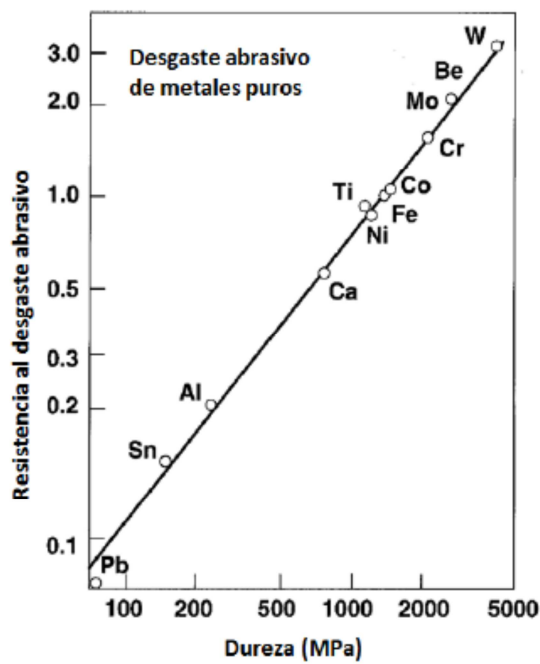
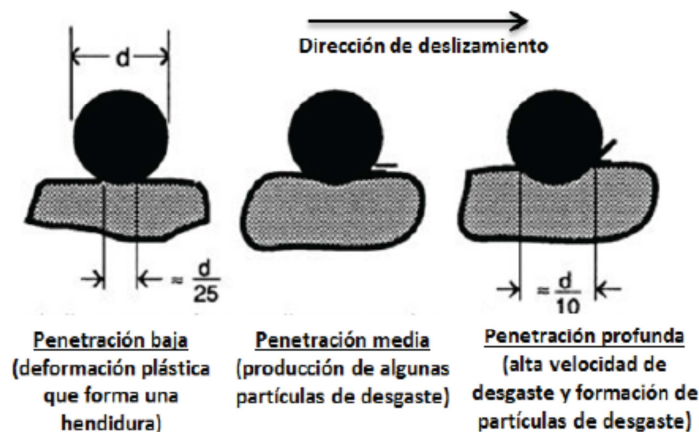


Figura 1.31. Efecto de la dureza en la resistencia al desgaste en metales puros<sup>114</sup>.



La velocidad de pérdida de material por abrasión depende fuertemente de la forma, orientación y modo en que se presiona el abrasivo sobre la superficie. En cuanto a la forma del abrasivo, raramente tiene una forma perfectamente afilada y suelen presentar abultamientos cuya geometría puede considerarse cilíndrica o esférica. Asumiendo una geometría cilíndrica, las consecuencias generadas por el contacto deslizante del abrasivo sobre la superficie dependen de la profundidad de penetración del abrasivo, tal y como muestra la figura 1.32. En primer lugar, la severidad del daño causado por un abrasivo esférico es mucho menor que la causada por uno puntiagudo, pues la presión de contacto sobre el material es menor. La severidad del daño y con ello la profundidad de penetración dependerá de la carga que se aplique sobre el abrasivo. En la figura 1.32 se muestran tres niveles de profundidad de penetración. En el menor nivel la huella de desgaste se debe sólo a la acumulación de deformación plástica mientras que en el nivel intermedio comienzan a producirse algunas partículas de desgaste y en el nivel de mayor profundidad se elimina material a gran velocidad.



*Figura 1.32. Tres tipos de respuesta en función de la profundidad de penetración del abrasivo<sup>118</sup>.*

- **Desgaste adhesivo.**

El desgaste adhesivo tiene lugar cuando la unión resistente y localizada entre superficies sólidas en condiciones de contacto plástico (es decir, adhesión) conduce a transferencia de material entre ambas. Los materiales metálicos son más propensos a

experimentar desgaste por adhesión, debido a la naturaleza de su enlace. La tensión tangencial en la interfase de contacto entre dos superficies fuertemente adheridas genera defectos de deslizamiento en la región de contacto, de manera que cuando se supera la resistencia a cizalladura se inician fisuras<sup>115</sup>. Esas fisuras se propagan en modo mixto I+II, de forma que cuando una fisura alcanza la superficie se forma una partícula de desgaste y se completa la transferencia de material por adhesión (figura 1.33).



**Figura 1.33.** Representación esquemática del proceso de transferencia observado en el modo de desgaste adhesivo<sup>113</sup>.

Si se asume que el contacto real consiste en  $n$  zonas de contacto de igual tamaño y que tras la desaparición de una zona de contacto por adhesión se forma una nueva, entonces el número total  $n$  de contactos permanece constante durante el deslizamiento. Además, considerando a cada zona de contacto como un círculo de radio  $a$  puede asumirse que el volumen de partículas de desgaste generadas tras el deslizamiento durante una distancia  $2a$  viene dado por el volumen de una semiesfera de radio  $a$ . Bajo estas circunstancias, el volumen desgastado ( $V$ ) tras una distancia de deslizamiento  $L$  puede estimarse mediante la expresión<sup>113</sup>:

$$V = \frac{n\pi a^2 L}{3a} \quad [\text{Ec. 1.12}]$$

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

$$n\pi a^2 = \frac{P}{H} \quad [\text{Ec. 1.13}]$$

Sustituyendo la ecuación 1.13 en la ecuación 1.12 se obtiene:

$$V = \frac{1}{3} \frac{PL}{H} \quad [\text{Ec. 1.14}]$$

Esta expresión, obtenida de forma teórica, coincide cualitativamente con la ley de Archard (ecuación 1.6) con un valor de  $K$  igual a  $1/3$ .

Para dotar de una mayor generalidad a la ecuación 1.14 se ha propuesto la introducción de un parámetro  $K_{ad}$ <sup>116</sup>. El término  $K_{ad}$  se denomina coeficiente de desgaste adhesivo y representa la fracción de volumen desgastado en la zona de contacto plástico. Por consiguiente, el factor  $K_{ad}$  es específico de un par de materiales. De esta forma, el volumen desgastado viene dado mediante la expresión:

$$V = K_{ad} \frac{PL}{H} \quad [\text{Ec. 1.15}]$$

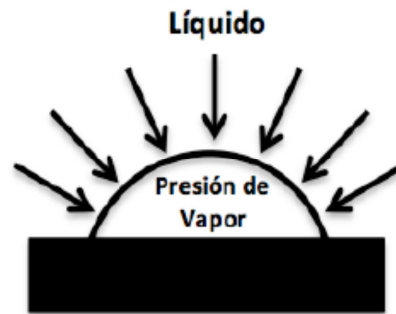
Este modo de desgaste es más característico de materiales metálicos. Esto se debe a que durante el deslizamiento las temperaturas alcanzadas provocan microsoldaduras entre las superficies deslizantes fruto de la transferencia de electrones y por lo tanto la formación de enlaces metálicos que dan lugar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

- ***Desgaste erosivo.***

El desgaste erosivo consiste en la pérdida de material sin la necesidad de que exista contacto entre dos superficies sólidas. El desgaste erosivo puede producirse por cavitación de un líquido sobre la superficie sólida<sup>117</sup>, erosión de la misma mediante un flujo de líquido en el que se encuentren partículas sólidas abrasivas en suspensión o por impactos repetidos de una gota de fluido sobre la citada superficie, que acabe produciendo un efecto de fatiga en la misma.

Si se considera, por ejemplo, un flujo de líquido laminar, turbulento o una combinación de ambos, que circula por una tubería en dirección perpendicular al eje del cilindro, el momento del líquido genera una depresión en la interfase sólido-líquido. Si el radio de curvatura de la tubería es pequeño o la velocidad del líquido es alta, la presión en la interfase puede llegar a ser menor que la presión de vapor del líquido. Si se da esta situación se formarán burbujas o cavidades de vapor muy rápidamente y colapsarán (figura 1.34). Normalmente las deformaciones locales

producidas por el colapso de estas burbujas están por debajo de la tensión de límite elástico. Sin embargo, si se producen millones de colapsos podría darse fallo del material por fatiga (elástica).



**Figura 1.34.** Colapso de una burbuja de vapor, tal y como ocurre en la cavitación<sup>118</sup>.

Otra forma de desgaste erosivo es el desgaste ocasionado por partículas sólidas abrasivas contenidas en un fluido en movimiento. Esta forma de desgaste se emplea en ocasiones como herramienta de corte en superficies duras y en hormigón.

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

- **Desgaste por frotación o “fretting”.**

Tomlinson<sup>119</sup> acuñó el término inglés “fretting” en 1927. Hace referencia al movimiento oscilatorio de pequeña amplitud y alta frecuencia de dos superficies sólidas en contacto. La amplitud de las oscilaciones puede ser desde fracciones de  $\mu\text{m}$  hasta cientos de  $\mu\text{m}$ . Lo que distingue a este tipo de movimiento de un deslizamiento unidireccional es que las partículas de desgaste permanecen en la región de contacto. Normalmente las superficies en contacto en movimientos oscilatorios de baja amplitud son muy rugosas, lo que por una parte puede inducir la formación de fisuras que den lugar a fatiga en los materiales y por otra puede ser una vía de escape para las partículas de desgaste. Durante la frotación pueden estar presentes mecanismos de desgaste corrosivo, adhesivo o abrasivo, dependiendo de la naturaleza de los materiales y las condiciones de contacto.

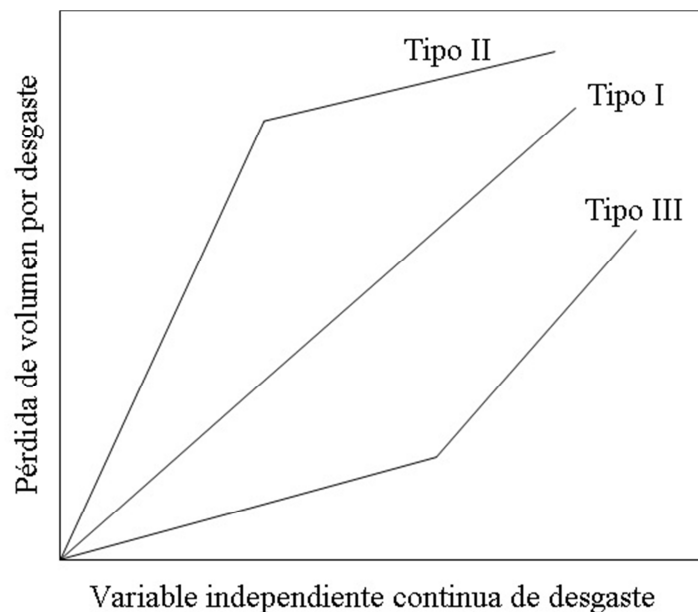
#### 1.5.4. Regímenes de desgaste de materiales cerámicos.

Debido a su inherente fragilidad, el desgaste de los materiales cerámicos ocurre fundamentalmente por fractura. Es de sobra conocido que la fractura tiene lugar cuando el factor de intensidad de tensiones supera la tenacidad a la fractura del material<sup>120</sup>. De esta forma, en la bibliografía<sup>121-123</sup> el desgaste de materiales cerámicos se ha dividido tradicionalmente en tres regímenes en función de la magnitud del factor de intensidad de tensiones: si éste es menor que la tenacidad del material desgastado, el régimen de desgaste se denomina moderado; si es mayor que la tenacidad, el régimen de desgaste se llama severo y, por último, si el factor de intensidad de tensiones es mucho mayor que la tenacidad, el régimen de desgaste se denomina ultra-severo.

Como se ha mencionado anteriormente, las tensiones en el contacto son de naturaleza fundamentalmente mecánica, si bien bajo ciertas condiciones pueden aparecer también tensiones producidas por choque térmico como consecuencia del aumento de la temperatura provocado por fricción. No obstante, mediante la elección adecuada de lubricantes se puede minimizar este aumento de temperatura, y puede asumirse que las tensiones son únicamente mecánicas. De esta forma, los dos regímenes de desgaste más habituales son el régimen de desgaste moderado y el régimen de desgaste severo. En el régimen moderado, el contacto provoca una deformación plástica insuficiente para causar fractura (factor de intensidad de tensiones  $<K_C$ ). En esas condiciones el desgaste ocurre bien por fatiga o por microfisuración en las microasperidades<sup>124</sup>. En el régimen de desgaste severo, el contacto provoca que el factor de intensidad de tensiones exceda  $K_C$ , induciendo fractura (fisuras radiales, laterales o de cizalladura), obteniéndose así numerosas partículas de desgaste tras la coalescencia de las fisuras. Las partículas de desgaste forman terceros cuerpos en el contacto, que a su vez provocan más fractura localizada y descohesión de granos. De esta forma se generan partículas de desgaste de mayor tamaño que intensifican las tensiones en el contacto<sup>125</sup>.

- **Transiciones de desgaste.**

Las transiciones entre regímenes de desgaste o transiciones de desgaste pueden definirse como un aumento repentino en la velocidad de desgaste, esto es, en la velocidad con que se pierde material. Las transiciones de desgaste han sido observadas en metales y cerámicos, tanto en condiciones de lubricación como en aire. Puesto que la ocurrencia de transiciones puede conducir a menudo a un desgaste rápido y al subsiguiente fallo catastrófico de componentes, el estudio de este fenómeno es de gran importancia. Las transiciones pueden producirse, independientemente del modo de desgaste, debido a variaciones mínimas de alguna de las variables independientes continuas durante el servicio de una pieza sometida a desgaste: tiempo o distancia de desgaste, severidad del contacto (carga y/o velocidad) y temperatura. En función de cómo tienen lugar estas transiciones se distinguen tres tipos básicos de comportamiento en desgaste (figura 1.35).



**Figura 1.35.** Comportamientos en desgaste en función de cómo tienen lugar las transiciones.

En el comportamiento tipo I la velocidad de desgaste es constante durante todo el proceso; en el comportamiento tipo II tiene lugar una transición desde el régimen inicial de desgaste severo hasta un régimen estable de desgaste moderado

(este tipo de desgaste es frecuentemente observado en metales<sup>126</sup>); en el comportamiento tipo III se produce una transición desde un régimen inicial de desgaste moderado hasta un régimen de desgaste severo. Éste último es justamente el comportamiento típico de los materiales cerámicos policristalinos sometidos a desgaste por deslizamiento en condiciones de contacto elástico<sup>121,125,127,128</sup>; el cambio de régimen viene acompañado de un cambio en el coeficiente de fricción, que aumenta súbitamente indicando que la transición ocurre de forma abrupta, en condiciones de contacto elástico el desgaste ocurre inicialmente por fatiga; transcurrido un cierto tiempo, la tensión acumulada en el material es lo suficientemente alta como para provocar la descohesión de los granos y el consiguiente aumento repentino de la velocidad de desgaste. Tradicionalmente se ha considerado que la duración de la etapa inicial de desgaste moderado depende de la carga aplicada y del tamaño de grano del material, de forma que el tiempo de transición disminuye con la carga aplicada y con el aumento del tamaño de grano<sup>121,124,129</sup>. La transición desde el régimen de desgaste moderado al régimen de desgaste severo caracterizado por fractura y descohesión de granos puede describirse como una transición dúctil-frágil.

Por lo tanto para poder obtener nuevos materiales de SiC, con características y propiedades mejoradas, será necesario un exhaustivo control de la mezcla de polvos iniciales realizada por procesado coloidal acuoso, así como un control en las técnicas de sinterización y en las medidas de sus propiedades mecánicas y tribológicas.

## 1.6. Referencias.

- 1 [http://es.wikipedia.org/wiki/Richard\\_Feynman](http://es.wikipedia.org/wiki/Richard_Feynman).
- 2 [http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/historia\\_nanotecnologia](http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/historia_nanotecnologia).
- 3 <http://es.wikipedia.org/wiki/Nanociencia>.
- 4 VM Candelario, R Moreno, AL Ortiz. "Carbon nanotubes prevent the coagulation at high shear rates of aqueous suspensions of equiaxed

- ceramic nanoparticles”. *Journal of European Ceramic Society*. 2014; **34**: 555-563.
- 5 FF Lange. “Powder processing science and technology for increased reliability”. *Journal of American Ceramic Society*. 1989; **72**(1): 3-15.
  - 6 WM Sigmund, NS Bell, L Bergström. “Novel powder-processing methods for advanced ceramics”, *Journal of American Ceramic Society*. 2000; **83**(7): 1557-1574.
  - 7 JA Lewis. “Colloidal processing of ceramics”, *Journal of American Ceramic Society*. 2000; **83**(10): 2341-2359.
  - 8 SK Lee, YC Kim, CH Kim. “Microstructural development and mechanical properties of pressureless-sintered SiC with plate-like grains using  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$  additives”. *Journal of Materials Science*. 1994; **29**: 5321-5326.
  - 9 P Gonzalez, J Serra, S Liste, S Chiussi, B Leon, M Perez-Amor, J Martinez-Fernandez, AR Arellano-Lopez, FM Varela-Feria. “New biomorphic SiC ceramics coated with bioactive glass for biomedical applications”. *Biomaterials*. 2003; **24**: 4827-4832.
  - 10 L Zhou, Y Huang, ZH Xie. “Gelcasting of concentrated aqueous silicon carbide suspension”. *Journal of the European Ceramic Society*. 2000; **20**: 85-90.
  - 11 PTB Shafler. “A review of the structure of silicon carbide”. *Acta Crystallographic*. 1969; **B-25**: 477-488.
  - 12 D Pandey, P Krishna. “The origin of polytype structures”. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 1983; **7**: 213-258.
  - 13 P Pirouz, JW Yang. “Polytipic transformation in SiC: the role of TEM”. *Ultramicroscopy*. 1993; **51**: 189-214.
  - 14 T Ayalew. “SiC semiconductor devices technology, modeling, and simulation”, Tesis Doctoral. Universidad de Viena, Viena, 2004.
  - 15 PTB Shaffer. “Effect of crystal orientation on hardness. Silicon carbides”, *Journal of the American Chemical Society*. 1964; **47**: 466-471.



- 16 GE Moore. "Cramming more components onto integrated circuits". *Electronics*. 1965; **86**: 114–117.
- 17 PPK Smith, PR Buseck. "Carbyne Forms of Carbon: Evidence for Their Existence". *Science*. 1985; **229**: 486-487.
- 18 L Ravagnan, F Siviero, C Lenardi, P Piseri, E Barborini, P Milani, CS Casari, A Li Bassi, CE Bottani. "Cluster-beam deposition and in situ characterization of carbyne-rich carbon films". *Physical Review Letters*. 2002; **89**: 285506.
- 19 MS Dresselhaus, G Dresselhaus, K Sugihra, IL Spain, HA Goldberg. "Graphite fibers and filaments". Vol. 5, Springer, Berlin, Heidelberg, 1988.
- 20 BT Kelly "Physics of Graphite". Applied Science, London, 1981.
- 21 HW Kroto, JR Heath, SC O'Brien, RF Curl, RE Smalley. "C60: Buckminsterfullerene". *Nature*. 1985; **318**: 162-163.
- 22 S Iijima. "Helical microtubules of graphitic carbon". *Nature*. 1991; **354**: 56-58.
- 23 KS Novoselov, AK Geim, SV Morozov, D Jiang, Y Zhang, SV Dubonos, IV Grigorieva, AA Firsov. "Electric field effect in atomically thin carbon films". *Science*. 2004; **306**: 666-669.
- 24 AGeim, K Novoselov. "The rise of grapheme". *Nature Materials*. 2007; **6**(3): 183-191.
- 25 T Daulton, DD Eisenhour, TJ Bernatowicz, RS Lewis, PR Buseck. "Genesis of presolar diamonds: comparative high-resolution transmission electron microscopy of meteoritic and terrestrial nano-diamonds". *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1996; **60**, 4853–4872.
- 26 LJ Allamandola, SA Sandford, AGGM Tielens, TM Herbst. "Diamonds in dense molecular clouds: a challenge to the standard interstellar medium paradigm". *Science*. 1993; **260**: 64–66
- 27 GR Huss, RS Lewis. "Presolar diamond, SiC, and graphite in primitive chondrites: abundances as a function of meteorite class and petrologic type". *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995; **59**, 115-160.

- 28 OA Shenderova, VV Zhirmov, DW Brenner. "Carbon nanostructures". *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*. 2002; 27(3-4), 227-356.
- 29 JB Donnet, C Lemoigne, TK Wang, CM Peng, M Samirant, A Eckhardt. "Detonation and shock synthesis of nanodiamonds". *Bulletin de la Societe Chimique de France*. 1997; **134**: 875-890.
- 30 A Krüger, F Kataoka, M Ozawa, T Fujino, Y Suzuki, AE Aleksenskii, A Ya, A Vul, E Osawa. "Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: identification and disintegration". *Carbon*. 2005; **43**: 1722-1730.
- 31 X Xu, Z Yu, Y Zhu, B Wang. "Influence of surface modification adopting thermal treatments on dispersion of detonation nanodiamond". *Journal of Solid State Chemistry*. 2005; **178**: 688-693.
- 32 A Krüger, Y Liang, G Jarre, J Stegk. "Surface functionalisation of detonation diamond suitable for biological applications". *Journal of Materials Chemistry*. 2006; **16**: 2322- 2328.
- 33 [http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/tesis/Basic/alcca\\_qf/cap4.PDF](http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/tesis/Basic/alcca_qf/cap4.PDF).
- 34 KP de Jong, JW Geus. "Carbon-Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications". *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. 2000; 42: 481-510.
- 35 R Gadiou, SE Saadallah, T Piquero, P David, J Parmentier, C Vix-Guterl. "The influence of textural properties on the adsorption of hydrogen on ordered nanostructured carbons". *Microporous and Mesoporous Materials*. 2005; **79**: 121-128.
- 36 MS Dresselhaus, G Dresselhaus, R Saito. "Carbon fibers based on C 60 and their symmetry". *Physical Review B*. 1992; **45**(11): 6234-6242.
- 37 ND Mermin. "Cristalline order in two dimension". *Physical Review*. 1968; **176**: 250-254.
- 38 JA Venables, GDT Spiller, M Handbucken. "Nucleation and growth of thin films". *Reports on Progress in Physics*. 1984; **47**: 399-459.

- 39 JW Evans, PA thiel, MC Bartelt. “Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds”. *Surface Science Reports*. 2006; **61**: 1-128.
- 40 KS Novoselov, AK Geim, SV Morozov, D Jiang, Y Zhang, SV Dubonos, IV Grigorieva, AA Firsov. “Electric field effect in atomically thin carbon films”. *Science*. 2004; **306**: 666-669.
- 41 KS Novoselov, D Jiang, F Schedin, TJ Booth, VV Khotkevich, SV Morozov, AK Geim. “Two-dimensional atomic crystals”. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2005; **102**: 10451-10453.
- 42 AK Geim, KS Novoselov. “The rise of graphene”. *Nature Materials*. 2007; **6**: 183-191.
- 43 JC Meyer, AK Geim, MI Katsnelson, KS Novoselov, TJ Booth, S Roth. “The structure of suspended graphene sheets”. *Nature*. 2007; **446**: 60-63.
- 44 KS Novoselov, AK Geim. “Two dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene”. *Nature Materials*. 2005; **438**(10): 197-200.
- 45 MI Katsnelson. “Graphene: carbon in two dimensions”. *Materials Today*. 2007; 10(1-2): 20-27.
- 46 C Lee, X Wei, J Kysar, J Hone. “Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene”. *Science*. 2008; **321**: 385-388.
- 47 H Marsh, EA Heintz, F Rodriguez-Reinoso. “Introduction to carbon technologies”. Tesis doctoral. Universidad de Alicante, Alicante, 1997.
- 48 J Sanchez-Gonzalez, A Macias-Garcia, MF Alexandre-Franco, V Gomez-Serrano. “Electrical conductivity of carbon blacks under compression”. *Carbon*. 2005; **43**: 741-747.
- 49 RG Horn. “Surface forces and their action in ceramic materials”. *Journal of American Ceramic Society*. 1990; **73**(5): 1117-1135.
- 50 R Moreno. “The role of slip additives in tape-casting technology: part I – solvents and dispersants”. *American Ceramic Society Bulletin*. 1992; **71**(10): 1521-1530.

- 51 RJ Hunter. "Introduction to modern colloid science". Oxford Science Pub. Oxford, UK, 1998.
- 52 JN Israelachvili. "Intermolecular and surface forces". 2<sup>a</sup> ed., Academic Press. San Diego, EEUU, 1992.
- 53 RJ Hunter. "Foundations of colloidal science". Oxford Sci Pub. Oxford, UK, 1986.
- 54 R Moreno. "Rheology", pp. 8192-8197 en "The enciclopedia of materials. Science & Technology", GL Messing, ed., Elsevier Science, Reino Unido, 2001.
- 55 FF Lange. "Powder processing science and technology for increased reliability". *Journal of American Ceramic Society*. 1989; **72**(1): 3-15.
- 56 JA Lewis. "Colloidal processing of ceramics". *Journal of American Ceramic Society*. 2000; **83**(10): 2341-2359.
- 57 L Dupont, A Foissy, R Mercier, B Mottet, "Effect of calcium ions on the adsorption of polyacrylic acid onto alumina", *Journal of Colloid and Interface Science*. 1993; **161**: 455-464.
- 58 R Moreno, JS Moya, J Requena. "Electroquímica de suspensiones cerámicas". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 1987; **26**(6): 355-365.
- 59 KS Chou, LJ Lee. "Effect of dispersant on the rheological properties and slip casting of concentrated alumina slurry". *Journal of American Ceramic Society*. 1989; **72**(9): 1622-1627.
- 60 DJ Kim, H Kim, JK Lee. "Dependence of the rheological behaviour of electrostatically stabilized alumina slurries on pH and solid loading". *Journal of Materials Science*. 1998; **33**: 2931-2935.
- 61 DH Napper. "Steric stabilization". *Journal of Colloid and Interface Science*. 1977; **58**(2): 390-407.
- 62 R Arnold, JTG Overbeek. "The dissociation and specific viscosity of polymethacrylic acid". *Recueil*. 1950; **69**: 192-206.

- 63 J Wang, L Gao. "Surface and electrokinetic properties of Y-TZP suspensions stabilized by polyelectrolytes". *Ceramics International*. 2000; **26**: 187-191.
- 64 Y Hirata, A Nishimoto, Y Ishihara. "Effects of addition of polyacrylic ammonium on colloidal processing of  $\alpha$ -alumina". *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 1992; **100**(8): 983-990.
- 65 FJ Hernández-Cuevas, C Gómez-Yáñez, H Balmori-Ramírez. "Efficiency of ammonium polyacrylate to disperse alumina in water with high salt concentration", pp. 25-30, en: Proceedings Shaping II, J. Luyten, J.P. Evaw, eds., VITO, Mol, Bélgica, 2002.
- 66 R Moreno. "Reología de Suspensiones Cerámicas". CSIC. Biblioteca de Ciencias 17, Madrid, 2005.
- 67 HA Barnes, JF Hutton, K Walters. "An introduction to rheology". The University of Wales Aberystwyth, Reino Unido, 2000.
- 68 A Albertazzi, E Rastelli. "Evaluation of the thixotropy and yield stress of industrial ceramic slips using a torque-type viscometer". *Ceramic Acta*, 1997; **9**(4): 5-11.
- 69 RG Larson. "The structure and rheology of complex fluids". Oxford University Press, New York, EEUU, 1999.
- 70 CW Macosko. "Rheology: principles, measurement, and applications". VCH Publishers, New York, EEUU, 1994.
- 71 G Schramm. "Introducción a la viscosimetría practica". pp. 8192-8197 en "The encyclopedia of materials. Science & Technology", GL Messing, ed., Elsevier Science, Reino Unido, 2001.
- 72 JM Dealy. "Official nomenclature for material functions describing the response of a viscoelastic fluid to various shearing and extensional deformations". *Journal of Rheology*. 1995; **35**(1): 253-265.
- 73 R Moreno, JS Moya, J Requena. "Ceramics Today-Tomorrow's Ceramics". P Vicenzini, Elsevier, Amsterdam. 1991: 1053-1061.

- 74 CA Gutiérrez. “Influencia de los potenciales de interacción entre partículas en la tecnología de colaje en cinta”. Tesis doctoral. U.A.M., Madrid, España 2000.
- 75 JS Reed. “Introduction to the principles of ceramic processing”. 2<sup>a</sup> ed, John Wiley & Sons, N.Y., EEUU, 1995.
- 76 Y Zhang, J Binner. “Enhanced casting rate by dynamic heating during slip casting”. *Journal of European Ceramic Society*. 2002; **22**: 135-142.
- 77 AM Murfin, JGP Binner. “Thermally enhanced slip casting of alumina ceramics”. *Ceramics International*. 1998; **24**: 597-603.
- 78 R Moreno. “Tendencias en el conformado de suspensiones cerámicas”. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2000; **39** (5) 601-608.
- 79 R Moreno. “Conformado coloidal de materiales cerámicos: métodos avanzados para materiales tradicionales”. *Ziegelind. Int.* 1-2, 8-13, 2003.
- 80 C Tallon, M Yates, R Moreno, MI Nieto. “Porosity of freeze-dried  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders”. *Ceramics International*. 2007; **33**: 1165-1169.
- 81 C Tallon, R Moreno, MI Nieto. “Synthesis of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanopowders by freeze-drying”. *Materials Research Bulletin*. 2006; **41**: 1520-1529.
- 82 ZA 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*. 2006; **41**: 763-777.
- 83 E Zapata-Solvas, S Bonilla, PR Wilshaw, RI Todd. “Preliminary investigation of flash sintering of SiC”. *Journal of European Ceramic Society*. 2013; **33**: 2811-2816.
- 84 Z Shen, M Johnsson, Z Zhao, M Nygren. “Spark plasma sintering of alumina”. *Journal of the American Ceramic Society*. 2002; **85**: 1921-1927.
- 85 R Chaim, M Kalina, JZ Shen. “Transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics by spark plasma sintering”. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007; **27**: 3331-3337.

- 86 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*. 2007; **27**: 2725-2728.
- 87 Y Luo, S Li, W Pan, L Li. "Fabrication and mechanical evaluation of SiC-TiC nanocomposites by SPS". *Materials Letters*. 2004; **58**: 150-153.
- 88 Y Xiong, ZY Fu, H Wang. "Microstructural effects on the transmittance of translucent AlN ceramic by SPS". *Materials science and Engineering B*. 2006; **128**: 7-10.
- 89 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*. 2002; **22**: 785-789.
- 90 R Huang, H Gu, J Zhang, D Jiang. "Effect of  $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$  ratio on intergranular phases and films in tape-casting alfa-SiC with high toughness". *Acta Materialia*. 2005; **53**: 2521-2529.
- 91 M Tokita. "Mechanism of spark plasma sintering". *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*. 1993; **30**: 790-804.
- 92 J Wan, RG Duan, AK Mukherjee. "Spark plasma sintering of silicon nitride/silicon carbide nanocomposites with reduced additive amounts". *Scripta Materialia*. 2005; **53**: 663-667.
- 93 GD Zhan, JD Kuntz, J Wan, AK Mukherjee. "Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites". *Nature Materials*. 2003; **2**: 38-42.
- 94 DM Hulbert, A Anders, J Andersson, EJ Lavernia, AK Mukherjee. "A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering". *Scripta Materialia*. 2009; **60**: 835-838.
- 95 HC Kim, IJ Shon, JR Garay, ZA Munir. "Consolidation and properties of binderless sub-micron tungsten carbide by field-activated sintering". *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2004; **22**: 257-264.

- 96 GD Zhan, AK Mukherjee. “Carbon nanotube reinforced alumina-based ceramics with novel mechanical, electrical, and thermal properties”. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2004; **1**: 161-171.
- 97 R Kumar, P Cheang, KA Khor. “Spark plasma sintering and in vitro study of ultrafine HA and ZrO<sub>2</sub>-HA powders”. *Journal of Materials Processing Technology*. 2003; **140**: 420-425.
- 98 K Vanmeensel, A Laptev, J Hennicke, J Vleugles, O Van Der Biesto. “Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering”. *Acta Materialia*. 2005; **53**: 4379-4388.
- 99 J Liu, Z Shen, M Nygren, B Su, TW Button. “Spark plasma sintering behaviour of nano-sized (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> powders: determination of sintering parameters yielding nanostructured ceramics”. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006; **89**: 2689-2694.
- 100 M Cologna, B Rashkova, R Raj. “Flash sintering of nanograin zirconia in <5 s at 850 °C”. *Journal of the American Ceramic Society*. 2010; **93**(11): 3557–3559.
- 101 M Cologna, ALG Prette, R Raj. “Flash-sintering of cubic yttria-stabilized zirconia at 750 °C for possible use in SOFC manufacturing”. *Journal of the American Ceramic Society*. 2011; **94**(2): 316–319.
- 102 M Cologna, JSC Francis, R Raj. “Field assisted and flash sintering of alumina and its relationship to conductivity and MgO-doping”. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011; **31**(11): 2827–2837.
- 103 A Karakuscu, M Cologna, D Yarotski, J Won, R Raj, BP Uberuaga. “Defect structure of flash sintered strontium titanate”. *Journal of the American Ceramic Society*. 2012; **95**: 2531–2536.
- 104 R Raj. “Joule heating during flash sintering”. *Journal of the European Ceramic Society*. 2012; **32**: 2293-2301.
- 105 JF Archard. “Contact and Rubbing of Flat Surfaces”. *Journal of Applied Physics*. 1953; **24**(8): 981-988.
- 106 F Ashby. “Materials Selection in Mechanical Design”. Pergamon Press, 1992.



- 107RS Gates, SM Hsu. "Tribochemistry between Water and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiC: Induction Time Analysis". *Tribology Letters*. 2004; **17**(3): 399-407.
- 108H Kong, MF Ashby. "Wear Mechanisms in Brittle Solids". *Acta Metallurgica et Materialia*. 1992; **40**(11): 2907-2920.
- 109J Xu, K Kato. "Formation of Tribochemical Layer of Ceramics Sliding in Water and Its Role for Low Friction". *Wear*. 2000; **245**(1-2): 61-75.
- 110GW Stachowiak, AW Batchelor. "Engineering Tribology". Referex Engineering Butterworth-Heinemann, 2001.
- 111AG Evans, DB Marshall. "Wear Mechanisms in Ceramics. Conf. Proc. Fundamentals of friction and wear of materials". Metals park, OH: American Society for Metals, 1981.
- 112AG Evans, TR Wilshaw. "Quasi-Static Solid Particle Damage in Brittle Solids .1. Observations, Analysis and Implications". *Acta Metallurgica*. 1976; **24**(10): 939-956.
- 113B Bhushan. "Modern Tribology Handbook". CRC Press. New York, 2001.
- 114MM Khrushov. "Resistance of Metals to Wear by Abrasion as Related to Hardness". Conf. Proc. Lubrication and Wear. Institute of Mechanical Engineering, 1957.
- 115X Wang, NP Padture. "Shear Strength of Ceramics". *Journal of Materials Science*. 2004; **39**(5): 1891-1893.
- 116T Kayaba, K Kato. "The Adhesive Transfer of the Slip-Tongue and the Wedge". *A S L E Transactions*. 1981; **24**(2): 164-174.
- 117FJ Hammitt. "Cavitation and Multi-Phase Flow Fenomena". McGraw-Hill. New York, 1980.
- 118KC Ludema. "Friction, Wear, Lubrication". A Textbook in Tribology. CRC Press. Boca Raton, Florida, 1996.
- 119GA Tomlinson. "The Rusting of Steel Surfaces in Contact". Conf. Proc. Royal Society, London, 1927.
- 120BR Law. "Fracture of brittle solids". Cambridge University Press. Cambridge, Reino Unido, 2ª Edición, 1993.

- 121 SM Hsu, M Shen. "Wear prediction of ceramics". *Wear*. 2004; **256**(9-10): 867-878.
- 122 TN Ying, MC Shen, YS Wang, SM Hsu. "Tribology of Si-based-ceramics-wear machanisms". *Tribology Transactions*. 1997; **40**(4): 685-693.
- 123 K Kato, K Adachi. "Wear of advanced materials". *Wear*. 2002; **253**(11-12): 1097-1104.
- 124 SJ Cho, H Moon, BJ Hockey, SM Hsu. "The transition from mild to severe wear in alumina during sliding". *Acta Metallurgica et Materialia*. 1992; **40**(1): 185-192.
- 125 Y Wang, SM Hsu. "Wear and wear transition modeling of ceramics". *Wear*. 1996; **195**(1-2): 35-46.
- 126 SM Hsu, MC Shen, AW Ruff. "Wear prediction for metals". *Tribology International*. 1997; **30**(5): 377-383.
- 127 SJ Cho, BJ Hockey, BR Lawn, SJ Bennison. "Grain-size and R-curve effects in the abrasive wear of alumina". *Journal of the American Ceramic Society*. 1989; **72**: 1249-1252.
- 128 SM Hsu, MC Shen. "Ceramics wear maps". *Wear*. 1997; **200**(1-2): 154-175.
- 129 SJ Cho, CD Um, SS Kim. "Wear and wear transition in silicon carbide ceramics during sliding". *Journal of the American Ceramic Society*. 1996; **79**(5): 1247-1251.

## Objetivos

El objetivo principal que se persigue con esta Tesis Doctoral es la obtención de nuevos tribocerámicos avanzados con matriz de SiC tanto submicrométrica como nanométrica, densificados mediante sinterización con fase líquida de  $Y_3Al_5O_{12}$  (comúnmente conocido como YAG). Se pretende procesar materiales cerámicos de SiC con fase intergranular de YAG y también compuestos de SiC-YAG reforzados con fases carbonáceas, empleando para ello técnicas de procesamiento coloidal en medio acuoso y varias técnicas de sinterización que cubren la sinterización sin presión, la sinterización asistida por descarga eléctrica pulsada (SPS), y la sinterización flash. El procesado coloidal acuoso se usará para dispersar de manera respetuosa con el medio ambiente todas las fases, y las técnicas de sinterización convencionales y no convencionales para lograr arquitecturas microestructurales diversas lo más densas posibles, de tal manera que los materiales y compuestos cerámicos resultantes así obtenidos reúnan unas características y propiedades adecuadas para su posible utilización en aplicaciones tribológicas específicas.

Como es lógico, para alcanzar el objetivo general indicado anteriormente se han establecido una serie de objetivos parciales, que son los que se mencionan a continuación:

- Analizar la estabilidad coloidal y el comportamiento reológico de suspensiones concentradas compuestas de partículas submicrométricas de SiC, tanto exclusivamente como en presencia de otras partículas también submicrométricas de dos sistemas diferentes de aditivos óxidos y, en particular, de mezclas de partículas de  $Y_2O_3$  más  $Al_2O_3$  en relación molar 3:5 o de partículas de YAG.
- Optimizar el procesado coloidal acuoso de suspensiones concentradas multicomponente de partículas submicrométricas de SiC como matriz y YAG como aditivo de sinterización con fase líquida, más nanopartículas de diamante como posible fase reforzante.

- Investigar la respuesta tribológica bajo desgaste por deslizamiento lubricado de compuestos cerámicos con matriz submicrométrica de SiC densificados con fase líquida de YAG y con nanodispersoides de grafito (y no el más comúnmente usado grafito laminar) como posible fase lubricante interna.
- Estudiar el procesado coloidal acuoso de mezclas de polvos nanométricos de SiC y YAG, y evaluar la influencia de la adicción de nanotubos de carbono con características muy diversas (CNTs) en el comportamiento reológico de las mezclas y en su procesabilidad.
- Elucidar las condiciones más apropiadas para la densificación mediante SPS asistida por fase líquida de materiales cerámicos con matriz nanoestructurada de SiC y de los correspondientes nanocompuestos de SiC/CNTs, preparados a partir de mezclas de polvos obtenidas por procesado coloidal acuoso.
- Evaluar las propiedades tribológicas bajo desgaste por deslizamiento lubricado tanto de materiales nanoestructurados de SiC como de nanocompuestos de SiC/CNTs, fabricados mediante SPS asistida con fase líquida de YAG, y también determinar los mecanismos dominantes de su desgaste.
- Estudiar el procesado coloidal acuoso y la densificación por SPS de mezclas de polvos de SiC y YAG nanométricos con varios refuerzos carbonáceos, y en particular con CNTs, nano-diamante, grafeno y negro de humo.
- Explorar las posibilidades de la muy reciente técnica de sinterización flash para la densificación ultrarrápida de baja temperatura de cerámicos con matriz submicrométrica o nanométrica de SiC con fase intergranular secundaria de YAG, preparados a partir de mezclas de polvos con diferentes características obtenidas mediante procesado coloidal acuoso.

Para finalizar es conveniente mencionar que se espera que el conjunto de estudios interconectados llevados a cabo en la presente Tesis Doctoral sirvan para extraer directrices de diseño microestructural y de procesado que faciliten el desarrollo de una nueva y mejor generación de cerámicos avanzados de SiC para aplicaciones mecánicas de contacto y especialmente tribológicas.

### **Capítulo 3. Material y método experimental**

En este capítulo se describen los materiales así como las técnicas y métodos experimentales empleados en el desarrollo de la presente Tesis Doctoral. En primer lugar se detallan los materiales de partida comerciales utilizados, así como las técnicas de procesado coloidal acuoso empleadas en la rutina de procesado de los cerámicos avanzados de SiC. Seguidamente se explican los diferentes métodos de sinterización de muestras y los aspectos de su posterior caracterización microestructural (mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X, espectroscopía de fotoemisión de electrones inducida por rayos X, y espectroscopía Raman) así como mecánica (en particular ensayo de indentación Vickers, y de desgaste por deslizamiento lubricado).

## 3.1. Materiales

### 3.1.1. Matriz

Se han utilizado diferentes polvos de partida de SiC dependiendo del cerámico que se pretendía fabricar, pero en todos los casos se trata de polvos disponibles comercialmente. En particular, para la fabricación de los materiales de tamaño de grano submicrométrico se han utilizado polvos de SiC tanto del tipo  $\alpha$  (UF-15, H.C. Stark, Alemania) como del  $\beta$  (BF-12, H.C. Stark, Alemania). Estos polvos presentan una superficie específica de 15 y 12 m<sup>2</sup>/g, respectivamente, y tamaño medio de partícula de 0,6 y 0,7  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Para la fabricación de los materiales nanoestructurados se han utilizado polvos nanocristalinos de SiC del tipo  $\beta$  (Nanostructured and Amorphous Materials Inc., Estados Unidos), con una superficie específica y tamaño medio de partícula de 31 m<sup>2</sup>/g y 45-55 nm, respectivamente.

### 3.1.2. Aditivos de sinterización con fase líquida

Al igual que ocurre con el SiC, se han utilizado varios polvos comerciales de óxidos como aditivos de sinterización con fase líquida. En particular, para materiales de matriz submicrométrica de SiC se han investigado dos estrategias de aditivos diferentes, pero relacionadas. Así, se han usado polvos de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fine-Grade, H.C. Stark, Alemania) y de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Condea-Ceralox HPA-0,5, Estado Unidos) que se combinaron en la relación molar 3:5 para formar el YAG durante el proceso de sinterización, o alternativamente se ha usado directamente polvo de YAG (High Purity Chemical, Japón). Estos tres polvos presentan una superficie específica de 11, 2 y 2 m<sup>2</sup>/g, respectivamente, y un tamaño medio de partícula de 0,6, 0,4 y 0,3  $\mu\text{m}$  respectivamente. Para los materiales de matriz nanoestructurada de SiC se ha empleado únicamente polvo nanocristalino de YAG (Nanostructured and Amorphous Materials Inc., Estados Unidos), con una superficie específica de 83 m<sup>2</sup>/g y un tamaño medio de partícula de 40 nm. La justificación de por qué se descartó la combinación 3:5 molar de polvos nanocristalinos de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se presentará en el capítulo de Resultados y Discusión.

### 3.1.3. Refuerzos carbonosos

Se han utilizado varios compuestos carbonosos disponibles comercialmente como posibles fases reforzantes de la microestructura de los cerámicos de SiC. A continuación se describen en cierto detalle las características de todos ellos.

#### - *Nanotubos de carbono (CNTs)*

Se han utilizado siete tipos diferentes de CNTs (Nanostructured and Amorphous Materials Inc., Estados Unidos), cuyas características morfológicas y de funcionalización superficial se indican en la tabla 3.1. En los siete casos se trata de CNTs multicapa sintetizados mediante deposición química de vapor catalítica.

*Tabla 3.1. Principales características de los 7 tipos de CNTs usados.*

Designación	Características de los CNTs			
	Longitud ( $\mu\text{m}$ )	Espesor (nm)	Funcionalización superficial	Superficie específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
fino-CNTs	0,5-2	8-15	OH <sup>-</sup>	> 235
ref- CNTs	0,5-2	10-20	OH <sup>-</sup>	> 200
grueso-CNTs	0,5-2	50-80	OH <sup>-</sup>	> 40
largo-CNTs	10-30	10-20	OH <sup>-</sup>	> 200
nfg-CNTs	0,5-2	10-20	ninguna	> 200
acido-CNTs	0,5-2	10-20	COOH <sup>-</sup>	> 200
g-CNTs	10-30	10-20	grafitizado	> 100

#### - *Nanopartículas de diamante*

Se ha empleado diamante nanocristalino (Nanostructured and Amorphous Materials Inc.; estados Unidos), con una superficie específica de  $265 \text{ m}^2/\text{g}$ , pureza de más del 98% y un tamaño medio de partícula de 6 nm. No obstante, este polvo no está totalmente disperso, y las medidas experimentales de tamaños de aglomerados se presentarán en el capítulo de Resultados y Discusión.

- ***Óxido de grafeno (GO)***

Se han empleado láminas de óxido de grafeno (Nanoinnova Technologies, España), con una longitud y espesor que están en el rango de 1-4 nm y 0,7-1,2 nm, respectivamente, y cuya superficie específica es de 103 m<sup>2</sup>/g. La idea subyacente que se busca es que las nano-láminas de GO se reduzcan de hecho a nano-láminas de grafeno durante el SPS.

- ***Negro de humo***

Se ha empleado negro de humo (Calblack N220, H.C. Stark, Alemania), con una superficie específica de 107 m<sup>2</sup>/g y un tamaño medio de partícula de aproximadamente 32 nm.

### **3.1.4. Dispersantes**

Se han utilizado varios dispersantes añadidos a la misma solución, que se escogieron dependiendo de la fase que se pretendía dispersar. En particular, como dispersante de los óxidos (esto es, de los compuestos YAG, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), del nanodiamante y del negro de humo se escogió un poliacrilato de amonio (abreviado como PAA; Duramax<sup>TM</sup> D-3005, Rohm & Haas, Estados Unidos) que se suministra como una disolución al 35% en peso de materia activa, con un peso molecular de 2400 D. Como dispersante del SiC se escogió un polielectrolito sintético de composición desconocida (abreviado como PKV; Produkt KV5088, Zschimmer-Schwarz, Alemania) que ya ha demostrado su idoneidad para los compuestos no oxídicos.

Para aquellos CNTs que se observó experimentalmente que eran difícilmente dispersables en su condición de partida se utilizó como dispersante un polímero condensado poliéster/poliamina (Hypermer KD-7, Croda, Estados Unidos).

Por último, para provocar el desplazamiento de la curva de potencial zeta de las nanopartículas de YAG hacia valores de pH más básicos, aspecto éste que fue necesario cuando se quiso hetero-coagular el SiC y YAG, se empleó una polietilenimina (abreviado como PEI; Sigma-Aldrich, Estados Unidos) con un peso molecular de 2000 D.



## 3.2. Caracterización de polvos

### 3.2.1. Superficie específica

Las medidas de superficie específica se llevaron a cabo empleando el conocido método BET, desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller<sup>1</sup>. Para ello la muestra se desgasificó previamente mediante alto vacío durante una noche, tras lo cual se registró experimentalmente la curva de adsorción de N<sub>2</sub> de tres puntos a -195 °C, empleando un equipo comercial (MS-13, Monosorb Surface Area, Quantachrome Corporation, Estados Unidos).

### 3.2.2. Distribución de tamaños de partículas

La medida de la distribución de tamaños y del tamaño medio de partícula se realizó utilizando dos equipos diferentes, escogidos en función del rango de tamaño a medir<sup>2</sup>. En particular, en el caso de partículas con tamaños submicrométricos se empleó un analizador de dispersión láser (Mastersizer S, Malvern, Reino Unido) que implementa la técnica de bajo ángulo de dispersión, que permite la medida en el rango dinámico de 0,2 a 700 μm. Este instrumento, que se muestra en la figura 3.1, usa como fuente de energía radiante un láser de Helio y Neón con una longitud de onda de 633 nm, y realiza las medidas en suspensión líquida (que en el presente estudio se prepararon dispersando 1 g/l de polvo en agua hasta alcanzar un grado de obturación adecuado).



*Figura 3.1. Equipo de dispersión láser empleado para la medida del tamaño de partícula en el régimen submicrométrico.*

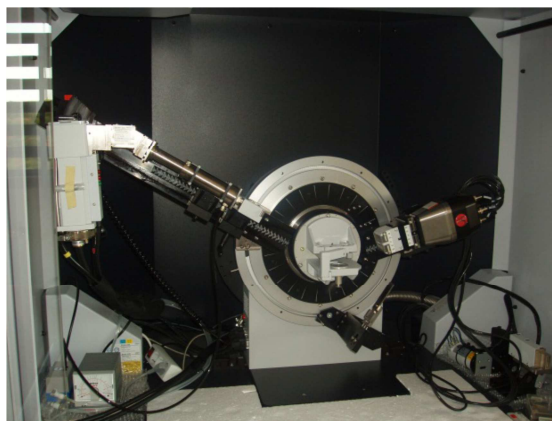
En el caso de las partículas con tamaños nanométricos se utilizó un analizador de dispersión dinámica de luz (NanoZS, Malvern, Reino Unido) que se basa en el movimiento Browniano de las partículas. El equipo, que se muestra en la figura 3.2, usa un láser incidente que también tiene una longitud de onda 633 nm. La suspensión de partículas para las mediciones se preparó en agua destilada al 0,0005% en peso de sólidos.



*Figura 3.2. Equipo de dispersión láser empleado para la medida del tamaño de partícula en el régimen nanométrico y también para las medidas del potencial zeta.*

### 3.2.3. Difractometría de rayos X

La difractometría de rayos X (DRX) se utilizó para la determinación de las fases cristalinas presentes tanto en las mezclas de polvos preparadas como en los materiales fabricados. Los espectros de difracción se registraron empleando un difractómetro de alta resolución (Bruker D8 ADVANCE, Alemania) que dispone como características más destacables de un monocromador primario de Ge monocristalino que permite obtener radiación incidente  $\text{Cu-K}\alpha_1$  ( $\lambda=1.54060 \text{ \AA}$ ), y de un detector lineal ultra-rápido (ver figura 3.3). Para la recogida de los difractogramas se escogió una apertura del detector de  $12^\circ 2\theta$ , y tamaños de rendija primaria y de divergencia de 2 y 0,6 mm, respectivamente, realizando un barrido por pasos en un intervalo angular de  $2\theta$  comprendido entre  $20$  y  $80^\circ$ , con paso de barrido de  $0.016^\circ$  y tiempo de conteo de 3 s por paso. Finalmente, los difractogramas así recogidos se indexaron con la ayuda de la base de datos PDF2, lo que permitió la identificación de las fases cristalinas presentes<sup>2,3</sup>.



*Figura 3.3. Difractómetro de rayos X empleado para la recogida experimental de los difractogramas de rayos X de las mezclas de polvos y de las muestras cerámica masivas.*

### **3.2.4. Microscopía electrónica de transmisión y de barrido**

Las técnicas de microscopía electrónica se emplearon para realizar las observaciones microestructurales tanto en polvos como en materiales masivos, y más en particular para la examinación de los tamaños de grano/partículas y de las distribuciones de fases<sup>2</sup>.

En concreto, la microscopía electrónica de transmisión (MET) se utilizó para la caracterización de los polvos de partida y de las mezclas de polvos preparadas a partir de ellos mediante procesado coloidal acuoso, así como para la examinación de algunos de los materiales masivos donde se efectuaron ensayos de desgaste. Las observaciones se realizaron utilizando un microscopio electrónico de transmisión convencional (Tecnai G<sup>2</sup>-20, FEI Company, Holanda), operando a 200 kV en campo claro (ver figura 3.4). Las muestras se prepararon siguiendo la rutina típica de polvos cerámicos, consistente en dispersar el polvo en alcohol, depósito de unas gotas en la rejilla de MET, y evaporación del alcohol a temperatura ambiente. Para el caso de los materiales masivos se preparó una lámina de espesor lo suficientemente fino para poder utilizar el MET a partir del correspondiente material masivo mediante adelgazamiento iónico, pulido y extracción usando para ello un microscopio dual de electrones e iones focalizados (Quanta 3D FEG, FEI Company, Holanda) que se muestra en la figura 3.5.



*Figura 3.4. MET Tecnai G<sup>2</sup> 20 usado para la caracterización microestructural de los polvos y sus mezclas, así como en materiales masivos*



*Figura 3.5. Microscopio dual de electrones e iones focalizados empleado en la caracterización microestructural de los polvos y materiales masivos, así como para la preparación de probetas para MET.*

Por otra parte, la microscopía electrónica de barrido (MEB) se empleó para la caracterización tanto de polvos como de materiales sinterizados. Las observaciones se llevaron a cabo utilizando microscopios de emisión de campo (Quanta 3D FEG, FEI Company, Holanda; o S-3600 II, Hitachi, Japón) operados en alto vacío en el rango 10-30 kV, con electrones secundarios y retrodispersados (figuras 3.5 y 3.6). En algún

caso se realizaron también análisis químicos de composición mediante la técnica de espectroscopía de energías dispersivas de rayos X (EDRX). En el caso de materiales masivos se realizaron observaciones de MEB tanto en superficies de fractura como en superficies previamente pulidas, y en algún caso también atacadas, según los procedimientos descritos más adelante. No fué necesario aplicar metalización superficial. La medida del tamaño medio de los granos se efectuó mediante un programa de análisis de imagen (AnalySIS, Olympus Soft. Imaging Solutions GmbH, Alemania), utilizando para el cálculo varias micrografías tomadas al alzar en distintas regiones de la muestra y usando no menos de 300 granos diferentes.



*Figura 3.6. MEB de emisión de campo de la marca Hitachi empleado en la caracterización microestructural de los materiales masivos.*

### **3.2.5. Espectroscopía de fotoemisión de electrones por rayos X**

La espectroscopía de fotoemisión de electrones inducida por rayos X (XPS) se utilizó para investigar, de manera cualitativa la composición química de algunos polvos. Los espectros se registraron utilizando un equipo (Thermo Scientific, East Grinstead, Reino Unido) que dispone de una fuente de radiación monocromática  $K\alpha$  de Al a 1486.68 eV, y con irradiación perpendicular a las muestras (figura 3.7). Se escogió el rango y paso de medida dependiendo del elemento químico que se pretendía monitorizar, pero siempre realizando medidas de alta resolución para identificar los diferentes estados de enlace.



*Figura 3.7. Espectrofotómetro fotoelectrónico de rayos X.*

### **3.2.6. Termogravimetría**

Los análisis termogravimétricos se realizaron empleando una termobalanza comercial (SETSYS Evolution-16 SETARAM), operada en atmósfera de aire y que tiene acoplado un espectrómetro de masas para monitorizar la evolución de los posibles gases generados. La temperatura máxima de los ensayos fue de 1000 °C, y la velocidad de calentamiento de 10 °C/min<sup>4</sup>.

### **3.2.7. Espectroscopía Raman**

La espectroscopía Raman se utilizó para evaluar la cristalinidad de los CNTs y fases carbonosas, al menos de manera cualitativa y en términos comparativos, tanto en polvos de partida como en los materiales sinterizados y sometidos a desgaste. Los espectros Raman se registraron utilizando un espectrómetro comercial (Nicolet Almega XR, Thermo Scientific, Reino Unido; ver figura 3.8), midiendo el desplazamiento Raman en el rango de 300-3000 cm<sup>-1</sup>. El análisis comparativo se efectuó a través de las relaciones de intensidades entre los picos D-G y 2D-D.



*Figura 3.8. Equipo para la realización de la microscopía Raman.*

## **3.3. Preparación y caracterización de suspensiones**

### **3.3.1. Preparación de suspensiones**

La preparación de las suspensiones se realizó siguiendo un procedimiento de adición secuencial. En particular, se siguió la siguiente rutina de preparación. En primer lugar, se prepara el medio de dispersión al pH escogido, añadiendo una solución acuosa de hidrox-tetrametilamonio al 25% en peso (HTMA, Aldrich-Chemie, Alemania) si se desea elevar el pH natural del líquido, y se agita mecánicamente con hélices mientras se mantiene tapado el recipiente para evitar posibles evaporaciones de algún componente. Seguidamente, se añaden las diferentes fases y sus dispersantes siguiendo un orden de menor a mayor concentración, es decir, procediendo a añadir primero la fase más minoritaria y terminando con la más mayoritaria. Además, en cada uno de estos pasos se añade primero la cantidad necesaria del dispersante líquido y sólo después de varios minutos de homogeneización es cuando se incorpora el polvo de la correspondiente fase, para a continuación proceder a sonicar. Tras unos minutos de estabilización se repite este proceso entero con la siguiente fase y su dispersante. Una vez que se han añadido todos los componentes de la suspensión, ésta se sónica durante diferentes tiempos a fin de evaluar la posible influencia del tiempo de sonicación en las propiedades reológicas.

### 3.3.2. Potencial zeta ( $\zeta$ )

El potencial de las suspensiones individuales diluidas de todos los polvos se midió utilizando un equipo comercial (Zetasizer Nano ZS, Malvern, Reino Unido), que implementa la técnica de electroforesis combinada con velocimetría de efecto Doppler (ver figura 3.2) <sup>2</sup>.

Para poder medir la curva de potencial zeta frente al pH se prepararon suspensiones diluidas con una concentración de 0,1 g/l, usando KCl como electrolito inerte en solución acuosa de  $10^{-2}$  M como medio de suspensión a fin de mantener la fuerza iónica. Estas suspensiones diluidas se mantuvieron bajo agitación mecánica durante 20 minutos, tras lo que se aplicó 1 minuto de sonicación para mejorar la dispersión. Seguidamente se diluyó esta hasta alcanzar una concentración adecuada para las medidas de potencial zeta (aproximadamente 0,001% en peso de polvo), y la suspensión diluida se dejó en agitación durante otros 20 minutos. De la suspensión resultante se tomaron diferentes alícuotas que se ajustaron a diferentes valores de pH, aplicando nuevamente 1 minuto de sonicación y midiendo de nuevo el pH para comprobar que no había variado. Una vez confirmada la estabilidad del pH se procedió a la medida del potencial zeta.

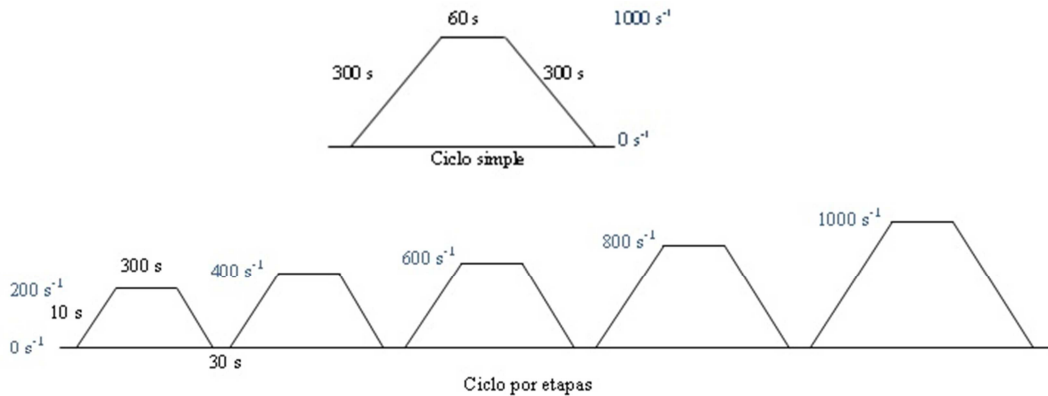
### 3.3.3. Reología

Se han realizado medidas muy sistemáticas de curvas de flujo, en modo velocidad controlada, para las suspensiones concentradas preparadas bajo diferentes condiciones experimentales, con el fin de extraer parámetros reológicos de interés.

Para ello se implementaron dos tipos de ciclos de flujo diferentes, uno de los cuales ha sido muy ampliamente utilizado y el otro sólo en casos muy concretos. El primero de ellos es un ciclo simple que consiste en el aumento de velocidad de cizalla de 0 a  $1000 \text{ s}^{-1}$  en 300 s, seguido de una etapa a velocidad de cizalla constante de  $1000 \text{ s}^{-1}$  durante 60 s, y por último una reducción de velocidad desde  $1000 \text{ s}^{-1}$  a  $0 \text{ s}^{-1}$  en 300 s. El otro es un ciclo mucho más complejo por etapas que consta de una subida a  $10 \text{ s}^{-1}$  hasta el gradiente de velocidad deseado, un mantenimiento de 300 s, y un descenso a  $10 \text{ s}^{-1}$ , con una parada de 30 s. Esta secuencia, se realiza en cinco veces



consecutivas, cada una ellas con una velocidad de cizalla creciente de  $200 \text{ s}^{-1}$ . En la figura 3.9 se muestran gráficamente los dos ciclos para facilitar su diferenciación.



**Figura 3.9.** Ciclos empleados en las medidas de curvas de flujo en modo de velocidad controlada.

En todos los casos las curvas de flujo se registraron empleando un reómetro comercial (RS50, Thermo Haake, Alemania) que dispone de los correspondientes programas informáticos de medida y análisis. Además, la configuración de medida escogida es la de doble cono-placa de 60 mm de diámetro y un ángulo de  $2^\circ$  (DC60/2°), tal y como se ilustra en la figura 3.10.



**Figura 3.10.** Reómetro y sensor DC60/2° empleado en las medidas reológicas.

### 3.3.4. Densidad en verde

En esta Tesis Doctoral se han preparado piezas en verde mediante colado (moldeo fluido) de algunas de las suspensiones concentradas, utilizando para ello moldes cilíndricos de plástico colocados sobre soportes porosos de escayola. Posteriormente se han dejado secar las piezas resultantes durante 24-48 horas a temperatura ambiente, midiendo a continuación la densidad del verde mediante el método de Arquímedes utilizando Hg líquido como medio de inmersión.

### 3.3.5. Liofilización

Las suspensiones que demostraron tener las características reológicas más óptimas se sometieron a un proceso de secado controlado mediante liofilización, con el fin de obtener las mezclas uniformes de polvos para su procesado posterior. Se escogió este proceso de secado para preservar así la estructura de las suspensiones conseguida durante el procesado coloidal acuoso<sup>3,5</sup>.

El procedimiento seguido es el siguiente. En primer lugar se congelaron las suspensiones acuosas utilizando un matraz de balón conectado a un rotavapor (RV10 basic, IKA, Alemania) que dispone de un baño con nitrógeno líquido. Una vez congelada la suspensión se liofilizó a -50 °C bajo 0,3 mPa de presión durante 24 horas, utilizando el liofilizador comercial mostrado en la figura 3.11 (CRYODOS-50, Telstar, España).



*Figura 3.11. Liofilizador modelo CRYODOS- 50*

## 3.4. Sinterización de materiales

La siguiente etapa del procesado fue la obtención de materiales masivos. Para llevarla a cabo se utilizó en la mayoría de los casos la técnica de sinterización asistida por descarga eléctrica pulsada (spark-plasma sintering (SPS)), y en algunos casos sinterización sin presión (pressureless sintering) y sinterización flash (flash sintering). A continuación se van a describir más detalladamente los pasos de procesado seguidos y condiciones usadas en cada una de estas tres técnicas.

### 3.4.1. Sinterización sin presión

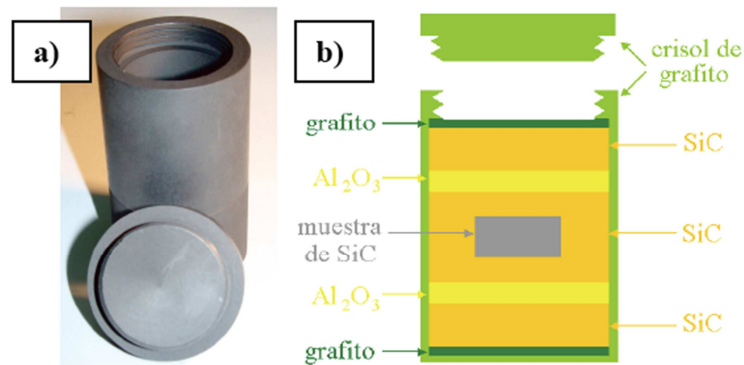
En primer lugar las piezas obtenidas por colaje se introdujeron en moldes de polietileno que posteriormente se cerraron herméticamente usando una selladora de calor. A continuación se compactaron utilizando una prensa isostática (CP360, AIP, Columbus, OH, Estados Unidos) a una presión de bien 150 MPa o bien 350 MPa (ver figura 3.12).



*Figura 3.12. Prensa isostática utilizada para la compactación de los polvos.*

La etapa final del procesado es la sinterización de la muestra verde, que se ha llevado a cabo mediante los siguientes pasos:

- La muestra en verde se introdujo en un crisol de grafito que tiene un cierre de rosca, junto la cantidad total de polvos empaquetadores de SiC (600 grit, Crystolon, Norton, Estados Unidos) y de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (15  $\mu\text{m}$ , Buehler, Lake Bluff, Estados Unidos) que llena completamente el crisol. El 90% en peso del polvo empaquetador utilizado fue de SiC y el 10% restante de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esta elección se debe a que ya se ha demostrado que esta composición minimiza la pérdida de aditivo durante la sinterización<sup>6,7</sup>. La disposición de los polvos empaquetadores y de la muestra verde en el interior del crisol se ilustra en la figura 3.13.



**Figura 3.13.** (a) Crisol cilíndrico de grafito con su cierre de rosca y, (b) disposición escogida de los polvos empaquetadores (de SiC y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y de la muestra verde en el interior del crisol de grafito.

- El crisol se colocó en el interior de un horno de grafito de alta temperatura (1000-3560-FP20, Thermal Technology Corp., Estados Unidos; figura 3.14). Antes de comenzar el tratamiento térmico fue necesario hacer un vacío previo y purgar varias veces la cámara del horno con argón ultrapuro (que es el gas que se empleará en la sinterización). La sinterización se realizó con flujo continuo de dicho gas y el ciclo de sinterización empleado ha sido una subida a  $10^\circ\text{C}$  por minuto hasta  $1950^\circ\text{C}$ , con un mantenimiento de 1 hora a dicha temperatura y una bajada hasta temperatura ambiente a  $20^\circ\text{C}$  por minuto. Este protocolo de sinterización ha sido empleado ya en estudios anteriores por otros autores<sup>8</sup>.

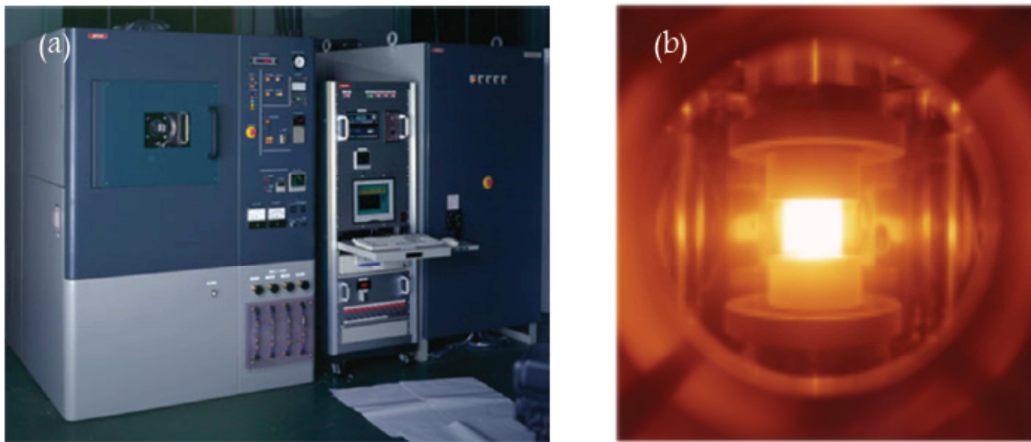


**Figura 3.14.** *Horno de grafito de alta temperatura y atmósfera controlada utilizado para las sinterizaciones sin presión.*

### 3.4.2. Sinterización por descarga eléctrica pulsada

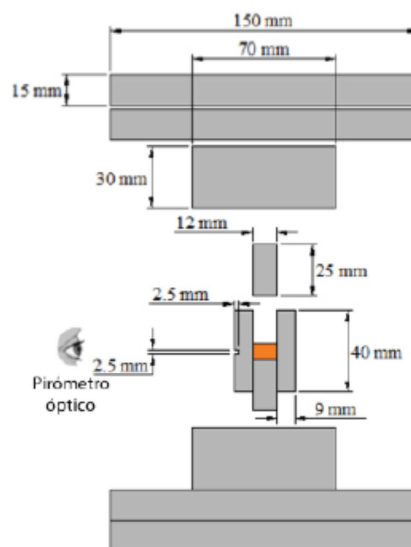
La densificación de gran parte de los materiales de la presente Tesis Doctoral se llevó a cabo mediante la técnica de SPS, utilizando para ello un equipo comercial (Dr. Sinter SPS-2050, Sumitomo Coal Mining Co., Japón; ver figura 3.15). Se siguieron los siguientes pasos:

- *Colocación de los polvos en el interior de la matriz de grafito:* En primer lugar, se colocó una capa de papel de grafito de 0.2 mm de espesor en el interior de la matriz de grafito de alta resistencia para facilitar así la posterior extracción de la muestra y se ubicaron en su interior las mezclas de polvos. Además, para minimizar la pérdida de calor la matriz se protegió con una camisa de lana de grafito de 1 cm de espesor. A dicha camisa de grafito se le mecanizó una ventana de aproximadamente  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  que permitió la medición de la temperatura directamente en la matriz a través del pirómetro óptico. El diámetro interior de la matriz fue de 8 mm, el exterior de 30 mm y la altura de 40 mm. Los pistones, también de grafito de alta resistencia al igual que la matriz, tuvieron una longitud de 25 mm y un diámetro de 8 mm.



**Figura 3.15.** (a) Equipo de SPS utilizado en la fabricación de las muestras cerámicas y (b) detalle del interior de la cámara durante la sinterización.

- *Colocación de la matriz y los pistones de grafito en el interior de la cámara de vacío:* La matriz y los pistones de grafito se colocaron entre un total de seis separadores de grafito. La matriz, los pistones y los separadores se dispusieron tal y como se muestra en la figura 3.16. Esta configuración permite el alineamiento simétrico correcto del agujero mecanizado en la matriz con la ventana del pirómetro óptico para realizar una medida apropiada de la temperatura.

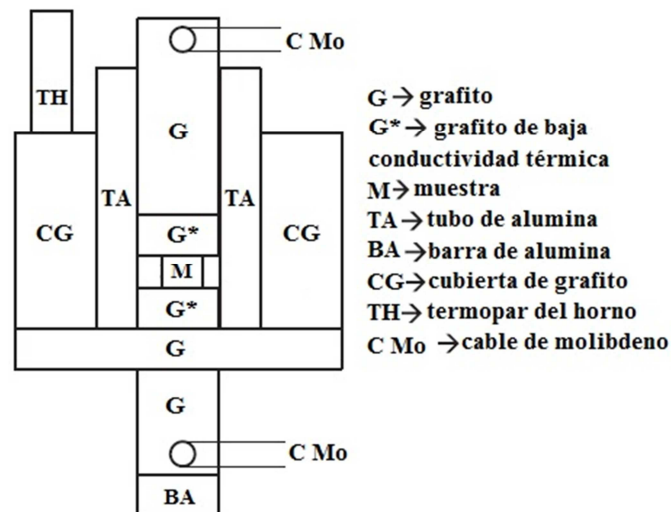


**Figura 3.16.** Representación esquemática de la colocación de cada uno de los elementos en la cámara del equipo, y dimensiones de los mismos.

- *Sinterización:* En primer lugar se calentó hasta 600 °C en 3 minutos con control manual de la rampa de calentamiento ya que el pirómetro del que dispone el horno sólo actúa a temperaturas superiores a 600 °C. A partir de esta temperatura ya se emplearon rampas de calentamiento de 100 °C/min hasta llegar a la temperatura de sinterización deseada; se escogieron temperaturas de sinterización máximas comprendidas entre 1600 y 1800°C, y el tiempo de sinterización fue de 5 minutos que es cuando se observó la estabilización de los pistones de grafito. En todos los casos se utilizó una presión de 75 MPa, aplicada desde el inicio de la sinterización y alcanzada en 2 minutos.

### 3.4.3. Sinterización flash

Se ha realizado un estudio preliminar de sinterización flash en cerámicos de SiC con YAG, utilizando el equipo experimental de diseño propio cuyo esquema se muestra en la figura 3.17 y que se detalla a continuación. Como puede observarse



*Figura 3.17. Esquema del horno utilizado para la sinterización flash.*

el horno dispone de una fuente de calentamiento por inducción en una matriz de grafito. La muestra fue situada dentro de la cavidad de la matriz cilíndrica de grafito, emparedada entre dos electrodos de grafito. El electrodo superior está aislado

mediante un tubo concéntrico de alúmina, el inferior mediante una pastilla también de alúmina, y el contacto eléctrico con la muestra se mantiene por el peso muerto del electrodo superior que equivale a una presión de compresión de unos 0,1 MPa (que es claramente, mucho menor que las que se usan en los métodos de sinterización asistidos por presión). El conjunto descrito está situado a su vez en el interior de un tubo de grafito aislado con fibra de alúmina para evitar pérdidas de calor, en el que se mantiene una atmósfera de Ar ultrapuro. Las conexiones eléctricas se realizan mediante cables de Mo, y la temperatura dentro del horno (que no del compacto al ocurrir su sinterización flash) se controla gracias a un termopar<sup>9</sup>.

Se utilizó una fuente de potencia comercial (EA Elektro-Automatik, Viersen, Alemania) para aplicar un determinado voltaje hasta una corriente límite (máximo de 360 V y 15 A). Los experimentos se llevaron a cabo con una corriente de 13 A, porque a 10 A se comprobó experimentalmente que los grados de densificación eran muy bajos. La temperatura se fijó a 900°C, y el tiempo de mantenimiento a 50 s. Se ensayaron otras condiciones de sinterización flash, pero se descartaron por problemas de densificación o de ruptura de los compactos.

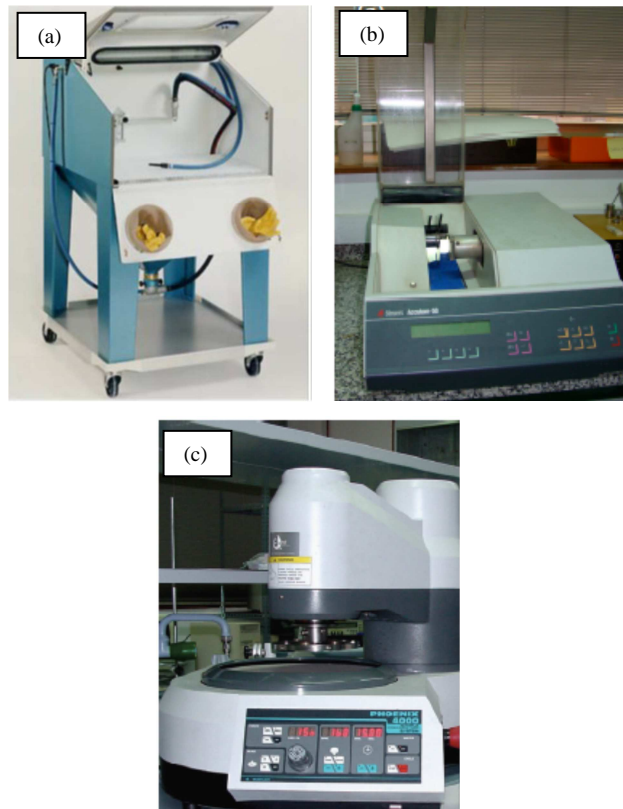
### 3.5. Preparación de muestras

Las muestras sinterizadas, con independencia del método de sinterización, se cortaron para mecanizar probetas que se emplearán en los estudios de caracterización microestructural y mecánica, tal y como se indica a continuación:

- *Limpieza de las muestras:* En primer lugar se eliminó la capa de grafito de las muestras con una granalladora comercial (Iepconorm SR 200 B, Iepco, Suiza; figura 3.18 (a)) donde se empleó un agente de granallado con tamaño de partícula de 50-250  $\mu\text{m}$ , tras lo cual se limpió la muestra con etanol dentro de un baño de ultrasonidos.
- *Corte y pulido de las probetas:* Se mecanizaron varias probetas mediante cortes transversales (Accutom-50, Struers, Dinamarca; figura 3.18 (b)). Las superficies de esas probetas se pulieron hasta una terminación final de 1  $\mu\text{m}$ , empleando para ello paños de pulido y suspensiones de diamante de 9  $\mu\text{m}$



durante 20 minutos, 6  $\mu\text{m}$  durante 25 minutos, 3  $\mu\text{m}$  durante 30 minutos y 1  $\mu\text{m}$  durante 35 minutos (Buehler, Estados Unidos; figura 3.18 (c)).



**Figura 3.18.** Equipo utilizado para el (a) granillado, (b) corte y (c) pulido de las piezas.

- *Desbaste y corte:* Las probetas de cada material se desbastaron por la cara no pulida hasta un espesor de unos 2 mm, y posteriormente se cortó perpendicularmente para obtener probetas más pequeñas, de dimensiones aproximadas de 3 mm x 4 mm, que se usaron para la realización de los ensayos de desgaste.

### 3.6. Caracterización microestructural de los materiales

Las observaciones microestructurales se efectuaron mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (Quanta 3D FEG, FEI Company, Holanda; o Hitachi, Ibarakiken, Japón), tal y como se ha descrito ya en la sección 3.2.

Para la examinación de las superficies pulidas fue necesario el revelado previo de las microestructuras para lo que se marcaron las muestras con un plasma de  $\text{CF}_4+4\%\text{O}_2$  (EMITECH K1050X, Reino Unido; figura 3.19).



*Figura 3.19. Marcador de plasma utilizado para revelar la microestructura.*

## 3.7. Caracterización mecánica de los materiales

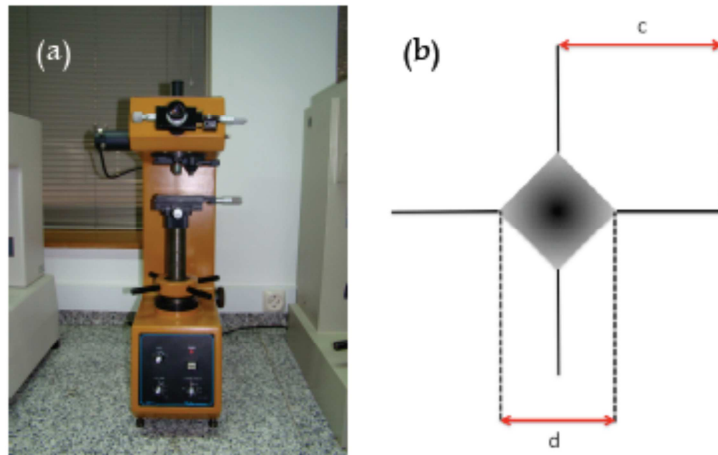
Al objeto de evaluar propiedades mecánicas de los materiales sinterizados se realizaron ensayos de indentación Vickers y ensayos de desgaste por deslizamiento lubricado en la geometría de bola sobre tres discos. Se describen a continuación.

### 3.7.1. Ensayos de indentación Vickers

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

- *Indentación:* Los ensayos se llevaron a cabo en condiciones ambientales usando un durómetro comercial (MV-1, Matsuzawa, Japón; figura 3.20 (a)) equipado con una punta piramidal de diamante Vickers. Se efectuaron 5 indentaciones en cada material a carga máxima de 98 N ( $P_V$ ), velocidad de aplicación de carga de 40  $\mu\text{m/s}$ , y tiempo de mantenimiento de carga máxima de 20 s.
- *Medida del tamaño de la impronta y de las fisuras radiales:* Posteriormente se midieron las diagonales de las huellas residuales ( $d$ ) y las longitudes de las fisuras radiales ( $c$ ), tal y como se muestra en la figura 3.20 (b). Para efectuar estas medidas se capturaron las imágenes de las improntas mediante

microscopía óptica (Epiphot 300, Nikon, Japón, figura 3.21) y se hizo uso de un software de análisis de imágenes (Image Pro Plus, Media Cybernetics, Estados Unidos).



**Figura 3.20.** (a) Durómetro empleado en los ensayos de indentación Vickers, y (b) geometría superficial de la impronta residual en los ensayos Vickers.



**Figura 3.21.** Microscopio óptico utilizado para capturar las imágenes de las improntas residuales en los ensayos de indentación Vickers y de desgaste por deslizamiento lubricado.

- *Evaluación de dureza y tenacidad:* La dureza y la tenacidad se determinaron mediante las ecuaciones 3.1 y 3.2<sup>10,11</sup>, respectivamente:

$$H_V = \frac{2P_V}{d^2} \quad [\text{Ec. 3.1.}]$$

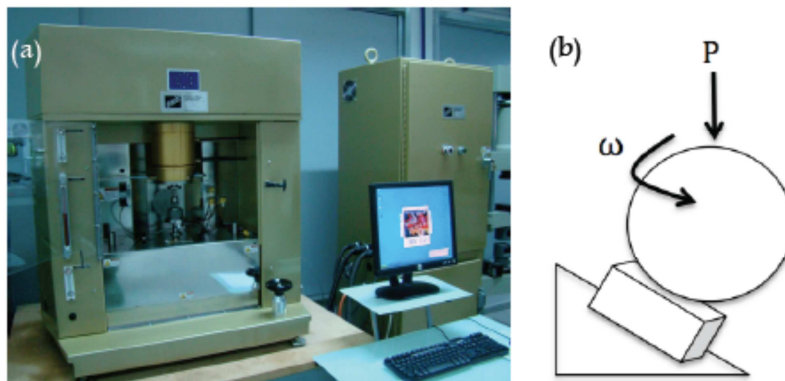
$$K_{IC} = 0.016 \left( \frac{E}{H_V} \right)^{1/2} \frac{P_V}{c^{3/2}} \quad [\text{Ec. 3.2.}]$$

donde  $E$  es el módulo elástico del material, que se calculó mediante la regla de las mezclas teniendo en cuenta la composición de fases de cada material<sup>11,12</sup>.

### 3.7.2. Ensayos de desgaste por deslizamiento lubricado

Los ensayos de desgaste por deslizamiento lubricado se llevaron a cabo de la forma que se indica a continuación.

- *Realización de los ensayos de desgaste:* Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente con un tribómetro multiprobeta (Faville-Le Vally Corp., Estados Unidos; figura 3.22(a)) configurado en la geometría de bola sobre tres discos. Esta geometría consiste en el contacto entre una bola de un material cerámico duro con tres discos planos en coordinación tetraédrica con ella. Durante el ensayo la bola gira sobre su eje de rotación y el contacto con los tres discos hace que éstos se desgasten (figura 3.22 (b)). En particular, se emplearon bolas comerciales de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (NBD 200, Cerbec, Estados Unidos) con un radio de 6.35 mm, aplicando cargas de 100 y 150 N, con velocidades de rotación de 25 y 100 rpm (correspondientes a velocidades de deslizamiento de aproximadamente 0.01 y 0.04 m/s, respectivamente), y durante un tiempo máximo total de 500 a 1000 minutos. Los ensayos se realizaron bajo condiciones de lubricación total, con las probetas completamente sumergidas en aceite de parafina o gasoil comercial.



**Figura 3.22.** (a) Tribómetro empleado en los ensayos de desgaste lubricado, y (b) geometría del contacto bola-sobre-tres discos.

- *Determinación del diámetro de la huella de desgaste*: Los ensayos de desgaste se interrumpieron a intervalos de tiempo especificados para poder determinar el diámetro medio de las huellas de desgaste a partir de micrografías ópticas (Epiphot 300, Nikon, Japón) empleando un programa de análisis de imágenes (AnalySIS, Olympus Soft. Imaging Solutions GmbH, Alemania). En concreto, se midieron dos diámetros por muestra, de modo que cada punto en las gráficas de desgaste es el promedio de seis medidas diferentes. Se evaluó así el tamaño de zona desgastada en función del tiempo de deslizamiento.
- *Análisis del daño*: Al final de los ensayos tribológicos se observaron las superficies desgastadas mediante microscopía electrónica de barrido (Quanta 3D FEG, FEI Company, Holanda), con el fin de analizar el daño inducido a nivel microestructural. También se registraron espectros Raman (Nicolet Almega XR, Thermo Scientific, Reino Unido) en diferentes posiciones tanto dentro como fuera de las huellas de desgaste, a fin de comprobar posibles cambios en las fases carbonáceas.

### 3.8. Referencias

- 1 S Brunauer, P H Emmett, E Teller. "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers". *Journal of the American Chemical Society*. 1938; **60**: 309-319.
- 2 JA Lewis. "Colloidal Processing of Ceramics". *Journal of the American Ceramic Society*. 2000; **83**(10): 2341-2359.
- 3 C Tallón. "Síntesis de Nanopolvos y Procesamiento de Nanomateriales por Liofilización". Tesis Doctoral. UAM, Madrid, 2008.
- 4 F Gonzalez. "Técnicas termoanalíticas (TG, ATD, DSC) y su aplicación al estudio de sólidos". Curso de especialización de postgrado, INCAR-CSIC, 2003.
- 5 C Tallon, M Yates, R Moreno, MI Nieto. "Porosity of freeze-dried  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders". *Ceramics International*. 2007; **33**: 1165-1169.

- 6 AL Ortiz. "Control Microestructural de Cerámicos Avanzados SiC Sinterizados con Fase Líquida  $Y_2O_3-Al_2O_3$ ". Tesis Doctoral. Departamento de Física, Universidad de Extremadura, 2002.
- 7 NP Padture. "In Situ Toughened Silicon Carbide". *Journal of the American Ceramic Society*. 1994; **77**(2): 519-523.
- 8 O Borrero-López, AL Ortiz, F Guiberteau. "Sliding-Wear-Resistant Liquid-Phase-Sintered SiC Processed Using  $\alpha$ -SiC Starting Powders". *Journal of the American Ceramic Society*. 2007; **90**(2): 541-545.
- 9 E Zapata-Solvas, S Bonilla, PR Wilshaw, RI Todd. "Preliminary investigation of flash sintering of SiC". *Journal of European Ceramic Society*. 2013; **33**: 2811-2816.
- 10 GR Anstis, P Chantikul, BR Lawn, DB Marshall. "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements". *Journal of the American Ceramic Society*. 1981; **64**(9): 533-538.
- 11 DJ Green. "An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics". Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido, 1998.
- 12 G de With, JED Parren. "Translucent  $Y_3Al_5O_{12}$  Ceramics: Mechanical Properties". *Solid State Ionics*. 1985; **16**: 97-104.

## Capítulo 4. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan, analizan y discuten los resultados experimentales obtenidos en la presente Tesis Doctoral. Como se ha mencionado anteriormente, son varios los objetivos que se han planteado en este trabajo. Uno de ellos es obtener mezclas homogéneas multicomponentes basadas en SiC con aditivos formadores de fase líquida de YAG, con o sin refuerzos carbonáceos, mediante procesado coloidal acuoso. Otro objetivo es la densificación de esas mezclas de polvos mediante técnicas de sinterización no convencionales. Y el último objetivo es la caracterización tribológica de una selección de los materiales así obtenidos. Para alcanzar las metas planteadas en la Tesis Doctoral se ha implementado una sucesión de varios estudios donde se han investigado esencialmente los siguientes aspectos:

- El procesado coloidal acuoso de partículas submicrométricas de SiC con varias fuentes de YAG como aditivo de sinterización con fase líquida.
- El procesado coloidal acuoso de mezclas de partículas submicrométricas de SiC más YAG con nanopartículas de diamante como refuerzo.
- La resistencia al desgaste lubricado de cerámicos submicrométricos de SiC sinterizados con fase líquida de YAG y con nano-dispersoides de grafito.
- El procesado coloidal acuoso de SiC y YAG nanoestructurados sin y con diferentes tipos de CNTs como refuerzo.
- La densificación mediante SPS asistida por fase líquida de SiC nanoestructurado, y especialmente de un amplio conjunto de nanocompuestos de SiC/CNTs.
- La resistencia al desgaste lubricado de nanocompuestos de SiC sin y con refuerzo de CNTs.
- El procesado coloidal acuoso de nanomateriales de SiC y YAG con diferentes fases carbonáceas como refuerzo.
- El efecto de las características de las mezclas de polvos sobre la sinterización flash de compactos de SiC con YAG preparados coloidalmente.

## 4.1. Procesado coloidal acuoso de SiC con $Y_3Al_5O_{12}$ como aditivo

### 4.1.1. Justificación

La combinación sinérgica de las excelentes propiedades físico-químicas del carburo de silicio (SiC), junto con un procesado sin presión que permita la fabricación de piezas con formas complejas de manera económica y sencillo, hace que el SiC sinterizado con fase líquida (LPS) sea un material cerámico ingenieril muy atractivo para una amplia variedad de aplicaciones tanto estructurales como funcionales.

Los aditivos utilizados habitualmente en la sinterización del SiC con fase líquida de cara a mejorar su ya de por sí difícil densificación sin presión, son combinaciones de partículas de óxidos de aluminio ( $Al_2O_3$ ) con algunos óxidos de tierras raras<sup>1,2</sup>, normalmente óxido de itrio ( $Y_2O_3$ ). Estos aditivos por lo general se suelen introducir en la forma de una simple co-dispersión muy diluida con el polvo de SiC, en un medio líquido no acuoso (es decir, algún tipo de alcohol). Lamentablemente, las mezclas de polvos preparadas mediante este procedimiento son demasiado diluidas para poder utilizarlas directamente para el moldeo de piezas mediante técnicas de conformado húmedo, y por tanto estas suspensiones hay que primero secarlas y tamizarlas, de modo que la mezcla de polvo resultante se pueda compactar formando piezas verdes para su posterior sinterización sin presión. En consecuencia, este método de procesado, aunque es muy útil, presenta dos claros inconvenientes. En primer lugar, no permite explotar, como sí que hacen las técnicas de conformado en húmedo, todos los beneficios de la sinterización sin presión para la producción comercial en masa de piezas cerámicas con geometrías complejas. Y en segundo lugar, desde el punto de vista de los aspectos de seguridad y medioambientales no parece que lo más adecuado sea la utilización de técnicas que requieran la manipulación de dispersiones no acuosas y en las que se liberan a la atmósfera cantidades apreciables de alcoholes evaporados.

En la actualidad un reto importante de procesado todavía existente es conseguir mezclas bien dispersas de diferentes polvos cerámicos en suspensiones



acuosas concentradas que puedan después utilizarse para el conformado de piezas. No causa entonces ninguna sorpresa que el campo de la reología de suspensiones cerámicas esté atrayendo una creciente atención dentro de la comunidad ceramista, y lógicamente el SiC (que es el material objeto de esta Tesis Doctoral) no es una excepción<sup>3-5</sup>. Sin embargo, la mayoría de los estudios reológicos en este último cerámico se han realizado sobre el SiC solo (es decir, sin aditivos)<sup>5-8</sup>, y se han centrado en investigar aspectos tales como por ejemplo los efectos del tamaño de partícula, tipo y concentración del dispersante, pH, modificaciones o tratamientos superficiales, carga de sólido y temperatura. Sorprendentemente, el número de investigaciones dedicadas al estudio reológico de mezclas de SiC con aditivos óxidos, que son las empleadas convencionalmente para la sinterización con fase líquida, son ciertamente mucho más escasas<sup>9,10</sup>, a pesar de que la presencia de aditivos es un aspecto esencial para la densificación del SiC sin presión. Además, desde un punto de vista científico y técnico más fundamental, la co-dispersión de SiC y de partículas de óxidos en suspensiones acuosas concentradas representa un reto de procesado mucho más difícil que la simple dispersión de partículas de SiC. La justificación es muy evidente, y basta considerar que esos dos tipos de partículas tienen normalmente diferente signo de carga superficial de modo que las atracciones electrostáticas tienden a inducir su hetero-agregación. La implicación que emana de estas consideraciones es que es necesario por lo tanto potenciar el estudio del comportamiento reológico de suspensiones concentradas multicomponentes de SiC que puedan usarse para la obtención de materiales cerámicos de gran uniformidad microestructural.

Con estas premisas en mente el objetivo de esta parte del estudio es analizar el comportamiento reológico de suspensiones concentradas de partículas de SiC submicrométricas, tanto solas como junto con partículas también submicrométricas de dos sistemas diferentes de aditivos óxidos. En ambos casos estos aditivos se han escogido de manera que formen la típica fase líquida de granate de itrio y aluminio (es decir, el  $Y_3Al_5O_{12}$ , que suele abreviarse como YAG) durante la sinterización. En particular, uno de estos sistemas es la característica combinación de  $Y_2O_3$  y  $Al_2O_3$  en relación molar 3:5 que ya se viene utilizando de manera muy extendida, y el otro es

partículas de YAG directamente. Para este estudio comparativo se ha elegido una concentración fija de aditivo óxido del 7,3% en volumen, porque esta proporción es suficiente para la completa densificación del material bajo condiciones normales de sinterización sin presión (es decir; temperatura y tiempo)<sup>11</sup>, y es un hecho bien conocido que en general las propiedades mecánicas a temperatura ambiente y a alta temperatura del SiC sinterizado con fase líquida tienden a degradarse conforme aumenta el contenido de aditivo de sinterización<sup>12,13</sup>. Finalmente, es conveniente mencionar de manera explícita que esta parte del estudio se enfoca exclusivamente a aspectos reológicos, y además que la investigación de aspectos de sinterización (y la correspondiente caracterización microestructural y evaluación de propiedades mecánicas), se va a limitar a las suspensiones de SiC con YAG porque la sinterización con fase líquida de las mezclas de polvos de SiC con  $Al_2O_3$  e  $Y_2O_3$  como aditivos no es algo novedoso dado que ya se ha investigado ampliamente con anterioridad<sup>14-16</sup>.

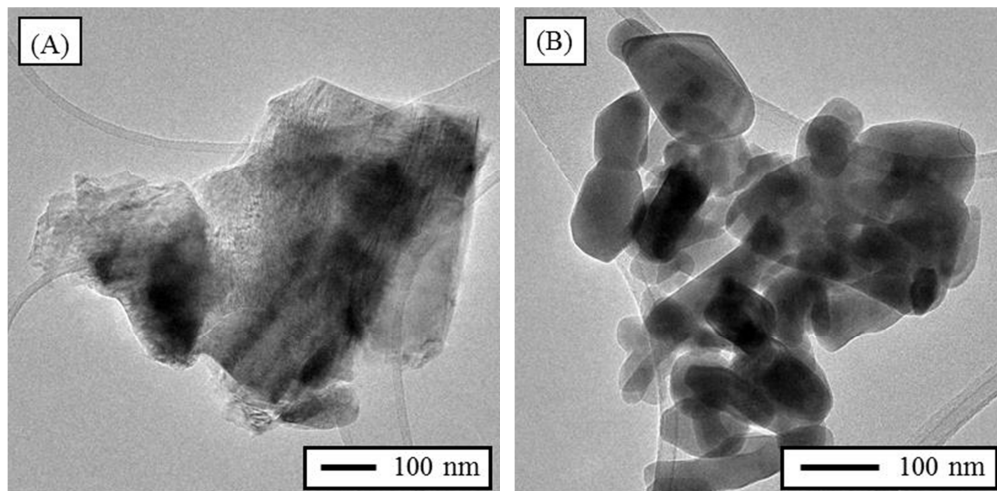
#### 4.1.2. Metodología experimental específica

Los materiales utilizados para este estudio son los siguientes. Como matriz se ha escogido  $\alpha$ -SiC, y como aditivo de sinterización bien el YAG y o la mezcla de  $Al_2O_3$  e  $Y_2O_3$ . En los cuatro casos se trata de polvos comerciales con tamaños de partícula submicrométricos. En primer lugar se realizará la caracterización de los materiales de partida, seguida de la evaluación de la estabilidad coloidal en suspensiones diluidas con respecto al pH y al contenido de dispersante (utilizando PAA para los óxidos y PKV para el SiC), tal y como se ha descrito con más detalle en el Capítulo 3 de esta Tesis Doctoral. Seguidamente se estudiará el comportamiento reológico a temperatura ambiente de las suspensiones concentradas, que en el caso de las multicomponentes tendrá un 7,3 % en volumen de aditivo de sinterización. Por lo demás, se usarán contenidos en sólidos totales del 40 y el 45% en volumen, y se evaluará el posible efecto del tiempo de aplicación de ultrasonidos. En cualquier caso, las suspensiones se prepararon siguiendo el protocolo de adición secuencial y las medidas reológicas se realizaron implementando en el reómetro un ciclo simple. Estos dos aspectos se han explicado detalladamente en el capítulo 3, y por lo tanto no

se repetirán aquí. Finalmente, algunas de las suspensiones reológicas óptimas se colaron para obtener discos que posteriormente se sinterizaron sin presión, y los cerámicos resultantes se caracterizaron microestructural y mecánicamente.

#### 4.1.3. Observaciones experimentales y análisis

En primer paso lógico consiste en llevar a cabo observaciones de la morfología de las partículas de los polvos de partida, mediante MET. La figura 4.1 muestra micrografías de MET representativas de los diferentes polvos cerámicos, y que en primera instancia sirven para confirmar los tamaños de partícula indicados en el Capítulo 3. Además de esto, en la figura 4.1 también se pueden observar dos aspectos de interés. En primer lugar, resulta evidente que las partículas de SiC exhiben caras con aristas más pronunciadas que las partículas de los óxidos, que son ciertamente mucho más redondeadas. Y en segundo lugar, puede verse que el polvo de  $Y_2O_3$  está más aglomerado que el de SiC,  $Al_2O_3$  y YAG. De hecho, el tamaño de partícula medido mediante dispersión laser para el  $Y_2O_3$  ( $0,6 \mu m$ ) concuerda de manera razonable con el tamaño de los aglomerados que se observa mediante MET, en lugar de con el tamaño de sus partículas primarias, mientras que por el contrario en el caso de los polvos de SiC,  $Al_2O_3$  y YAG el tamaño medido cuantitativamente sí que corresponde al tamaño de las partículas primarias dispersas observadas por MET.



**Figura 4.1.** Micrografías de MET representativas de las partículas de (A) SiC, (B)  $Y_2O_3$ , (C)  $Al_2O_3$  y (D) YAG en los materiales de partida disponibles comercialmente.

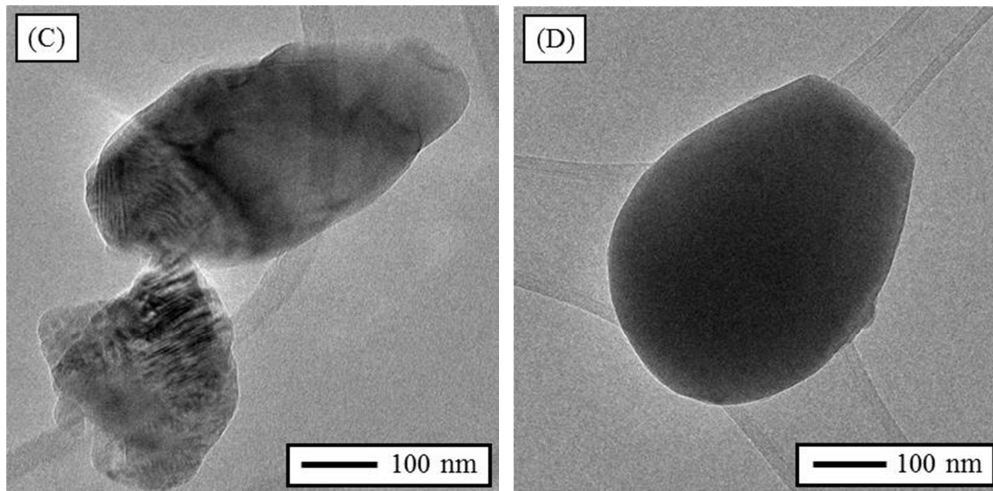
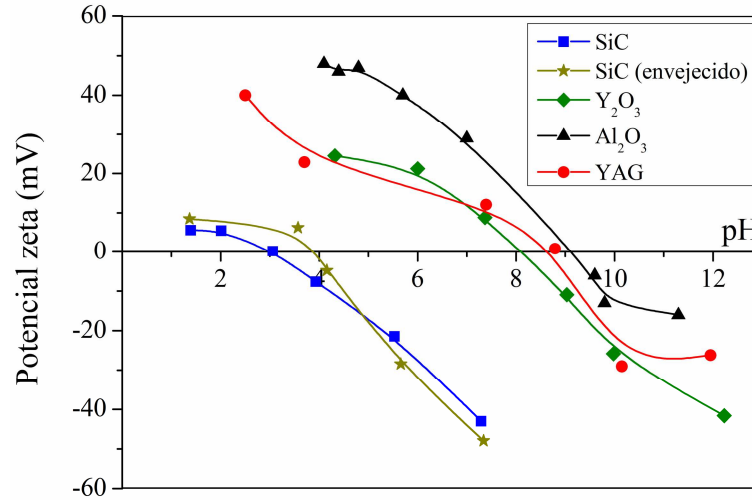


Figura 4.1. Continuación.

- **Procesado coloidal**

La figura 4.2 muestra la variación del potencial zeta como función del pH para las suspensiones individuales diluidas de los cuatro polvos cerámicos utilizados en este estudio, es decir, del SiC,  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  y YAG. Como puede observarse en la figura, el punto isoeléctrico (PIE) del SiC tiene lugar a pH de  $\sim 3,1$ , de donde se infiere que las partículas de SiC deben de estar pasivadas superficialmente porque se comportan como si fuesen partículas de sílice ( $SiO_2$ )<sup>17,18</sup>. Un hecho adicional que confirma esta hipótesis de la pasivación son los valores tan bajos de potencial zeta medidos por a pH por debajo del PIE, que son inferiores a los 5 mV, y que son característicos de superficies óxidas con comportamiento coloidal complejo<sup>19</sup>. Además, el estudio de la suspensión envejecida de SiC pasadas 24 horas confirma la conclusión extraída usando la suspensión fresca. Como puede observarse en la figura 4.2, el valor del PIE del SiC tras 24 horas de envejecimiento es ahora mayor que antes (pH de  $\sim 4$  frente a 3,1) y además los potenciales zeta registrados a pH por debajo del PIE son algo superiores en relación a la suspensión fresca. Estas observaciones sugieren que de algún modo se ha limpiado la superficie de las partículas de SiC, produciéndose una eliminación parcial de la capa pasivante de  $SiO_2$ . Otra característica interesante que se puede apreciar en la figura 4.2 es que los potenciales zeta medidos a valores de pH por encima de 5,5 son relativamente altos en magnitud, lo que sugiere que en principio sería posible preparar suspensiones concentradas

estables de SiC a su pH natural, que en la ausencia de óxidos es de  $\sim 5,5$  y en presencia de los óxidos es  $\sim 6,5$ . Estos valores de pH natural apenas cambian con la introducción de PKV como dispersante, siendo la variación de pH medida experimentalmente menor de 0,2.

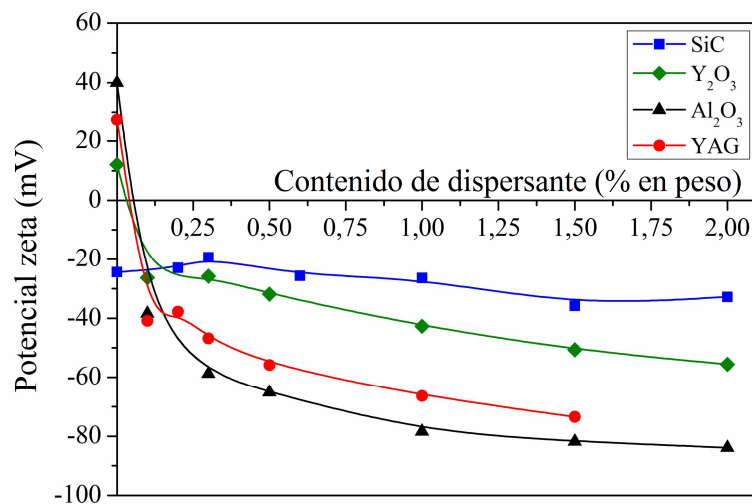


**Figura 4.2.** Evolución del potencial zeta en función del pH para las suspensiones diluidas de los diferentes polvos cerámicos de partida.

Finalmente, en la figura 4.2 se puede apreciar también que el PIE de las suspensiones diluidas de los tres óxidos tiene lugar a un valor mucho mayor de pH, es decir, dentro del intervalo de pH comprendido entre  $\sim 8$  y 9. En particular, los valores concretos son pH de 8,1 para el Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pH de 8,8 para el YAG y pH de 9,2 para el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los valores del PIE registrados para el Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> están dentro de los valores típicos medidos con anterioridad para los óxidos del tipo M<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>20,21</sup>, mientras que el YAG tiene un PIE de valor intermedio entre el Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porque se trata de un óxido de naturaleza mixta<sup>22</sup>.

La figura 4.3 muestra la variación del potencial zeta de las suspensiones diluidas de SiC, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y YAG en función del contenido de dispersante introducido con el fin de aumentar la estabilidad coloidal de la correspondiente suspensión. Conviene mencionar que en todos los casos las suspensiones se prepararon a su correspondiente pH natural (es decir, pH de 5,5 para SiC, de 5,8 para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de 7,3 para Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de 6,0 para YAG), y que los dispersantes que se utilizaron

fueron un polielectrolito sintético de formulación desconocida (PKV) para SiC y una sal amónica de ácido poliacrílico (PAA) para los tres óxidos. En la figura 4.3 se puede observar que el SiC exhibe una dependencia menor con el contenido de dispersante, registrándose experimentalmente una variación del potencial zeta entre los -20 mV y los -36 mV. Por lo tanto, puede inferirse que en principio podría escogerse cualquier concentración de PKV de cara a la subsecuente preparación de suspensiones concentradas de SiC, ya que en todos los casos se ha registrado un valor elevado de potencial zeta que parece suficiente para su estabilidad coloidal. Sin embargo, atendiendo a la información contenida en la figura 4.3, parece que la mejor elección sería un 1,5% en peso de PKV porque este contenido de dispersante conduce al valor máximo de estabilidad (potencial zeta de -36 mV). En cualquier caso, el comportamiento de las suspensiones concentradas puede diferir del de las suspensiones diluidas debido a las más que previsible interacción entre partículas, por lo que la optimización final tendrá que llevarse a cabo usando la información extraída de los estudios reológicos posteriores. A este respecto conviene recordar de manera explícita que las medidas de potencial zeta (en suspensiones diluidas) no proporcionan información sobre la contribución estérica a la estabilidad, sino sólo de la contribución electrostática.



**Figura 4.3.** Evolución del potencial zeta en suspensiones diluidas para los diferentes materiales en función del contenido de defloculante (en particular; PKV para el SiC y PAA para los diferentes óxidos).

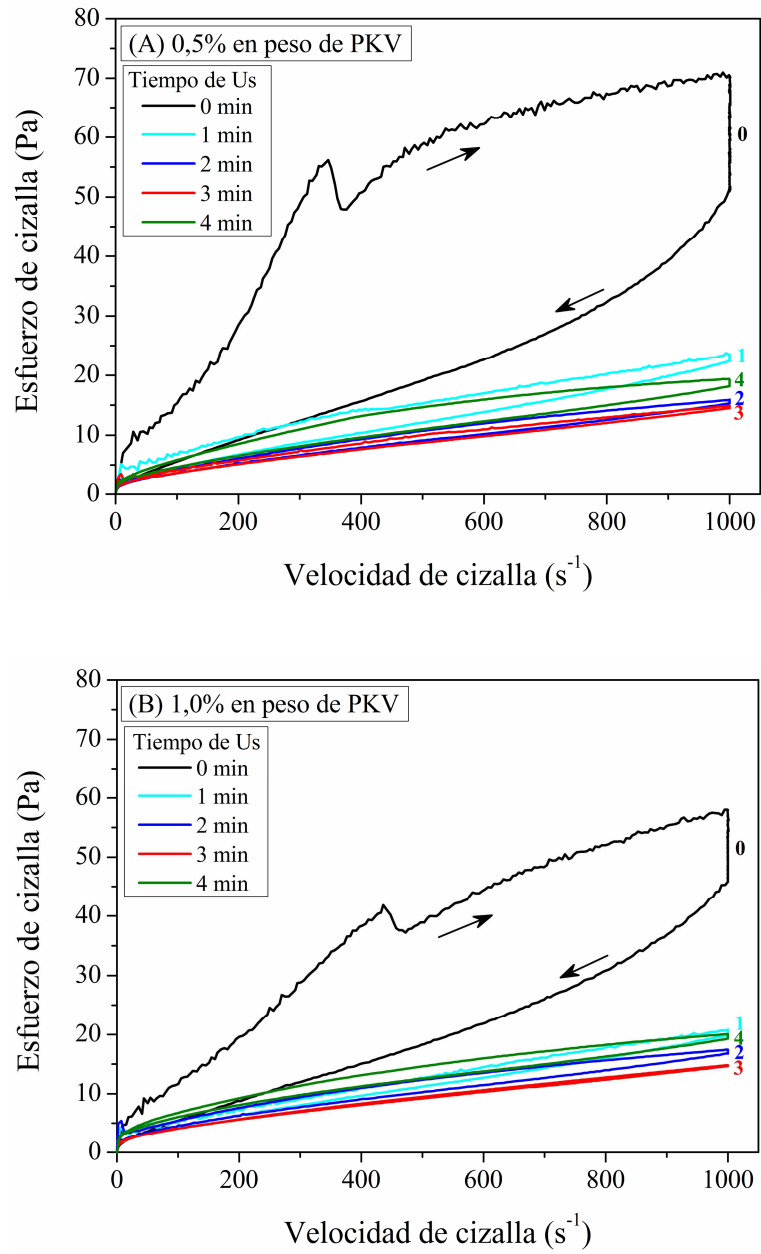
A diferencia de lo que ocurre con el SiC, en la figura 4.3 se puede observar que los potenciales zeta de las suspensiones de  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  y YAG sí que presentan una mayor dependencia con el contenido de dispersante. En particular, llama la atención en primer lugar que el signo del potencial zeta cambia rápidamente de positivo a negativo en cuanto se añade algo de PAA, y que después continúa aumentando en valor absoluto con el aumento de concentración de PAA hasta alcanzar un cierto valor límite. De hecho, de acuerdo con los resultados de la figura 4.3 parece que la adición de tan sólo un 0,1% en peso de PAA sería suficiente para provocar el cambio de signo de la carga superficial, y proporcionar además al mismo tiempo valores de potencial zeta lo suficientemente altos en magnitud como para estabilizar las suspensiones de  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  y YAG. Sin embargo, el contenido de PAA es de nuevo un parámetro que también debe de evaluarse con más detenimiento durante los estudios reológicos porque al aumentar la concentración de sólidos las partículas estarán más cerca las unas de las otras, de forma que aumentarán considerablemente las interacciones entre ellas. El potencial zeta sin PAA es razonablemente alto, aunque el signo de la carga superficial es el opuesto al de las partículas de SiC, y esto es probable que conduzca a la heterocoagulación de las mezclas. Otro aspecto que se tiene que considerar es que la repulsión electrostática de los tres óxidos aumenta apreciablemente cuando el contenido de PAA está por encima del 0,1% en peso, y esto es especialmente importante en el caso de suspensiones concentradas porque se requieren repulsiones intensas si lo que se pretende es mantener las partículas dispersas.

Como continuación lógica del estudio en primer lugar se han prepararon suspensiones concentradas de SiC en agua desionizada, usando un contenido en sólidos totales del 40% en volumen y manteniendo el pH a su valor natural (es decir, a  $5,5 \pm 0,2$ ), y que se deflocularon con contenidos de PKV en rango comprendido entre 0,5 y 1,5 en peso. La figura 4.4 muestra las curvas de flujo de estas suspensiones de SiC preparadas tanto con simple agitación mecánica solo, como tras la aplicación de ultrasonidos. Como puede observarse, las tres suspensiones preparadas simplemente con agitación mecánica sin ultrasonidos exhiben, cualquiera que sea el contenido de PKV, una tixotropía muy grande (con valores de 29.560, 17.030 y 23.750 Pa/s,

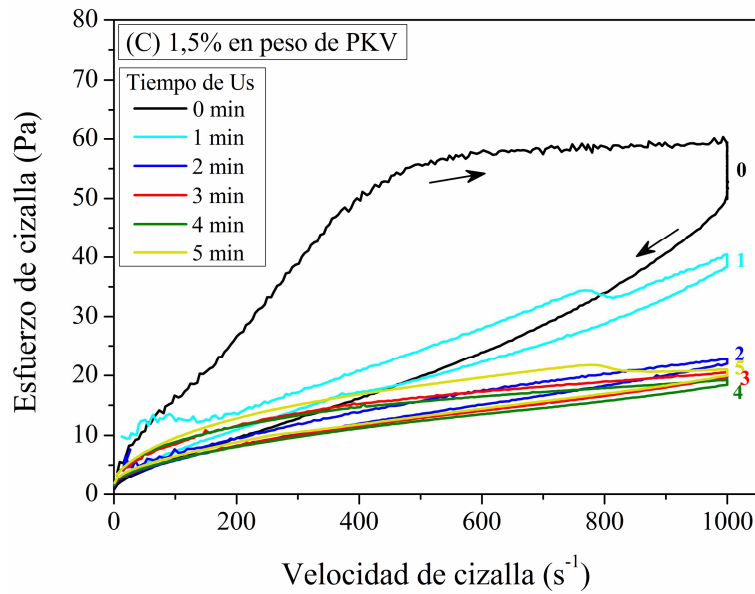
respectivamente). Este comportamiento reológico tan complejo revela la formación de una estructura durante la cizalladura que puede atribuirse bien a la falta de estabilidad, o bien a que existe un alto grado de contacto superficial entre las partículas. Por el contrario, se observa que las suspensiones sometidas a ultrasonidos sí que son todas estables, aunque ciertamente las preparadas con un 1,5% en peso de PKV y sonicadas durante 1 o 5 minutos son menos estables que el resto. La mayor estabilidad de las suspensiones sonicadas queda claramente puesta de manifiesto en la importante reducción de la viscosidad y de la tixotropía con respecto a las que presentan las suspensiones sólo agitadas mecánicamente.

Otra observación de interés que se aprecia en la figura 4.4 es que, con independencia de cuál sea el contenido de PKV, tanto la viscosidad como la tixotropía de las suspensiones de SiC primero decrecen y después aumentan conforme aumenta el tiempo de aplicación de ultrasonidos. De hecho, las suspensiones con 0,5 y 1,0% en peso de PKV exhiben su mejor comportamiento reológico con 3 minutos de aplicación de ultrasonidos, mientras que la de 1,5% en peso de PKV lo hace con 4 minutos. Por lo tanto, para cada una de las tres series, lógicamente son precisamente las suspensiones con esos tiempos de ultrasonidos mencionados las que se han escogido para conformar piezas por colaje. Esto va a permitir determinar el contenido óptimo de dispersante, una vez que se compruebe cual de las tres adiciones de PKV es el que conduce a densidades mayores en verde de las piezas coladas y secadas. A este respecto, los valores de densidad relativa medidos experimentalmente para cada una de las muestras fueron de ~63% cuando el contenido de PKV es del 1,5% en peso, y sin embargo de ~57% para los casos del 0,5 y 1% en peso de PKV. Sin embargo, estos resultados rompen la ambigüedad existente, indicando que el contenido óptimo de PKV es de hecho del 1,5% en peso. Conviene mencionar que un 63% de densidad relativa en verde es un valor bastante alto, especialmente si se considera que este elevado grado de empaquetamiento de las partículas se ha conseguido sin la aplicación de presión externa (ni uniaxial ni isostática) y sin vibración mecánica.





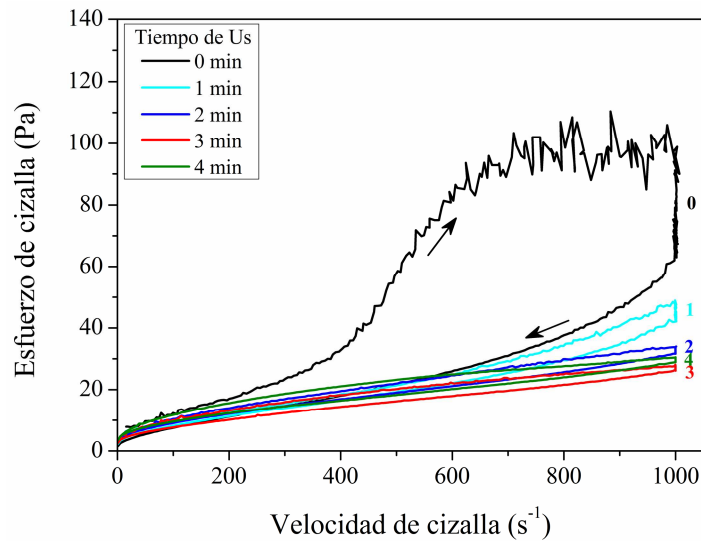
**Figura 4.4.** Curvas de flujo de las suspensiones de SiC al 40% en volumen de sólidos, en función del tiempo de sonicación y con contenidos de dispersante del (A) 0,5, (B) 1,0 y (C) 1,5% en peso de PKV.



**Figura 4.4.** Continuación.

Parece razonable investigar ahora la posibilidad de aumentar el contenido de sólidos totales por encima del 40% en volumen usado anteriormente. Como es lógico se va a hacer uso de la información previa de la que ya se dispone que indica que lo más óptimo es preparar estas nuevas suspensiones adicionando 1,5% en peso de PKV como dispersante. Como puede apreciarse en la figura 4.5, las curvas de flujo de las suspensiones de SiC al 45% en volumen de sólidos totales exhiben la misma evolución cualitativa con la aplicación de ultrasonidos que ya se observó en las suspensiones al 40% en volumen de sólidos. En otras palabras, de nuevo la suspensión preparada sin aplicación de ultrasonidos es inestable, y tanto la viscosidad como la tixotropía primero disminuyen y después aumentan al aumentar el tiempo de aplicación de ultrasonidos. En cualquier caso, lo más relevante que se extrae de estos ensayos es que no parece muy acertado y práctico aumentar el contenido en sólidos totales desde el 40 al 45% en volumen porque la comparación entre las curvas de flujo presentadas en las figuras 4.4 y 4.5 indica que empeora el comportamiento reológico de la suspensión (es decir, aumentan tanto la viscosidad como la tixotropía), y este empeoramiento reológico viene además acompañado por una disminución de la densidad relativa en verde porque la mejor suspensión de esta nueva serie (la que

tiene 3 minutos de ultrasonidos) conduce a una densidad del 59,3% frente al 63% que se obtenía anteriormente.

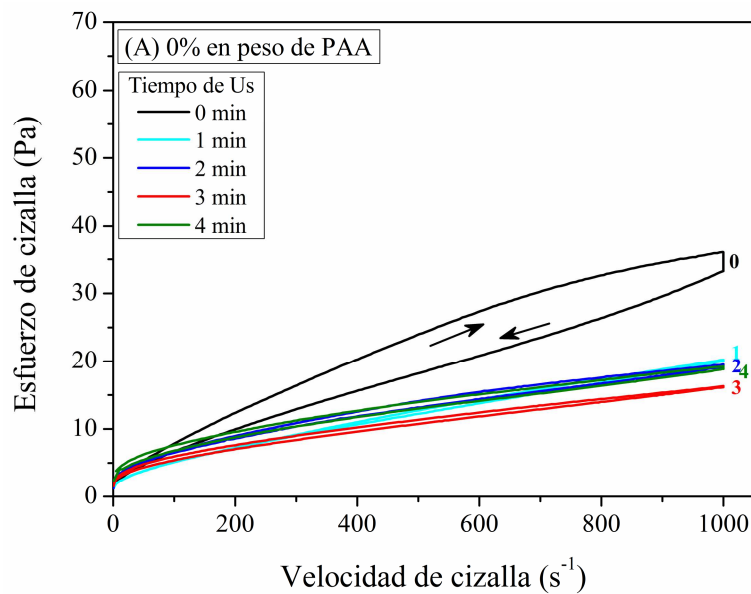


**Figura 4.5.** Curvas de flujo de las suspensiones de SiC al 45% en volumen de sólidos, en función del tiempo de sonicación y con contenidos de dispersante del 1,5% en peso de PKV.

A la vista de los resultados obtenidos con el SiC, el estudio comparativo del comportamiento reológico de las suspensiones multicomponente de SiC con  $3Y_2O_3+5Al_2O_3$  o con YAG como aditivos, que es de hecho el objetivo principal de esta parte del trabajo tal y como se ha indicado en la justificación de la sección 4.1.1, se llevará a cabo con suspensiones preparadas a su pH natural (es decir, pH de  $6,5\pm 0,2$ ), con un contenido en sólidos totales del 40% en volumen, con un 1,5% de PKV para el SiC y con diferentes contenidos de PAA para los óxidos. En particular, los contenidos de PAA que se han elegido son del 0, del 0,1, del 0,2 y del 2% en peso para los aditivos de  $3Y_2O_3+5Al_2O_3$  y del 0, del 0,1 y del 0,5% en peso cuando el aditivo es directamente el YAG. La elección de estos contenidos de PAA se hizo teniendo en mente que se cubrieran el conjunto de las situaciones que se describen a continuación. En primer lugar, la ausencia de PAA. En segundo lugar, suficiente adición de PAA como para invertir el signo de la carga superficial en las partículas de óxidos, por ejemplo un 0,1% en peso de PAA para cada sistema de óxidos y un 0,1% en peso de PAA para cada óxido individual. Y en tercer lugar, una mayor adición de PAA que aumente la carga superficial pero de modo que los potenciales zeta efectivos

de los dos sistemas de óxidos sean similares. En particular, se ha escogido un valor de  $\sim 60$  mV (en valor absoluto), que según los datos mostrados en la figura 4.3 se conseguiría introduciendo un 2% en peso total de PAA en el caso del  $3Y_2O_3+5Al_2O_3$  que se adiciona en la forma de un 1,2% en peso de PAA para el  $Y_2O_3$  para inducirle de este modo un potencial zeta de  $-46$  mV más un 0,8% en peso de PAA para el  $Al_2O_3$  para inducirle así un potencial zeta de  $-73$  mV, mientras que en el caso del YAG se necesita un 0,5% en peso de PAA porque esta cantidad induce directamente un potencial zeta de  $-58$  mV.

En las figuras 4.6 y 4.7 se muestran las curvas de flujo de las suspensiones multicomponentes de SiC con aditivos de  $3Y_2O_3+5Al_2O_3$  y YAG, respectivamente. Cualitativamente se observa que el comportamiento reológico de estas suspensiones multicomponente es el mismo con el tiempo de aplicación de ultrasonidos que el de las suspensiones monocomponentes de SiC solo, en el sentido de que tanto la viscosidad como la tixotropía primero disminuyen hasta un cierto valor mínimo y después aumentan en mayor o menor medida.



**Figura 4.6.** Curvas de flujo de suspensiones concentradas de SiC con  $Y_2O_3$  y  $Al_2O_3$  preparadas al 40% en volumen de sólidos totales en función de la sonicación, y dispersadas con (A) 0, (B) 0,1, (C) 0,2 y (D) 2,0% en peso de PAA para los óxidos.

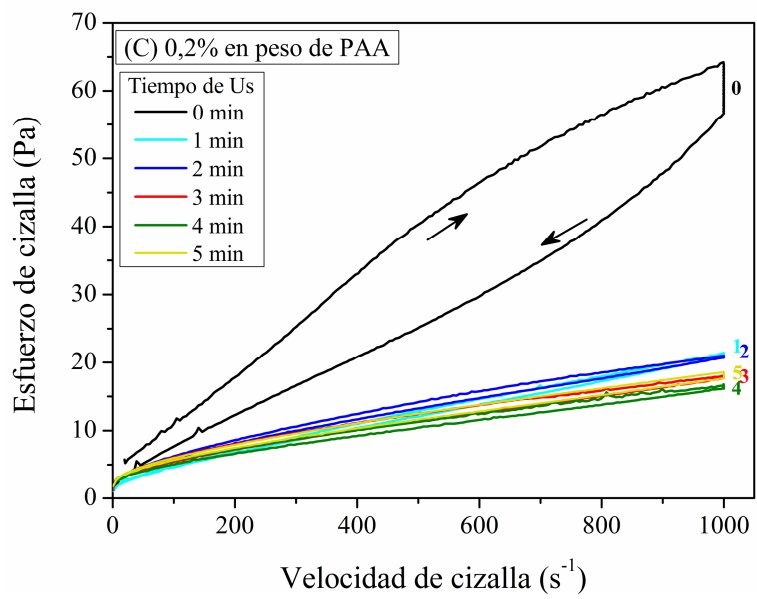
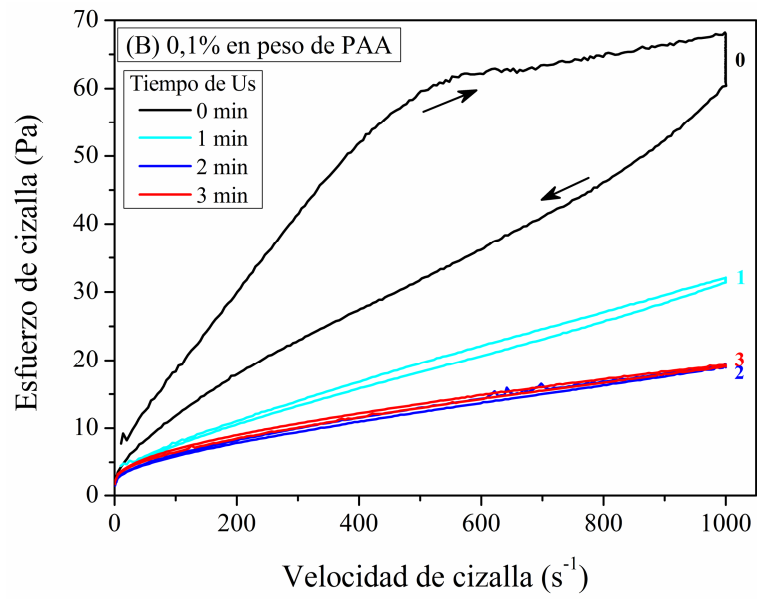


Figura 4.6. Continuación.

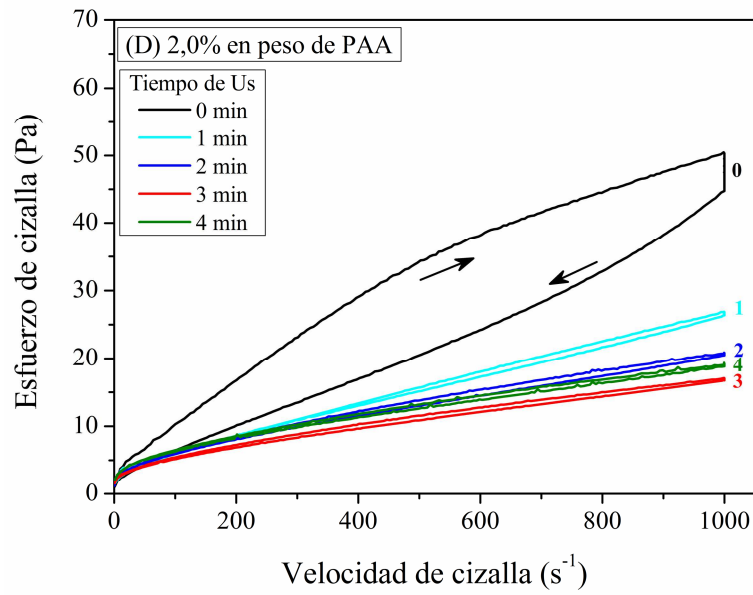


Figura 4.6. Continuación

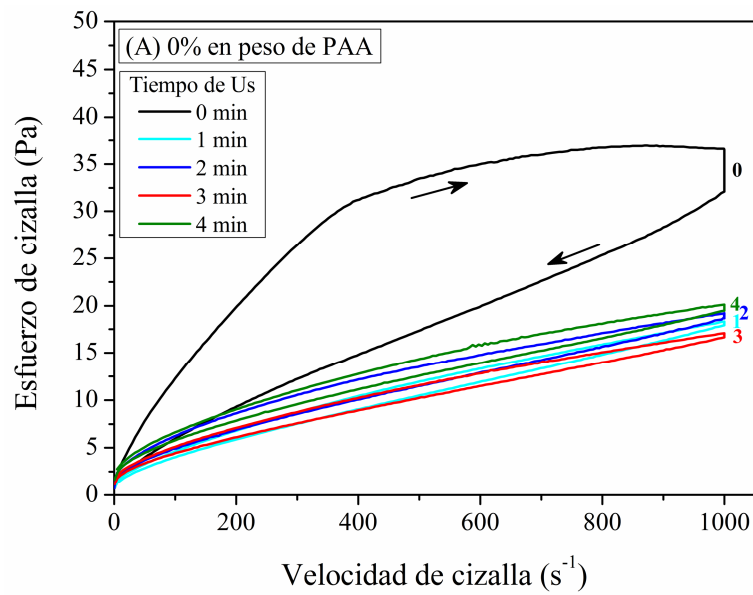
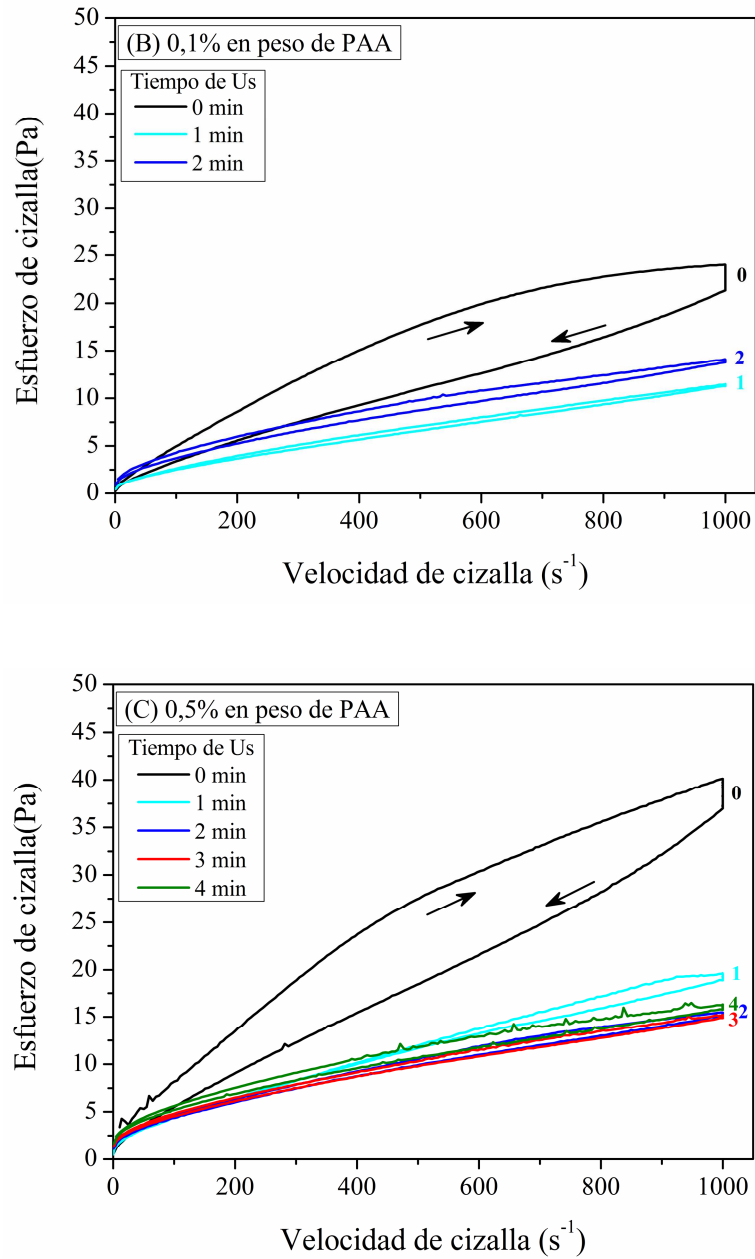


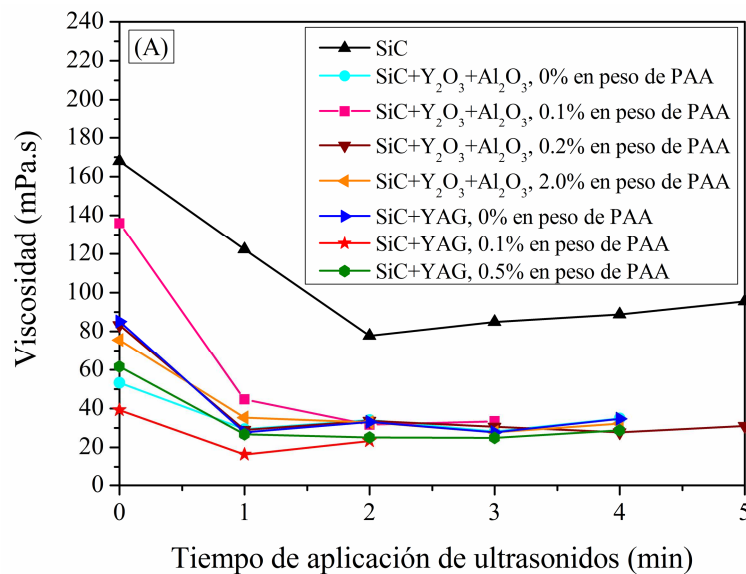
Figura 4.7. Curvas de flujo de suspensiones concentradas de SiC con YAG preparadas al 40% en volumen de sólidos totales en función de la sonicación, y dispersadas con (A) 0, (B) 0,1 y (C) 0,5% en peso de PAA para el YAG.



**Figura 4.7.** Continuación

Para poder extraer conclusiones más cuantitativas se han calculado la viscosidad y la tixotropía a partir de todas esas curvas de flujo, y los resultados obtenidos se muestran en las figura 4.8A y B, respectivamente. Ciertamente, el análisis de los datos presentados en estas figuras revela varios aspectos de mucho

interés. En primer lugar, se observa que para el mismo tiempo de aplicación de ultrasonidos las suspensiones concentradas multicomponentes siempre tienen un mejor comportamiento reológico que las suspensiones concentradas de SiC, incluso aunque no se hubiera añadido dispersante para los óxidos. Este último resultado es muy sorprendente, y no se esperaba observar algo así ya que los potenciales zeta mostrados en la figura 4.3 indican que sin PAA todos los óxidos (es decir;  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  y YAG) tienen su superficie cargada positivamente mientras que el SiC la tiene cargada negativamente, lo que en principio debería haber favorecido la heterocoagulación del SiC con los óxidos. En principio, se podría intentar justificar estos resultados aludiendo a que el PKV añadido para dispersar al SiC podría estar adsorbiéndose también sobre la superficie de los óxidos, al menos parcialmente, y que esta absorción cambia el signo de la carga superficial de las partículas de óxidos a negativo favoreciendo de este modo la dispersión. Sin embargo, como se muestra en la figura 4.9, las mediciones del potencial zeta realizadas expresamente para explorar esta posibilidad descartan con rotundidad que el PKV invierta la carga superficial de los óxidos.



**Figura 4.8.** Dependencia con el tiempo de aplicación de ultrasonidos de (A) la viscosidad y (B) de la tixotropía.



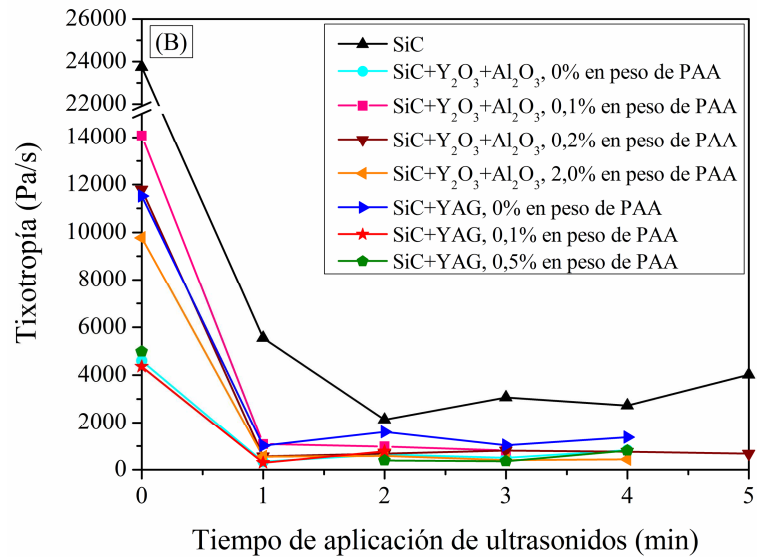


Figura 4.8. Continuación.

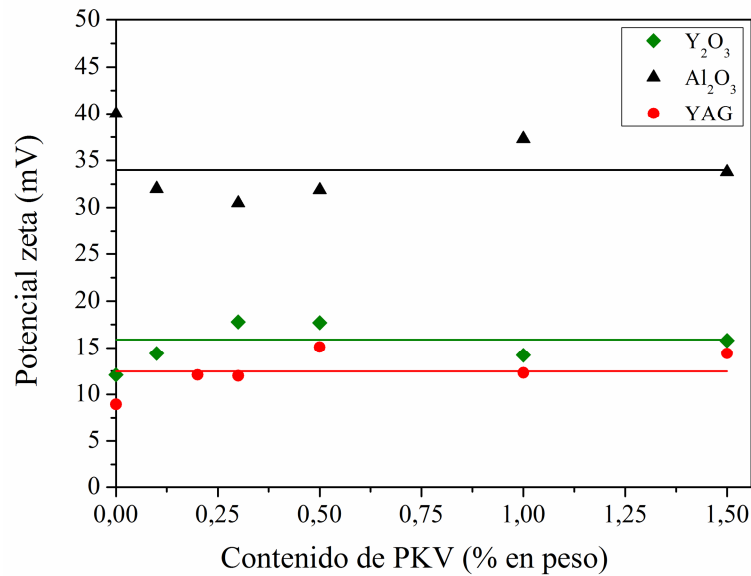
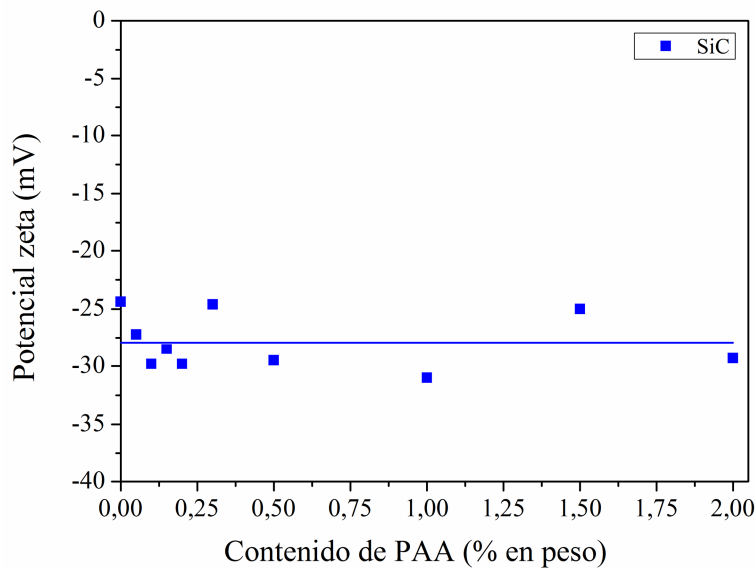


Figura 4.9. Evolución del potencial zeta de suspensiones diluidas de los polvos de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y YAG en función del contenido de PKV.

Por lo tanto, parece que la explicación más razonable es que la adición de los óxidos provoca una mejor dispersión porque aumenta la contribución del impedimento estérico. Conviene indicar no obstante que no está muy claro en estos momentos como ocurre esto, pero es probable que se deba a que las partículas de los

óxidos son ciertamente más redondeadas que las del SiC (que tienen caras mucho más marcadas), como se pudo observar en las micrografías de MET presentadas en la figura 4.1.

En segundo lugar, en las figuras 4.8 se observa que las suspensiones multicomponentes sometidas a ultrasonidos tienen todos los valores de viscosidades y tixotropías muy similares, quizás con única excepción en lo que respecta a la viscosidad de alguna suspensión de SiC con YAG preparada usando un 0,1% en peso de PAA. En tercer lugar, se observa también que las mejores suspensiones multicomponente se obtienen usando un contenido intermedio de PAA. Este hecho sugiere que existe un cierto valor límite de adsorción de PAA en la superficie de los óxidos, de forma que el exceso de PAA podría estar siendo adsorbido por las partículas de SiC (que entonces no adsorbería todo el PKV), podría permanecer en el agua, o podrían estar ocurriendo las dos cosas al mismo tiempo. Las medidas de potencial zeta que se muestran en la figura 4.10 indican que la posible adsorción de PAA sobre el SiC no perjudicaría el comportamiento reológico de la suspensión, ya que los valores absolutos del potencial zeta con PAA y PKV son similares y tienen también el mismo signo de carga superficial, por lo tanto esta posibilidad habría que



**Figura 4.10.** Evolución del potencial zeta de suspensiones diluidas del polvo de SiC en función del contenido de PAA.

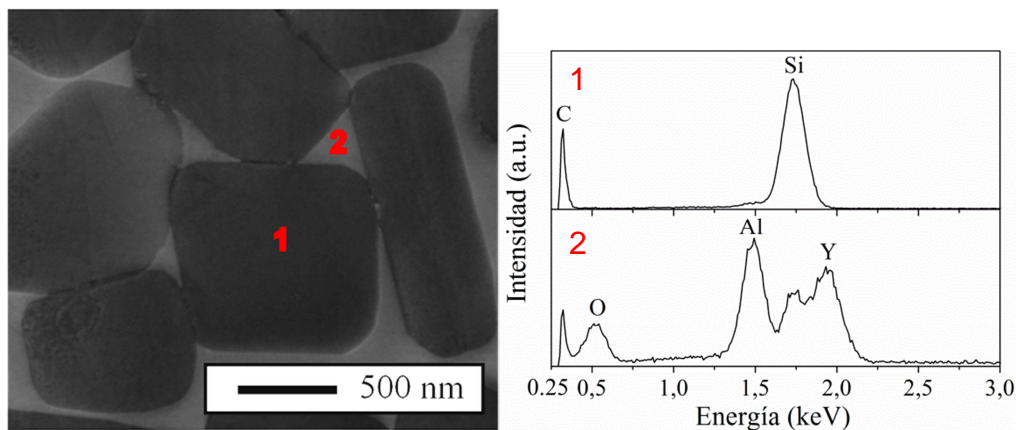
descartarla ya que no explica el aumento de viscosidad observado al aumentar el contenido de PAA. Por lo tanto, se puede concluir que el exceso de PAA se encuentra disuelto en el agua de tal modo que aumenta su viscosidad y, en consecuencia también la viscosidad de la suspensión resultante.

Finalmente, un aspecto de gran interés práctico es que en las figuras 4.8 se observa también que las suspensiones multicomponentes preparadas con YAG tienen un mejor comportamiento reológico que las preparadas con  $Y_2O_3$  más  $Al_2O_3$ . De entre todas ellas la mejor suspensión es la de SiC más YAG con un 0,1% en peso de PAA con 1 minuto de aplicación de ultrasonidos, porque es claramente menos viscosa que el resto de suspensiones y además su tixotropía es también algo menor. El hecho de que las suspensiones preparadas con  $3Y_2O_3+5Al_2O_3$  tengan peores propiedades reológicas se atribuye a la combinación de dos factores, esto es, a que las partículas de  $Y_2O_3$  no sólo están más aglomeradas (según se desprende de la observación de las imágenes de MET de la figura 4.1) sino que además tienen una menor estabilidad coloidal para el mismo contenido de dispersante (tal y como se aprecia en la figura 4.3). Para concluir con esta sección de reología es conveniente mencionar que las medidas de densidad indican que las piezas en verde obtenidas por colaje son aproximadamente un 3-5% más densas cuando el aditivo óxido es el YAG en lugar de  $Y_2O_3+Al_2O_3$ , y además que la mejor suspensión concentrada multicomponente de SiC con YAG permite alcanzar densidades en verde del 61,5-63,1% que son similares a las que se alcanzaban con la suspensión concentrada monocomponente de SiC.

#### - *Cerámicos sinterizados*

Como ya se ha mencionado anteriormente, el SiC requiere de aditivos de sinterización, y uno de los más comunes es la combinación de  $3Y_2O_3+5Al_2O_3$ . Lógicamente, para poder sacar un beneficio práctico del hecho de que las suspensiones de SiC con YAG tienen un mejor comportamiento reológico y compactan más que las de SiC con  $3Y_2O_3+5Al_2O_3$  es un requisito totalmente necesario que también densifiquen apropiadamente con los tratamientos térmicos de sinterización. En principio, las partículas de YAG deberían ser igual de efectivas que las partículas de  $3Y_2O_3+5Al_2O_3$  como aditivos de sinterización con fase líquida del

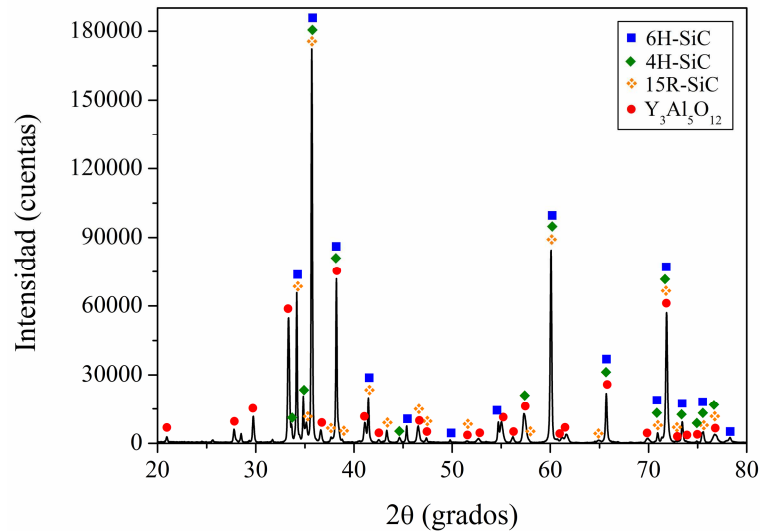
SiC. Sin embargo, es evidente que se necesita confirmar esta hipótesis porque no se dispone de datos de sinterización del SiC directamente con partículas de YAG. Por lo tanto, como continuación de los estudios reológicos se pretende sinterizar sin presión el compacto obtenido por colaje de la mejor suspensión de SiC con YAG (es decir, aquella con 40% en volumen de sólidos totales, 1,5% en peso de PKV para el SiC y 0,1% en peso de PAA para el YAG, y con 1 minuto de aplicación de ultrasonidos). Las condiciones de sinterización escogido no son nada especiales para estos cerámicos, y son las que se vienen aplicando normalmente para cuando se usan aditivos de  $3Y_2O_3+5Al_2O_3$ , es decir, un tratamiento térmico a temperatura de  $1950^{\circ}C$  durante por 1 hora en atmosfera de Ar. En la figura 4.11 se muestra una micrografía de MEB representativa de la microestructura del material resultante. Como puede observarse, los granos de SiC están embebidos en una matriz intergranular continua que contiene Y, Al y O según el espectro de EDXs mostrado. De hecho, el análisis cualitativo del correspondiente espectro de DRX que se muestra en la figura 4.12 indica que se trata de YAG cristalino.



**Figura 4.11.** Micrografía de SEM del cerámico sinterizado sin presión a partir de la suspensión de SiC más YAG con el mejor comportamiento reológico, junto con varios análisis puntuales de EDXs.

Además, mucho más relevante es que el exhaustivo examen de este cerámico mediante MEB no relevó en ningún momento la presencia de porosidad residual, de donde se puede concluir de manera fehaciente que ha densificado completamente. Conviene mencionar que las medidas de densidad independientes realizadas usando el

método de Arquímedes indican que la densidad absoluta es de  $3,31 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , un valor que como cabría anticipar concuerda con el esperado para un material totalmente denso si se considera su composición de fases nominal. Además, en la micrografía

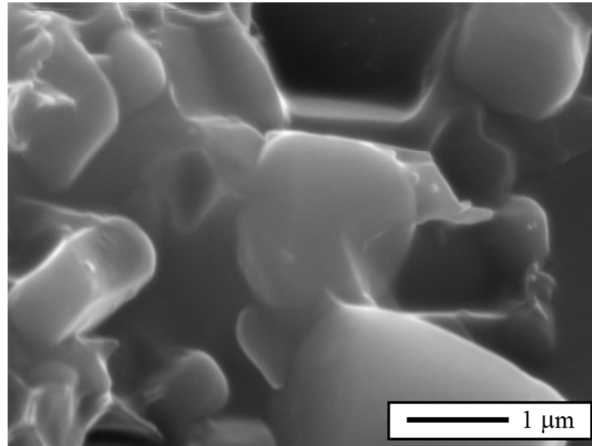


**Figure 4.12.** Espectro de DRX del cerámico sinterizado sin presión a partir de la suspensión de SiC más YAG el mejor comportamiento reológico.

MEB de la figura 4.11 se puede observar que los granos de SiC tienen un tamaño submicrométrico de  $\sim 0,8 \mu\text{m}$  y que son equiaxiados con factor de aspecto de  $\sim 1,4$ , que se corresponde con la morfología de equilibrio del  $\alpha\text{-SiC}^{24}$ . Así pues, todo indica claramente que las partículas de YAG fundieron durante la sinterización formando una fase líquida que se distribuyó uniformemente por toda la microestructura densificando al material, y también que ocurrió algo de crecimiento de grano (pero poco porque el tiempo de sinterización fue corto) mediante el típico mecanismo de solución-reprecipitación.

Finalmente, también es conveniente mencionar que los valores de dureza y tenacidad medidos mediante ensayos de indentación Vickers fueron de  $21,2 \pm 0,3 \text{ GPa}$  y  $2,9 \pm 0,3 \text{ MPa m}^{0,5}$ , respectivamente. Estos valores no son diferentes de los que se han venido midiendo para materiales de SiC sinterizados con contenidos de  $3\text{Y}_2\text{O}_3 + 5\text{Al}_2\text{O}_3$  similares<sup>25</sup>. Por otra parte, en la micrografía de MEB de la figura 4.13 se puede observar que los cerámicos de SiC sinterizados con YAG presentan el modo

de fractura intergranular que es típico de los cerámicos sinterizados con  $3Y_2O_3+5Al_2O_3$ <sup>26</sup>. Todas estas similitudes son consistentes con el hecho de que los cerámicos de SiC sinterizados sin presión con fase líquida a partir de aditivos de  $3Y_2O_3+5Al_2O_3$  o de YAG tienen cualitativa y cuantitativamente las mismas características microestructurales (morfología de los granos de SiC, química de la fase intergranular, e interfases débiles), al menos para tiempos de sinterización cortos de tan sólo 1 hora.



**Figura 4.13.** Micrografía de MEB de la superficie de fractura del material cerámico sinterizado a partir de la suspensión de SiC más YAG con el mejor comportamiento reológico.

Para terminar con todo lo expuesto anteriormente, puede decirse que el estudio que se ha efectuado tiene una implicación muy importante para el procesado coloidal acuoso de los cerámicos de SiC en el sentido de que por primera vez se ha puesto de manifiesto que es preferible usar YAG en lugar de  $3Y_2O_3+5Al_2O_3$  como aditivo de sinterización. En primer lugar porque la mayor fluidez de las suspensiones, debido a su menor viscosidad, debería poder facilitar el conformado de piezas con geometrías complejas. En segundo lugar porque la rutina de preparación de las suspensiones multicomponentes concentradas es claramente menos laboriosa si sólo involucra la codispersión de dos compuestos cerámicos (es decir, SiC y YAG) en lugar de tres (es decir, SiC,  $Y_2O_3$  y  $Al_2O_3$ ). Y en tercer lugar porque el uso de YAG hace que no sea necesario que tenga lugar la reacción química  $3Y_2O_3+Al_2O_3 \rightarrow 2Y_3Al_5O_{12}$  (que requiere de etapas difusionales e interfaciales), lo que en principio debería contribuir a poder suavizar las condiciones de sinterización

(tiempo y quizás temperatura), especialmente cuando la proporción de aditivos sea baja. De hecho, lograr cualquiera de estos puntos individuales tiene ya de por sí una gran relevancia para la industria de cerámicos avanzados, y conseguir su combinación lo tiene todavía aún más.

## 4.2. Procesado coloidal acuoso de SiC con nanopartículas de diamante como refuerzo

### 4.2.1. Justificación

Hoy en día existe un creciente interés dentro de la comunidad ceramista en intentar reforzar la microestructura de los cerámicos policristalinos con segundas fases nanométricas, especialmente si éstas tienen mayor dureza que la matriz. Uno de los objetivos que se persigue con esta estrategia es la mejora de las propiedades mecánicas de contacto, y también tribológicas<sup>27,28</sup>. Las nanopartículas reforzantes que se han venido introduciendo de manera más generalizada en matrices cerámicas son carburos y nitruros refractarios (especialmente el SiC o el Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). La razón no es otra que la amplia mayoría de los estudios en compuestos de matriz cerámica reforzados con nanopartículas (CMCs) se han llevado a cabo hasta la fecha sobre matrices oxídicas<sup>29-31</sup> porque el refuerzo de matrices cerámicas no oxídicas que sean ya de por sí intrínsecamente duras, como es el caso por ejemplo de los carburos, presenta una serie de problemas fundamentales, y es entonces un campo que está todavía en fase de desarrollo. En principio hoy día podría abordarse el posible refuerzo con nanopartículas de diamante en lugar de nanopartículas de carburos o de nitruros, y de conseguirse se obtendrían beneficios adicionales dado que se trata de partículas más refractarias y de mayor dureza. No obstante, desde el punto de vista científico se trata de un reto de procesado muy desafiante, lo que por otra parte justifica que se dediquen esfuerzos de investigación a ello. Desde el punto de visto de las aplicaciones tribológicas el refuerzo con nanodiamante resulta de gran interés no sólo por su dureza, sino también porque presenta un bajo coeficiente de fricción<sup>32</sup>. Es más, las nanopartículas de diamante son más versátiles que las de carburos o nitruros porque podrían usarse para el refuerzo de cerámicos con matrices no oxídicas

compuestas por carburos o nitruros ultraduros, objetivo éste que continúa todavía sin lograrse. En este contexto, el SiC sinterizado con fase líquida es uno de esos cerámicos ingenieriles no oxídicos que tiene un gran atractivo para aplicaciones mecánicas de contacto y tribológicas<sup>33,34</sup>. Reforzar con diamante al SiC sinterizado con fase líquida podría ser muy beneficioso de cara a mejorar todavía más su ya de por sí excelente rendimiento y durabilidad, y además porque le podría permitir operar en condiciones incluso más severas de las que lo hace actualmente. A modo de ejemplo, y sin pretender dar un listado exhaustivo, algunos de los posibles mercados para estos compuestos de SiC con nanodiamante, tan prometedores pero que todavía no han logrado fabricarse, podrían ser plantas químicas (para su uso como válvulas, boquillas, juntas, etc.), la industria de automoción y aeroespacial (como rodamientos, piezas de desgaste, etc.), y la industria de microelectrónica (como anclajes de alta velocidad, etc.).

Uno de los requisitos esenciales para que los materiales de matrices cerámicas reforzadas con nano-partículas, sean cuales sean éstas, tengan un rendimiento superior frente a los no reforzados es conseguir una distribución homogénea de los nano-dispersoides en toda la microestructura. Lógicamente, esto sólo puede conseguirse si se han preparado mezclas bien dispersas de las nano-partículas y de los polvos cerámicos para su sinterización, lo que tampoco es fácil. De hecho, es algo que en realidad difícilmente se puede lograr si se emplean los procedimientos tradicionales de mezclado adoptados normalmente la comunidad ceramista, que por lo general se basan simplemente en mezclar los diferentes polvos en una solución muy diluida de base alcohólica (como por ejemplo; etanol, metanol, propanol, etc...) con la ayuda de algún tipo de molino de bolas. Estos procedimientos no suelen dar resultados satisfactorios en este caso porque los flujos de convección y de cizalla generados no son lo suficientemente intensos como para prevenir la aglomeración severa de las nanopartículas. Pero es que además, incluso si esto no llegara a suceder, esta técnica de mezclado no está exenta de una serie de inconvenientes importantes, como son por ejemplo su mayor coste económico y los problemas de seguridad y medioambientes derivados de la manipulación de suspensiones de base alcohólica y de la inevitable liberación de grandes cantidades de alcohol a la atmosfera durante la



fase de secado de las suspensiones. Estos problemas ya se mencionaron también en la sección anterior<sup>35</sup>.

En base a lo que se ha comentado anteriormente, parece razonable que se aborde un estudio encaminado a la posible preparación ecológica mediante procesado coloidal acuoso de suspensiones concentradas multicomponente de SiC submicrométrico, con YAG como aditivo de sinterización con fase líquida y nanopartículas de diamante como fase reforzante. Conviene mencionar que la preparación de este tipo de suspensiones tiene un gran interés porque podrían colarse directamente para el conformado de piezas con geometrías complejas, o bien podrían secarse para obtener las mezclas homogéneas de polvos que se usan en una amplia variedad de otras técnicas de conformado (como por ejemplo; prensado uniaxial en caliente, SPS, etc...). No obstante, el objetivo que se persigue de co-dispersar simultáneamente en medio acuoso al SiC, YAG y nanodiamante representa un desafío de procesado importante porque cabe esperar que tengan diferentes estabilidades coloidales. En particular, basta considerar que los óxidos cerámicos como el YAG son compuestos anfóteros que desarrollan una doble capa eléctrica cuando están sumergidos en un líquido polar como es el agua. Los cerámicos no oxídicos como el SiC presentan normalmente una capa pasivante en su superficie que hace que se comporten como si fuese óxidos, y por lo tanto en principio es posible estabilizar sus suspensiones acuosas mediante carga electrostática como se comentó en la sección anterior. Sin embargo, las partículas cerámicas oxídicas y no oxídicas suelen tener diferente signo de carga superficial, de modo que las interacciones electrostáticas tienden a inducir un fenómeno de heterocoagulación que dificulta enormemente su verdadera co-dispersión. Finalmente, el diamante es una sustancia totalmente covalente con una gran hidrofobicidad, por lo que ya de por sí es muy difícil dispersarlo en agua. Por si esto no fuera poco, todas estas dificultades que sean mencionados se agravan todavía más si como ocurre en el presente caso existen marcadas diferencias en las escalas de tamaños de los diferentes tipos de partículas (SiC y YAG submicrométricos, y sin embargo diamante nanométrico).

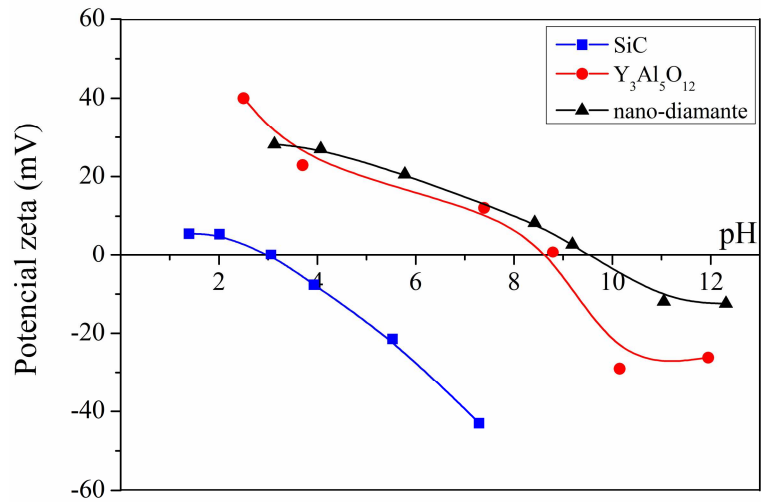
### 4.2.2. Metodología experimental específica.

Los materiales utilizados en esta parte del estudio son polvos submicrométricos de  $\alpha$ -SiC como matriz y de YAG como aditivo de sinterización, y polvo nanocrystalino de diamante como fase reforzante. En la sección anterior ya se efectuó una caracterización microestructural independiente de los polvos de  $\alpha$ -SiC y YAG, por lo que los resultados no se van a volver a presentar aquí. Lógicamente, sí que se realizó la correspondiente caracterización del polvo de nanodiamante, a pesar de se trata de un producto disponible comercialmente. Seguidamente se evaluaron las estabilidades coloidales en suspensiones diluidas con respecto tanto al pH como al contenido de dispersante, utilizando PAA para el YAG y para el nanodiamante y sin embargo PKV para el SiC, tal y como ya se describió en detalle en el capítulo 3.

A continuación se llevó a cabo el estudio reológico de las suspensiones concentradas, manteniendo siempre fija la relación en peso SiC:YAG a 90:10. En el caso particular de las suspensiones con nano-diamante se escogió un porcentaje en peso de esta fase reforzante del 10% con respecto al contenido de sólido total. En cualquier caso, con independencia de si se introdujo o no nanodiamante, todas las suspensiones se prepararon a temperatura ambiente con un contenido en sólidos totales del 20% en volumen, y se homogeneizaron usando como variable de estudio el tiempo de aplicación de ultrasonidos. Las suspensiones se obtuvieron siguiendo el protocolo de adicción secuencial, y las medidas reológicas se realizaron implementando en el reómetro un ciclo simple. Estos dos aspectos se han explicado detalladamente en el capítulo 3, y por lo tanto no se repetirán aquí. Finalmente, con el fin de obtener mezclas homogéneas de polvos que pudieran ser utilizadas en un futuro para preparar nuevos cerámicos de SiC reforzados con nanodiamante, lógicamente mediante técnicas de sinterización no convencionales, se escogieron para su liofilización aquellas suspensiones concentradas de cada serie que presentaban el mejor comportamiento reológico.

### 4.2.3. Observaciones experimentales y análisis

La figura 4.14 muestra la variación del potencial zeta con respecto al pH de las suspensiones diluidas de los polvos cerámicos de  $\alpha$ -SiC, YAG y nano-diamante.

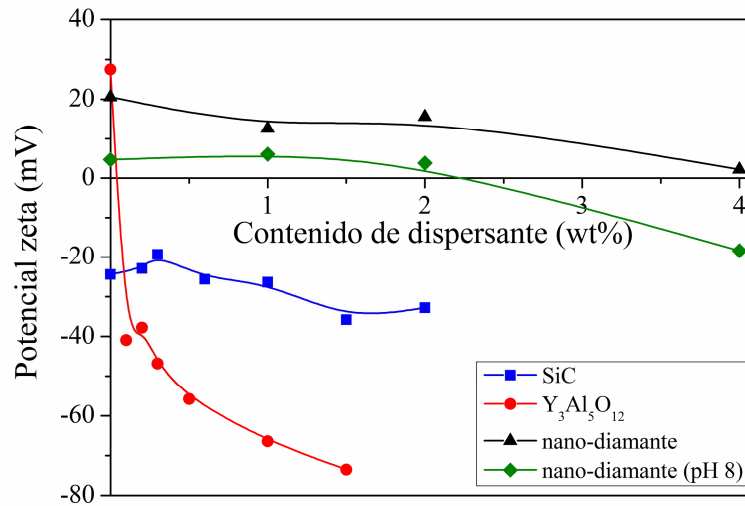


**Figura 4.14.** Evolución del potencial zeta para las suspensiones diluidas de los diferentes polvos de partida en función del pH.

En la sección anterior se han discutido ya en suficiente extensión los casos del SiC y YAG porque se trata de los mismos polvos, y por lo tanto en lo que sigue sólo se discutirán esos resultados en la medida en que son necesarios en el contexto de esta parte del estudio. Como se comentó anteriormente, el PIE del SiC está a un pH de  $\sim 3,1$  lo que indica que su superficie está pasivada, mientras que el del YAG está a un pH de  $\sim 8,8$  que cae dentro del rango esperado considerando el de sus óxidos constituyentes (es decir;  $Y_2O_3$  y  $Al_2O_3$ ). En cuanto a las nanopartículas de diamante, su PIE ocurre a pH de  $\sim 9,5$ . Un hecho que ya de por sí llama la atención es que las partículas de nanodiamante también exhiben carga electrostática superficial porque se trata de un compuesto totalmente covalente. De algún modo esta observación es una evidencia de que la superficie de las nanopartículas de diamante está oxidada con una cierta concentración de especies iónicas. Esto no es algo totalmente inusual en el caso del nanodiamante sintético preparado mediante detonación explosiva y después purificado, como es este caso, y de hecho puede atribuirse a que los grupos carboxil formados por la oxidación de los grupos hidrocarbonados superficiales inducen la aparición de una doble capa eléctrica del tipo  $COO^-H_3O^+$  por el mecanismo de intercambio de protones en medio acuoso<sup>36,37</sup>.

Del análisis de las tres curvas del potencial zeta presentadas en la figura 4.14 se puede extraer una lección interesante. Esta lección es que sin la incorporación de defloculantes en principio sólo va a ser posible preparar suspensiones multicomponentes bien dispersas de SiC+YAG+nano-diamante a valores de pH menores de 2, que es una condición en la que los tres tipos de partículas diferentes tienen su superficie cargada positivamente, o a valores de pH superiores a 9,5, en cuyo caso las superficies están las tres cargadas negativamente. Por lo tanto, en los dos casos va a haber repulsión electrostática entre las diferentes partículas y entonces se dispersarán de manera apropiada, algo que ciertamente no cabe esperar que ocurra en el rango de pH comprendido entre 2 y 9,5 ya que la combinación de cargas superficiales positivas y negativas resultará en una severa hetero-coagulación por efecto de atracciones electrostáticas. Conviene mencionar que hay que evitar que ocurra hetero-coagulación entre las partículas de SiC y las de YAG, algo que puede suceder si se trabaja en el rango de pH comprendido entre 3,1 y 8,8, porque esto va a ocasionar de manera casi irremediable su aglomeración porque ambos tipos de partículas tienen un tamaño de partícula similar. Por otro lado, también es deseable evitar la hetero-coagulación del nano-diamante si lo que se pretende es que tras la sinterización las nanopartículas de diamante queden bien dispersas en los puntos triples de los granos de SiC sin degradar la cohesión de los granos en el correspondiente cerámico reforzado con nanopartículas. Conviene también mencionar que el no poder utilizar un pH dentro del intervalo 2-10 para preparar las suspensiones en la práctica es un factor limitante porque el pH natural de las suspensiones individuales de SiC, YAG y nano-diamante es ~6, 7 y 6, respectivamente. Se puede concluir entonces que para salvar este obstáculo se necesita introducir algún tipo de dispersante que mejore la estabilidad coloidal de los tres componentes, que es algo que se hará a continuación usando por ejemplo polielectrolitos.

En la figura 4.15 se muestra la dependencia del potencial zeta para las suspensiones diluidas individuales de SiC, YAG y nano-diamante con respecto al contenido de polielectrolito (PKV para el SiC, y PAA tanto para el YAG como para el nano-diamante) a sus correspondientes valores de pH natural. En la sección anterior

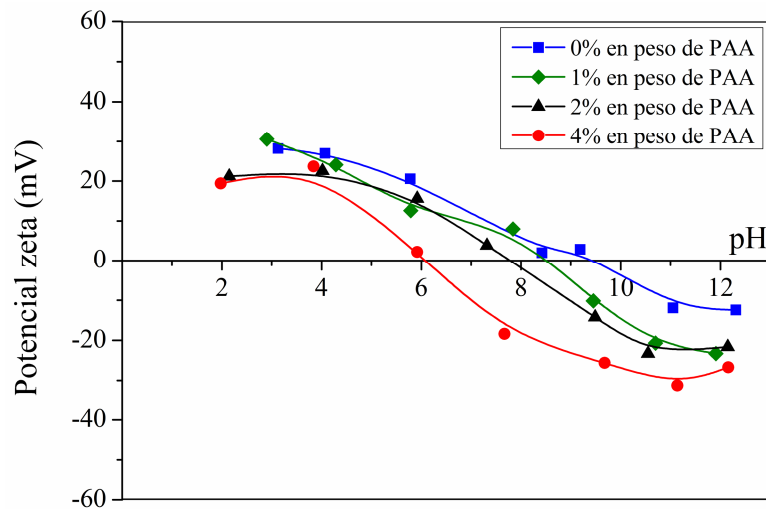


**Figura 4.15.** Evolución del potencial zeta de los diferentes materiales de partida en función del contenido de dispersante.

ya se analizó detalladamente la variación del potencial zeta con respecto al contenido de dispersante tanto para los casos del SiC y YAG, llegándose a la conclusión de que lo más conveniente es emplear un 1,5% en peso de PKV para el SiC y un 0,1% en peso para el YAG. Como es lógico, esas dos elecciones se mantendrán ahora también. En la figura 4.15 puede observarse que la superficie de las nanopartículas de diamante están siempre cargadas positivamente, aunque ciertamente la carga disminuye conforme aumenta el contenido de PAA. Este signo de carga superficial no es el que se busca conseguir porque lo deseable sería que estuvieran cargadas negativamente porque esto sin duda ayudaría a evitar la hetero-coagulación, incluso aunque la carga negativa fuera poca en magnitud absoluta. No obstante, es conveniente recordar que esas medidas se realizaron en condiciones de pH natural, y que las suspensiones concentradas multicomponentes podrían tener un pH natural mayor que las suspensiones individuales diluidas. Merece entonces la pena investigar el comportamiento de la carga superficial del polvo de nano-diamante a ese valor de pH, que se ha medido experimentalmente resultando un pH de ~8. Un aspecto que ya es positivo de por sí es que este valor pH es ligeramente superior a los requeridos para garantizar la estabilidad coloidal de las suspensiones de SiC y YAG. Como se puede observar en la figura 4.15, a pH de ~8 la carga superficial del nano-diamante sí que presenta un cambio de positiva a negativa conforme aumenta el contenido de PAA,

que se da a un contenido de PAA de  $\sim 2.2$ . Con esta información se ha escogido entonces un 4% en peso de PAA de cara a preservar la estabilidad coloidal con un potencial zeta de  $-18$  mV. Este contenido de defloculante es mayor que los requeridos por el SiC y YAG, lo que parece lógico si se considera que en el caso del nano-diamante la superficie específica disponible para absorber el polielectrolito es mucho mayor porque su tamaño de partícula es mucho menor (nanopartículas en vez de partículas submicrométricas).

En cualquier caso, para confirmar todavía más esta elección del contenido de PAA para el nano-diamante se ha medido experimentalmente el potencial zeta de suspensiones diluidas de nano-diamante con diferentes contenidos de PAA (en particular, contenidos de 0, 1, 2 y 4% en peso) en función del pH. En la figura 4.16 se presentan los resultados obtenidos. Como puede observarse, el PIE del nano-diamante se desplaza gradualmente hacia valores menores de pH conforme aumenta el contenido de PAA, y además los valores del potencial zeta registrados por debajo del PIE, siendo siempre negativos, son también mayores en valor absoluto. Es evidente concluir a partir de la figura 4.16 que no pueden usarse contenidos de PAA inferiores

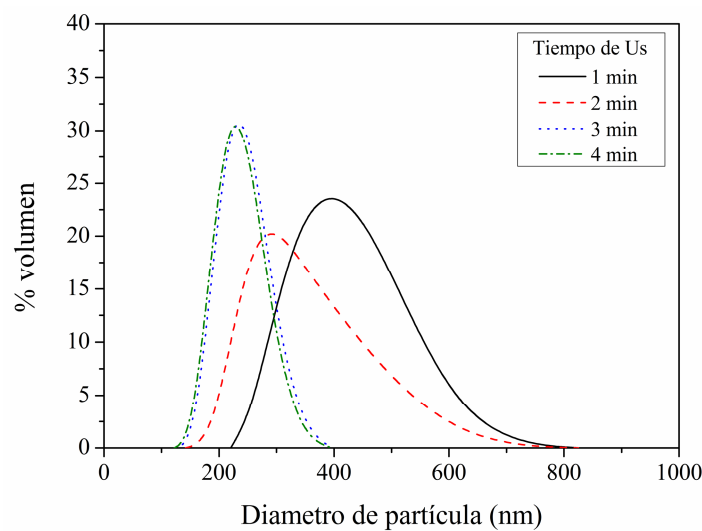


**Figura 4.16.** Evolución del potencial zeta de suspensiones diluidas de nano-diamante con diferente contenido de PAA, en función del pH.

al 2% en peso porque es la única forma de garantizar que el nano-diamante tenga un PIE inferior al pH natural de  $\sim 8$  que tienen las suspensiones concentradas multi-

componentes. Con un 4% en peso de PAA el PIE se registra a pH de  $\sim 6$ , y esto va a asegurar que el potencia zeta del nano-diamante al pH de trabajo de  $\sim 8$  sí que es lo suficientemente intenso y de signo correcto como para garantizar su estabilidad.

Debido a la conocida tendencia que tienen las nanopartículas a aglomerarse, antes de preparar las suspensiones concentradas multi-componentes resulta conveniente explorar previamente la posibilidad de usar la sonda de ultrasonido para mejorar la dispersión del polvo de nano-diamante. En la figura 4.17 se muestra como varía la distribución volumétrica de tamaños de partícula en función del tiempo de aplicación de ultrasonidos para suspensiones diluidas de nano-diamante defloculadas con un 4% en peso de PAA y en condiciones de pH de  $\sim 8$ . Como puede observarse en

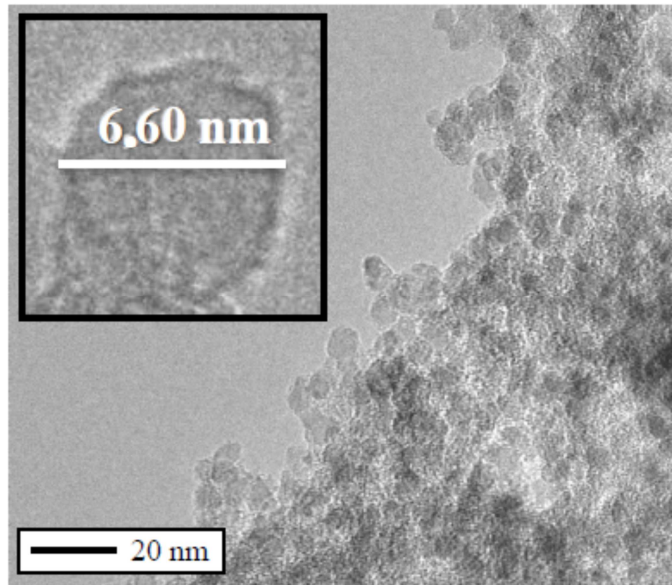


**Figura 4.17.** Distribución en volumen de los tamaños de partícula del nano-diamante con 4% en peso de PAA, en función del tiempo de aplicación de ultrasonidos a pH 8.

la figura, las distribuciones se desplazan hacia valores de tamaños de partícula menores conforme aumenta el tiempo de aplicación de ultrasonido. El mejor estado de dispersión se consigue con 3 minutos de ultrasonidos, condición para la que el tamaño aparente de partícula es de  $\sim 245$  nm. Para tiempos de ultrasonidos mayores de 3 minutos la tendencia empieza ya a invertirse, y el tamaño medio de partícula comienza a aumentar. Conviene en cualquier caso mencionar que los valores de los tamaños aparentes de partícula en realidad están sobreestimados, y son de hecho menores. Esto se debe a que la técnica de dispersión laser usada para evaluar los

tamaños de partícula mide la distribución de tamaños pondera en volumen, no la distribución de tamaños pondera en área. Así por ejemplo, si se asume que la distribución de tamaños de partículas obedece a la típica distribución lognormal es entonces fácil calcular que la relación entre los tamaños de partícula ponderados en volumen o aritméticamente viene dada por la expresión es  $e^{3\sigma^2}$ , donde  $\sigma$  es la desviación de la función lognormal.

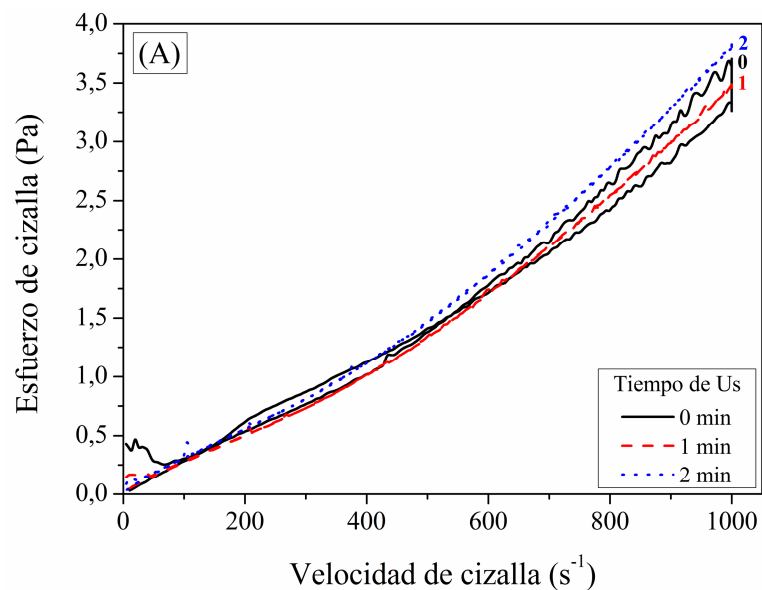
En cualquier caso, el tamaño verdadero de las nanopartículas individuales de diamante está comprendido entre 6 y 7 nm según indican las especificaciones del fabricante, y tal y como se ha confirmado también aquí de manera independiente mediante MET (ver la micrografía de la figura 4.18). La comparación de estos valores con los medidos mediante dispersión laser permite concluir entonces que el nano-diamante se aglomera incluso aunque el procesado coloidal acuoso se efectúe en las mejores condiciones de dispersión para las suspensiones concentradas de SiC+YAG+nano-diamante. En principio van por tanto a existir nanoclusters de diamante que desde el punto de vista reológico se comportarán como unidades independientes.



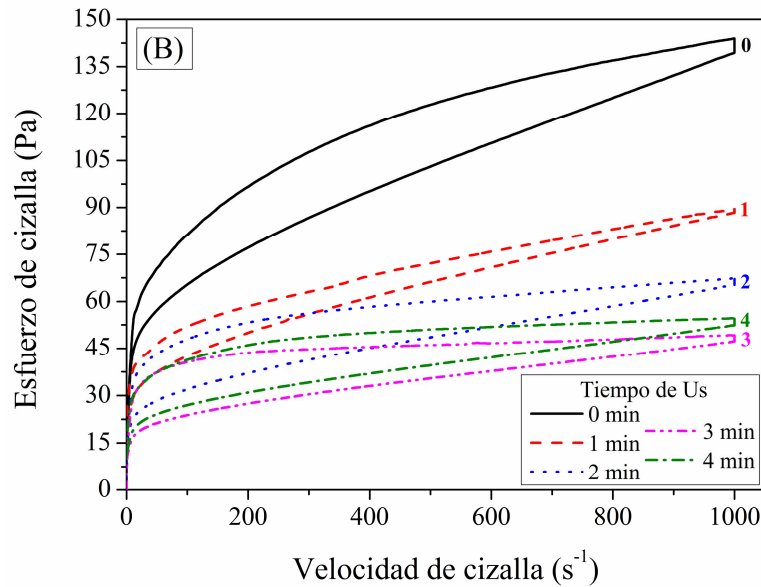
**Figura 4.18.** Micrografía de MET de las nanopartículas de diamante en su condición de adquisición.



Con la información extraída de los estudios realizados en las suspensiones individuales diluidas se prepararon a continuación suspensiones concentradas de SiC+YAG tanto sin como con nano-diamante. Las condiciones particulares de preparación fueron las siguientes: valores de pH natural (es decir, 7 y 8 sin y con nano-diamante, respectivamente), contenido en sólidos totales del 20% en volumen, y contenido de dispersante del 4% en peso de PAA para el nano-diamante, del 0,1% en peso de PAA para el YAG y del 1,5% en peso de PKV para el SiC. La figura 4.19 muestra las curvas de flujo de las suspensiones concentradas de SiC+YAG sin y con nano-diamante, para diferentes tiempos de aplicación de ultrasonidos. Como se puede observar en la figura 4.19A, las viscosidades de la suspensión sin nano-diamante son ciertamente bajas sea cual sea el tiempo de ultrasonidos aplicado (en particular son de 2,8, de 2,5 y de 2,7 mPa·s para 0, 1 y 2 minutos, respectivamente), y de hecho están caen del límite de detección del reómetro. También puede observarse que a pesar de su baja viscosidad la suspensión que no se sonicó exhibe algo, pero poco, de tixotropía (en particular 17 Pa/s), y que ésta va disminuyendo gradualmente conforme se aplica ultrasonidos (en particular 10 y 6 Pa/s después de 1 y 2 minutos, respectivamente). En caso de las suspensiones con nano-diamante es algo diferente.



**Figura 4.19.** Curvas de flujo de las suspensiones concentradas de (A) SiC+YAG y (B) SiC+YAG+nano-diamante al 20% en volumen de sólidos, en función de la sonicación.

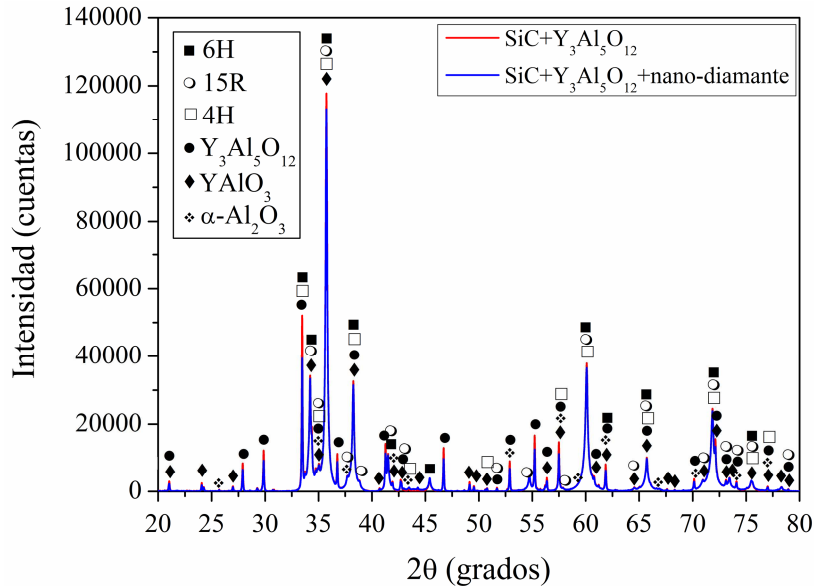


**Figura 4.19.** Continuación.

Según se muestra en la figura 4.19B, ahora que es esencial el uso de la sonicación ya que la agitación mecánica por sí sola no es capaz de proporcionar un grado de estabilidad adecuado. Otro aspecto destacable es que, tal y como ya se esperaba que ocurriera, las suspensiones con nano-diamante presentan una mayor viscosidad (en particular de 330, 192, 171, 134 y 146 mPa·s para 0, 1, 2, 3, 4 minutos de sonicación, respectivamente) que las suspensiones con sólo SiC y YAG. Además, también exhiben una tixotropía mucho más pronunciada (en particular de 15.700, 5.700, 10.390, 10.100 y 10.500 Pa/s para 0, 1, 2, 3, 4 minutos de sonicación, respectivamente). Otra tendencia interesante visible en la figura 4.19B es que la viscosidad en primer lugar disminuye significativamente conforme aumenta el tiempo de aplicación de ultrasonidos hasta los 3 minutos, y después aumenta pero sólo de manera moderada para tiempos mayores. Esta tendencia se atribuye a que las nanopartículas de diamante se reaglomeran, que es una conclusión que ya se alcanzó gracias al análisis de las distribuciones de tamaño de partícula mostradas en la figura 4.17. No está muy claro en este momento cuáles son las causas concretas por las que ocurre esta reaglomeración con el exceso de aplicación de ultrasonidos, pero es razonable proponer que se debe a la activación de la superficie inducida por el calentamiento comienza ya a predominar sobre la dispersión.

A la vista de los resultados anteriores, se decidió liofilizar las suspensiones de cada serie que exhibían el mejor comportamiento reológico. En particular, éstas son la suspensión de SiC+YAG sonicada durante 1 minuto, y la suspensión de SiC+YAG+nano-diamante sonicada durante 3 minutos. La idea ahora es caracterizar microestructuralmente en detalle las mezclas de polvos resultantes, usando para ello una amplia variedad de técnicas de caracterización (difracción de rayos X, adsorción de N<sub>2</sub>, MEB y MET). Para empezar, en la figura 4.18 se compara los difractogramas de rayos X de la mezcla de polvos de SiC+YAG sin y con nanopartículas de diamante. Como puede observarse, los dos difractogramas son muy similares ya que en los dos aparecen picos de varias de las fases de  $\alpha$ -SiC (politipos 6H, 15R y 4H) y del YAG, YAlO<sub>3</sub> y  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ciertamente, las fases mayoritarias son los politipos 6H y 15R del SiC así como el YAG, mientras que las fases minoritarias son el YAlO<sub>3</sub> y la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En principio no se esperaba encontrar ni YAlO<sub>3</sub> ni  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porque no se añadieron en la formulación de las suspensiones, por lo que su presencia se justifica considerando que son impurezas presentes en el polvo comercial de YAG porque su proceso de síntesis no llegó a completarse del todo ( $3Y_2O_3+5Al_2O_3 \rightarrow 6YAlO_3+2Al_2O_3 \rightarrow 2Y_3Al_5O_{12}$ ). También se observa en la figura 4.20 que tanto las posiciones de los picos y sus grados de ensanchamiento son los mismos en los dos difractogramas, y que de hecho la única diferencia relevante entre ellos es que los picos son menos intensos en el caso del difractograma de la mezcla de polvos con nano-diamante. Esto último no es ninguna sorpresa, y de hecho es lo que se esperaba observar considerando que esta mezcla de polvos contiene un 10% en peso de nano-diamante y por lo tanto una menor concentración de SiC y YAG. No obstante, un detalle que sí que llama la atención es que en el difractograma de la mezcla de polvos con nano-diamante no aprecian, al menos de manera evidente, picos de difracción que puedan atribuirse al diamante. Esto debe de estar relacionado con el carácter nanocrystalino del diamante, tal y como mostraron las micrografías de MET y como se deduce del marcado aumento de la superficie específica (de 11,8 a 24,5 m<sup>2</sup>/g registrado con la adición de nano-diamante). La combinación de tamaños de nanopartículas tan pequeñas, junto con el hecho de que los átomos de carbono tienen un factor de dispersión de rayos X muy pequeño, hace que los picos del diamante

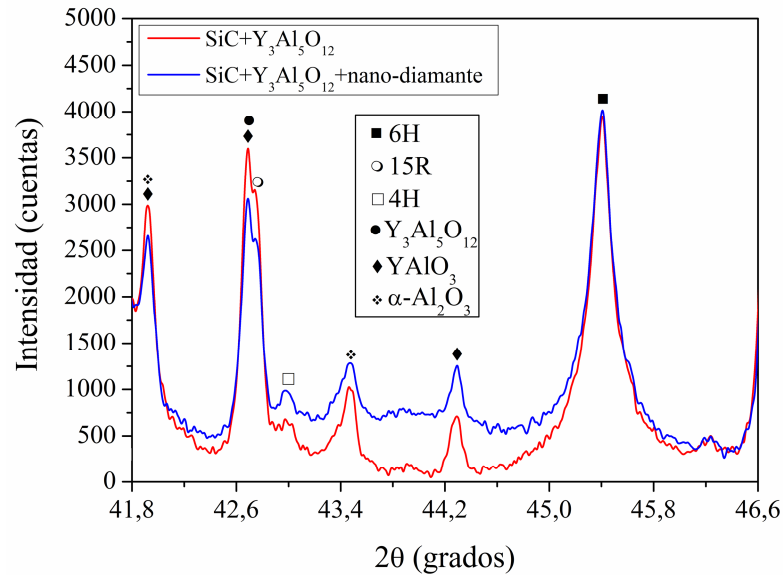
sean muy débiles y anchos lo que sin duda dificulta su observación. Otra posible explicación que se ha descartado es que se hubieran formado soluciones sólidas con átomos de C como solutos dentro de la red cristalina del SiC y/o del YAG, lo que es ciertamente imposible porque no se utilizaron disolventes durante la preparación de las suspensiones y porque no cabe esperar que ocurra difusión de C durante el procesado coloidal acuoso a temperatura ambiente o durante la liofilización a  $-50^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 4.20.** Diffractograma de rayos X para las mezclas de polvos de SiC+YAG sin y con nano-diamante obtenidas mediante liofilización de las mejores suspensiones acuosas.

Además, si se hubieran formado soluciones sólidas los picos de difracción del SiC y/o del YAG se tendrían que haber desplazado de sus posiciones y también quizás ensanchado, que son fenómenos que no se han observado experimentalmente. Otro aspecto que descarta la formación de soluciones sólidas es la reducción observada en las intensidades difractadas porque esto refleja la presencia de una fase adicional. Así pues, una comprobación que podría confirmar la presencia de picos de nanodiamante en el espectro de difracción de rayos X sería analizar más en detalle las intensidades difractadas por las mezclas de polvo sin y con nano-diamante alrededor de  $43,93^{\circ} 2\theta$  porque precisamente esa es la posición teórica del pico más intenso (con índices de Miller 111) de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras del diamante. Como se puede observar en la figura 4.21, a pesar de que la mezcla de

polvos con diamante difracta menos intensamente en el resto del difractograma, en el intervalo  $42,85-46^\circ 2\theta$  ocurre todo lo contrario y la intensidad difractada es mayor. De

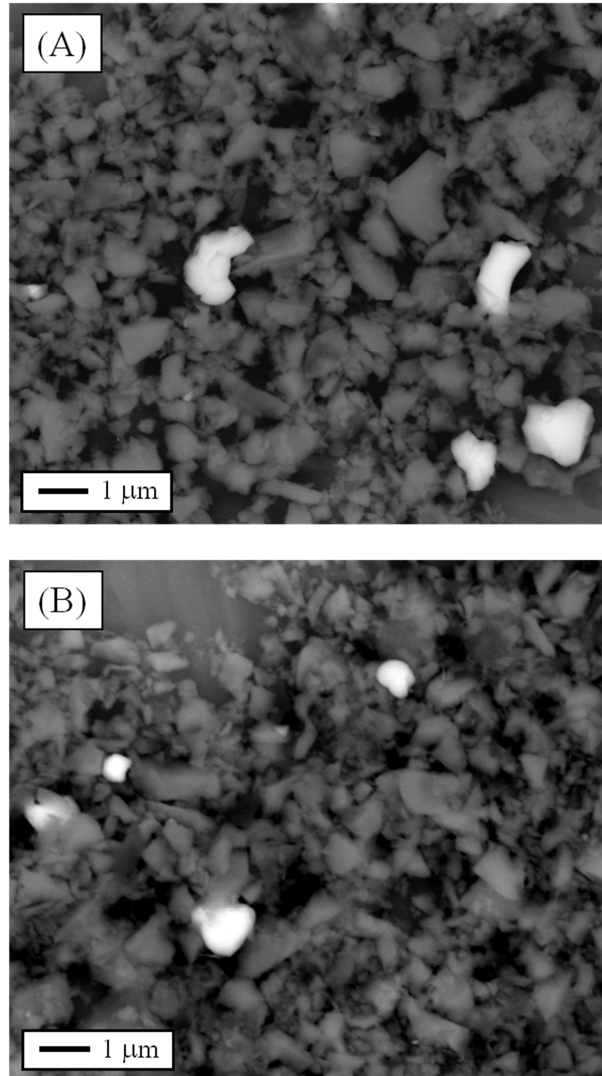


**Figura 4.21.** Comparación de los difractogramas de rayos X en el rango angular comprendido entre  $41,8$  y  $46,6^\circ 2\theta$ .

hecho se observa que es un aumento de intensidad simétrico y ancho, y con máximo localizado a  $\sim 43,93^\circ$ , lo que permite concluir que está producido por la presencia en esa posición angular de un pico de difracción muy débil y ancho. El cálculo teórico realizado con la formula de Scherrer<sup>38</sup> para cristalitas de 6 nm de tamaño es enteramente consistente con la anchura del aumento de intensidad registrado experimentalmente, por lo que se puede concluir de manera cierta que se trata en realidad del pico 111 del diamante. En consecuencia puede decirse que los difractogramas de rayos X de las dos mezclas de polvos son los que cabían esperar en base a sus composiciones nominales, con picos de  $\alpha$ -SiC y YAG en ambos casos y además con picos de diamante en el caso de las mezclas con nano-diamante.

En cualquier caso, parece razonable intentar obtener una confirmación directa de la existencia de todas esas diferentes fases, por ejemplo mediante observaciones de MEB. En la figura 4.22 se muestran micrografías de MEB representativas de las mezclas de polvos de SiC+YAG sin y con nano-diamante. Como puede observarse, en los dos casos el YAG está uniformemente distribuido entre las partículas de SiC, lo

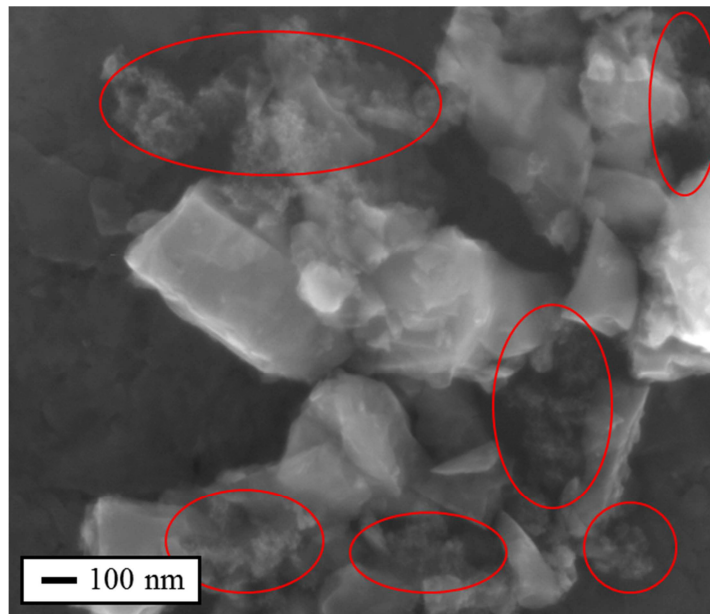
que a su vez indica que las condiciones de procesado coloidal acuoso usadas permiten conseguir una buena dispersión de estas dos fases. En esas micrografías de MEB se observa también que las partículas más abundantes son las de SiC, que es lógicamente lo que cabe esperar en base a las proporciones existentes de ambos compuestos en las



**Figura 4.22.** Micrografías de MEB tomadas con electrones retrodispersados en las mezclas de polvo de SiC+YAG (A) sin y (B) con nano-diamante. Las mezclas de polvos se obtuvieron liofilizando en cada caso las suspensiones con mejores propiedades reológicas.

las mezclas (que era una relación en peso de SiC:YAG de 9:1). Las observaciones de MEB a mayores magnificaciones llevadas a cabo sobre la mezcla de polvos con nano-

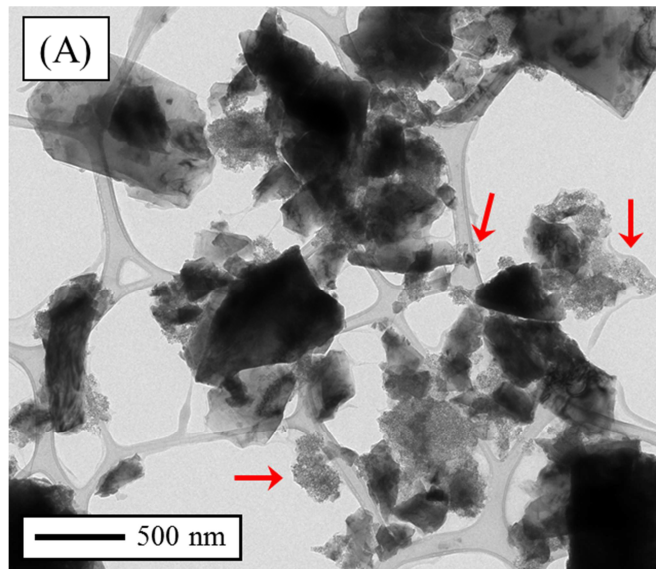
diamante también muestran que existen nano-partículas situadas alrededor de las partículas submicrométricas de SiC y YAG, tal y como se muestra a modo de ejemplo en la micrografía de MEB de la figura 4.23. Conviene mencionar que estas nanopartículas nunca se llegaron a observar durante el exhaustivo análisis de MEB llevado a cabo sobre la mezcla de polvos sin nano-diamante, por lo que es razonable pensar que son las nanopartículas de diamante. De hecho, los espectros de EDXs tomados en modo puntual indicaron que esas nanopartículas son excepcionalmente ricas en carbono y que no contenían a ningún otro elemento químico, lo que ya sí que es una prueba evidente de que se trata de las nanopartículas de diamante. Sin embargo, a pesar de la utilización de las observaciones de MEB, un inconveniente evidente relevante es que no se pueden utilizar para distinguir el verdadero estado de dispersión de las nanopartículas de diamante en la mezcla de polvos porque no tienen suficiente poder de resolución y el diamante tiene una emisión de electrones secundarios baja. Por ello el siguiente paso que se abordó fue realizar observaciones de MET, que es una técnica que en principio sí que debería poder obtener micrografías que arrojen luz en este asunto del estado de dispersión de las nanopartículas de diamante.



**Figura 4.23.** Micrografía de MEB de mayores aumentos de la mezcla de polvos de SiC+YAG+nano-diamante.

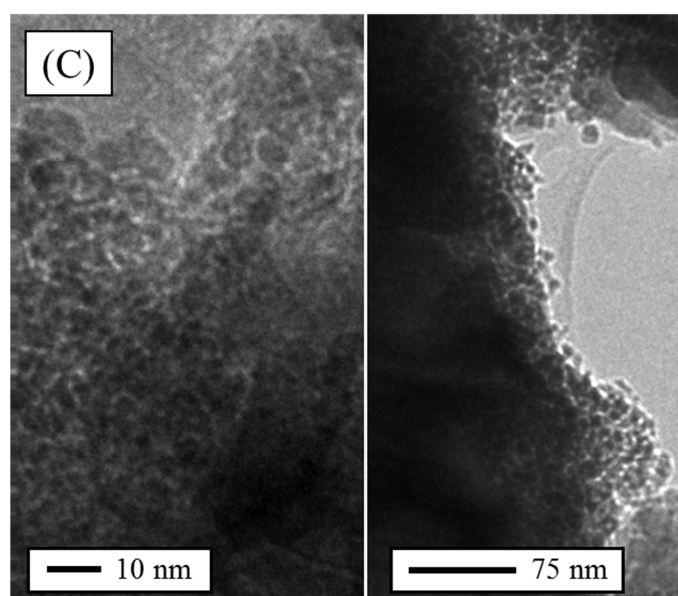
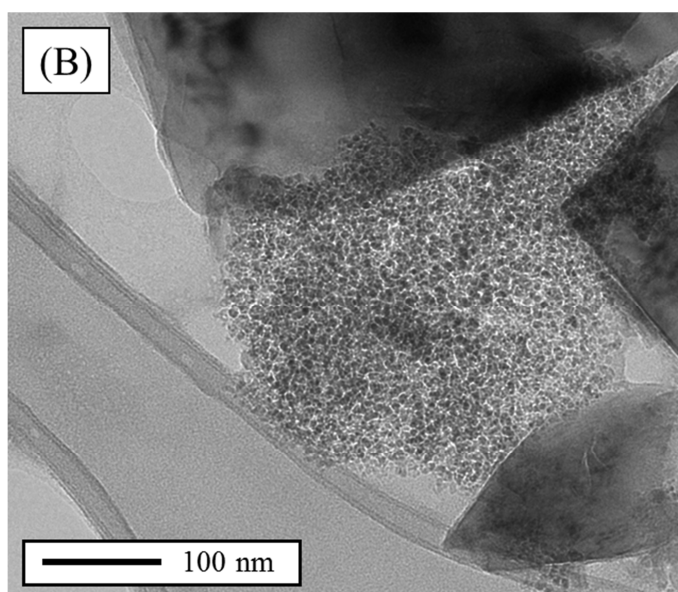
A este respecto la figura 4.24A muestra una micrografía de MET representativa donde pueden observarse los tres estados de dispersión diferentes del nano-diamante encontrados durante las minuciosas observaciones de la mezcla de polvos de SiC+YAG+nano-diamante. El primer lugar se observa que las nanopartículas de diamante pueden formar aglomerados aislados con tamaños que normalmente varían en el rango de ~40-200 nm y cuyo tamaño medio es de ~100 nm. No obstante, en la figura 4.24A también se pueden observar los otros dos estados de dispersión encontrados, pero es más conveniente hacerlo en micrografías de MET tomadas a mayor magnificación tales como por ejemplo las que se muestran en las figuras 4.24B y C.

Como puede observarse en la figura 4.24B, otro de los estados de dispersión del nano-diamante es en la forma de aglomerados con tamaños entre los ~40 y 200 nm, pero que a diferencia de antes que estaban aislados ahora están adheridos a una o en general a varias de las otras partículas. Y por último, en la figura 4.24C puede observarse que las nanopartículas de diamante pueden incluso formar nanodepositos sobre la superficie de otras partículas, aunque en la mayoría de las ocasiones estas superficies estaban de hecho “limpias” de nanodiamante. En cualquier caso, las



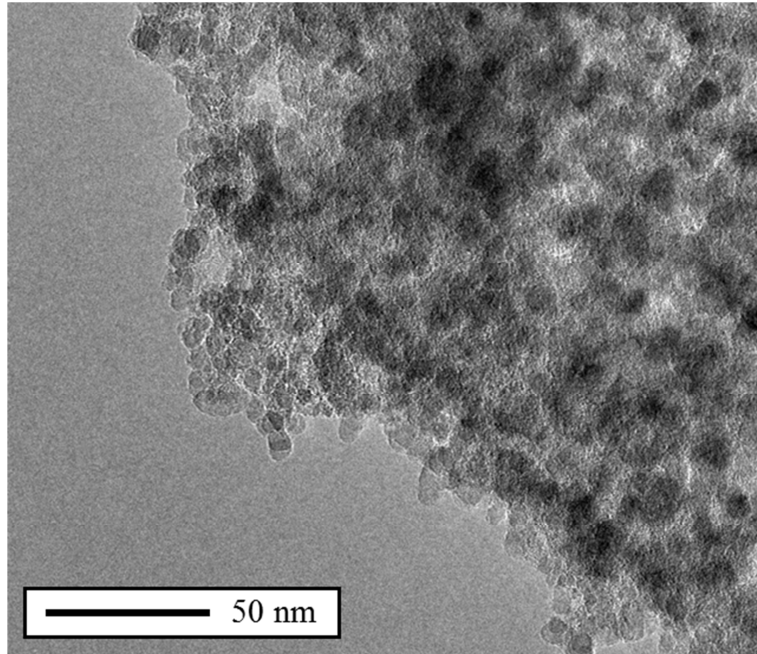
**Figura 4.24.** Micrografías de MET de los diferentes estados de dispersión del nano-diamante observados en la mezcla de polvos de SiC+YAG+nano-diamante tomadas a (A) bajos aumentos y a (B) y (C) altos aumentos. Las flechas en (A) señalan aglomerados aislados





*Figura 4.24. Continuación.*

observaciones realizadas a mayor magnificación, como por ejemplo es la micrografía de MET que se muestra en la figura 4.25, indicaron que los nanoclusters de diamante



**Figura 4.25.** Micrografía de MET de alta magnificación de un nanocluster de diamante mostrando nanopartículas primarias de entre 6 y 7 nm.

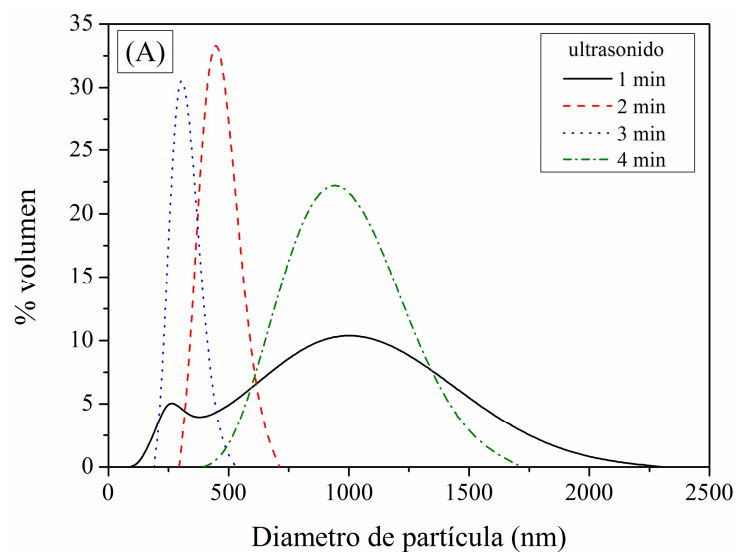
son en realidad porosos porque se aprecian muchas regiones sin contraste de masa entre las nano-partículas primarias.

En definitiva, el conjunto de resultados presentado anteriormente demuestra que se pueden preparar tanto suspensiones como mezclas de polvos bien dispersas de SiC+YAG+nano-diamante si se seleccionan adecuadamente las condiciones de procesado coloidal acuoso. Como es lógico, la idea subyacente es que esas suspensiones y polvos se puedan utilizar para la posterior fabricación de piezas por conformado húmedo o seco, respectivamente, para lo que es necesario primero optimizar de manera apropiada el proceso de sinterización. En este último sentido cabe mencionar que no parece que sea muy viable utilizar un método de sinterización convencional, sino que se va a necesitar emplear alguna de las técnicas de sinterización ultrarápida que se están desarrollando en la actualidad. Esto no significa que el estudio carezca ahora mismo de interés práctico porque lo cierto es que la información de procesado extraída aquí para el caso del SiC podría servir de guía para la preparación de mezclas de nano-diamante con otros carburos, y en especial de los

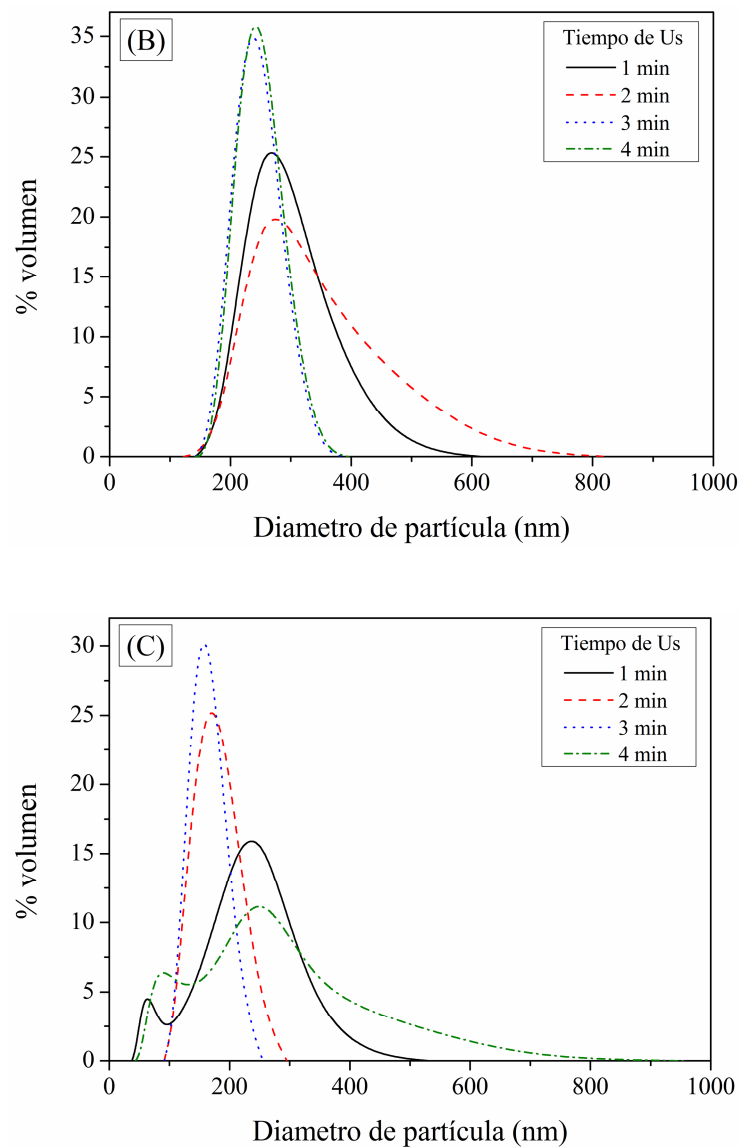
que desarrollan capas pasivantes de  $\text{SiO}_2$  y son menos refractarios (por ejemplo son también el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y los disiliciuros). Además, mientras que se consigue resolver el problema de la densificación de los compuestos cerámicos con nano-diamante sin que éste último se grafitice, al menos las estrategias de procesamiento identificadas aquí se podrán ir aplicando a cerámicos de SiC con nano-grafito porque desde el punto de vista del procesamiento coloidal no deben existir diferencias muy relevantes y desde luego su densificación es mucho más fácil (e incluso puede hacerse con técnicas de sinterización convencionales). Estos compuestos también podrían llegar a ser muy útiles en aplicaciones tribológicas avanzadas porque el grafito tiene un coeficiente de fricción muy bajo, por lo que se espera que se desgasten a un ritmo más lento.

Para concluir conviene hacer algún comentario final sobre la formación de nanoclusters de diamante con un cierto grado de hetero-coagulación. A pesar de que no era un aspecto que se buscaba conseguir, lo cierto es que esto tampoco puede interpretarse como una verdadera limitación de cara a la fabricación de compuestos de SiC submicrométrico con nano-dispersoides. En primer lugar basta considerar que los nanoclusters de diamante tienen un tamaño muy inferior al de las partículas de SiC, y además que son porosos por lo que cabe esperar se contraigan durante la sinterización. De hecho, el cálculo realizado suponiendo un empaquetamiento compacto de nanoesferas de tamaño uniforme<sup>39</sup> indica que el tamaño de los nanoclusters se reducirá en aproximadamente un ~47%, hasta alcanzar entonces aproximadamente los 50 nm o incluso menos. Y en segundo lugar, durante la fase de compactación previa a la sinterización los nanoclusters podrían colocarse en las uniones triples entre el resto de partículas submicrométricas porque la relación de tamaños es  $\sim 6^{39}$  y porque su hetero-coagulación parcial favorece este tipo de distribución. De suceder esto se obtendrían compactos con una densidad en verde mayor, lo que ya de por sí va a beneficiar la posterior sinterización. En cualquier caso, un hecho que es innegable es que el nano-diamante sufre agregación durante el procesamiento coloidal acuoso a pesar de haber usado un polielectrolito (en particular el PAA) para intentar evitarla tanto por efecto de repulsión electrostática como estéricos. La lección de procesamiento que emana es entonces que el PAA contrarresta totalmente las fuerzas atractivas de Van der Waals existentes entre las nanopartículas

de diamante, y por lo tanto que un problema que todavía queda pendiente de abordar en el futuro es precisamente optimizar todavía más las condiciones del procesado coloidal acuoso. De hecho, este asunto va ser esencial cuando lo que se busque sea la preparación de mezclas de polvos de SiC y YAG nanocrystalinos, en lugar de submicrométricos, con nanodiamante. Como sugería merece la pena comentar que una posible estrategia podría basarse en un mayor control del pH de las suspensiones. En la figura 4.26 se muestran medidas complementarias de las distribuciones de tamaños de partícula del nano-diamante a pH de 6, 9 y 10, que junto con las ya presentadas anteriormente a pH 8 en la figura 4.17, indican que su estado de dispersión mejora conforme el pH de la suspensión se hace más básico. Es interesante también que los menores tamaños medios de aglomerado se consiguen en todos los casos con 3 minutos de aplicación de ultrasonidos, y son de ~300, 245, 230 y 160 nm para pH de 6, 8, 9, y 10, respectivamente. En consecuencia, es todavía posible reducir el tamaño de los nanoclusters de diamante hasta en un factor de 1,5 o incluso más, de modo que en principio se podrían llegar a obtener nanodispersoides un tamaño medio



**Figura 4.26.** Distribución en volumen de los tamaños medios de partícula medidos mediante dispersión láser en suspensiones diluidas de nano-diamante con un 4% en peso de PAA, en función del tiempo de aplicación de ultrasonidos a pH (A) 6, (B) 9 y (C) 10.



**Figura 4.26.** Continuación.

tan pequeño como 30 nm. A valores de pH mayores de 10 la superficie de las nanopartículas de diamante tendrá previsiblemente más carga negativa, y su heteroagregación debe ser incluso menor por lo que todavía parece haber margen de mejora para bajar de esos 30 nm. En cualquier caso es necesario tener en mente que el aumento del pH de las suspensiones multicomponentes no será nunca suficiente para lograr una completa mono-dispersión de las partículas individuales de nano-diamante

porque la formación de aglomerados duros es de algún modo un fenómeno inherente de la síntesis de nanopartículas mediante detonación explosiva<sup>40</sup>.

### **4.3. Resistencia al desgaste por deslizamiento lubricado de cerámicos de SiC sinterizados con fase líquida y reforzados con nanodispersoides de grafito.**

#### **4.3.1. Justificación**

Es un hecho ya conocido que el desgaste de materiales cerámicos policristalinos sometidos a contacto deslizante prolongado normalmente ocurre en dos etapas sucesivas con el tiempo de desgaste. En particular, para tiempos de deslizamiento suficientemente cortos se observa un primer régimen de desgaste de intensidad moderada que está controlado por deformación plástica, seguido a un cierto tiempo de deslizamiento de una transición a un segundo régimen de desgaste ya más severo que está controlado por fractura<sup>41-46</sup>. En este segundo régimen de desgaste severo el arranque de grano en la superficie y en la sub-superficie del material ocurre debido a la fractura de las fronteras de grano, y por lo tanto el material sufre una pérdida importante de integridad estructural. Como es lógico, la idea es que en la práctica se utilicen los tribocerámicos de la manera más segura posible, y esto conlleva entonces a que en las aplicaciones tribológicas se trate de evitar funcionar todo lo que se pueda en régimen de desgaste severo, o al menos que su aparición se retrase lo máximo posible. En otras palabras, se persigue que el tribocerámico trabaje dentro de su régimen de desgaste moderado, que es una estrategia que se conoce como “el enfoque de vida segura”. En aquellos casos en los que no se puede evitar que el tribocerámico trabaje bajo el régimen de desgaste severo, entonces un aspecto que es de gran importancia es que se minimice tanto el daño como la velocidad de desgaste, que es la estrategia que se conoce como “el enfoque de fallo seguro”. Sea cual sea el enfoque en el que va a operar el correspondiente tribocerámico, lo cierto es que la resistencia al desgaste por contacto deslizante de los cerámicos policristalinos puede mejorarse de manera efectiva mediante el diseño particular de su

microestructura sin necesidad de utilizar costosos tratamientos de modificación superficial. De hecho, de resultados de investigaciones anteriores se sabe ya que algunas de las directrices actuales de procesado para controlar el desgaste en el caso de las típicas microestructuras de granos equiaxiados son aumentar la dureza<sup>45,46</sup>, promover fronteras de grano más tenaces<sup>42,46</sup>, inducir la aparición tensiones de comprensión en la superficie<sup>43</sup>, reducir el tamaño de grano<sup>41,44</sup>, limitar la cantidad de fase intergranular más blanda<sup>44</sup> y relajar las tensiones internas de tracción<sup>44</sup>. Estas estrategias que se acaban de mencionar pueden aplicarse de manera individual, pero como es lógico, de cara a mejorar la resistencia al desgaste sería mucho más efectivo que se combinara sinérgicamente entre sí.

Otra de las opciones que existe para mejorar la resistencia al desgaste del tribomaterial es introducirle lubricantes internos, que por definición son fases con bajos coeficientes de fricción que se encuentran dispersas de manera homogénea por la microestructura<sup>47</sup>. Conviene mencionar que esta estrategia de lubricación interna es particularmente atractiva en tribosistemas abiertos donde como es evidente no puede utilizarse la típica y más conocida lubricación externa. El grafito y el nitruro de boro hexagonal son dos materiales que tienen un coeficiente de fricción muy bajo, y que por lo tanto, en principio, podrían ser muy útiles de cara a inducir un efecto de auto-lubricación en tribocerámicos. Sin embargo, ambos presentan el problema de que normalmente se sintetizan en forma de polvo con partículas de estructura laminar alargada, que si se orientan al azar en la microestructura del tribocerámico no contribuyen en la práctica a reducir su coeficiente de fricción, porque el área efectiva expuesta al contacto es relativamente pequeña. Por el contrario, la baja dureza de estas fases de baja fricción provoca que aumente la velocidad de desgaste moderado porque está controlada por deformación plástica, de modo que también se suele observar una transición más temprana al régimen de desgaste severo. Todos estos problemas se evitarían si las partículas de grafito y BN se pudieran orientar, mediante un procesado controlado, con su superficie más larga paralela a la dirección del contacto deslizante, pero esto es algo que no es ni mucho menos fácil de conseguir. En principio esta texturación selectiva podría llegar a conseguirse aplicado un método de sinterización asistida por presión uniaxial para fabricar el tribocerámico, pero lo

más común es que en realidad este alineamiento preferente de las partículas autolubricantes no se produzca porque al ser fases muy blandas tienden a deformarse y acomodarse en las fronteras de grano<sup>47</sup>. No obstante, conviene mencionar que en cualquier caso, sea cual sea su distribución concreta en la microestructura del tribocerámico, esas partículas laminares de grafito y BN sí que van a ser ciertamente efectivas de cara a inducir un efecto de lubricación externa en el régimen de desgaste severo<sup>47</sup> una vez que se han sido arrancadas de la microestructura y quedan atrapadas como escombros de desgaste bajo el contacto deslizando.

Considerando todo lo que se ha mencionado anteriormente, en esta parte del estudio que sigue a continuación se ha investigado la posibilidad de utilizar como fase autolubricante a nanopartículas equiaxiadas de grafito en lugar de a las típicas partículas laminares. Así pues, se ha preparado un sistema modelo mediante SPS que consiste en un mismo cerámico de SiC sinterizado con fase líquida de YAG sin y con nanodispersoides de grafito en su microestructura, y se han comparado las resistencias al desgaste por contacto deslizando lubricado. Este parte del estudio se correlaciona con la sección inminentemente anterior porque allí es donde se preparó y caracterizó el material de partida que se va emplear ahora para la fabricación de estos dos tribocerámicos<sup>48</sup>. Lógicamente, el fin último que se persigue con este estudio en particular es diferente, ya que lo que se busca es extraer nuevas directrices para el diseño microestructural de cerámicos policristalinos altamente resistentes al desgaste para aplicaciones ingenieriles avanzadas.

#### **4.3.2. Metodología experimental específica.**

Los materiales utilizados en este estudio fueron las mezclas de polvos de SiC+YAG sin y con nano-diamante que se prepararon y caracterizaron en el apartado anterior. Estas dos mezclas de polvos se sinterizaron mediante SPS de manera que se obtuvieron dos materiales diferentes, uno sin fase lubricante y otro con fase lubricante de grafito. Conviene indicar que la idea subyacente es de hecho utilizar de manera deliberada al nano-diamante como fase precursora de los nanodispersoides equiaxiados de grafito porque si no se impide su grafitización in situ durante el SPS

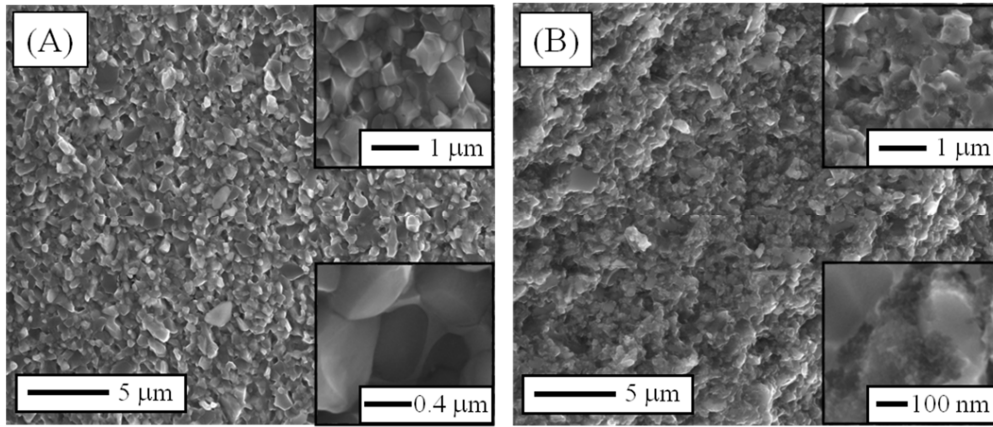


se va a obtener de manera sencilla un tribocerámico con la arquitectura microestructural deseada. Se ha escogido esta ruta de fabricación porque otras posibles fuentes de grafito alternativas al uso del nano-diamante, como pueden ser usar directamente el nano-grafito o el negro de carbón, podrían evolucionar durante el SPS hacia la morfología de equilibrio laminar del grafito. El tratamiento de SPS se realizó en vacío a una temperatura máxima de 1800 °C durante 5 minutos, con una rampa de calentamiento de 200°C·min<sup>-1</sup> y aplicando 100 MPa de presión. Como puede apreciarse, la rampa de calentamiento es muy rápida, no los más normales 100°C·min<sup>-1</sup>, y se escogió así para asegurar que se conseguía una completa densificación con fase líquida sin apenas crecimiento de los nanodispersoides de grafito.

Los materiales sinterizados se ensayaron mecánicamente para determinar su dureza y tenacidad (empleando cargas de 98 N en los ensayos de indentación Vickers), y tribológicamente bajo condiciones de lubricación con lubricante diesel comercial a una carga de 130 N y una velocidad de rotación de 25 rpm. Lógicamente, los dos tribocerámicos de SiC fueron caracterizados microestructuralmente en detalle tanto antes como después de los ensayos tribológicos a fin de correlacionar la microestructura con las propiedades e identificar los modos de desgaste, usando para ello las técnicas ya descritas suficientemente en el capítulo 3.

#### **4.3.3. Observaciones experimentales y análisis.**

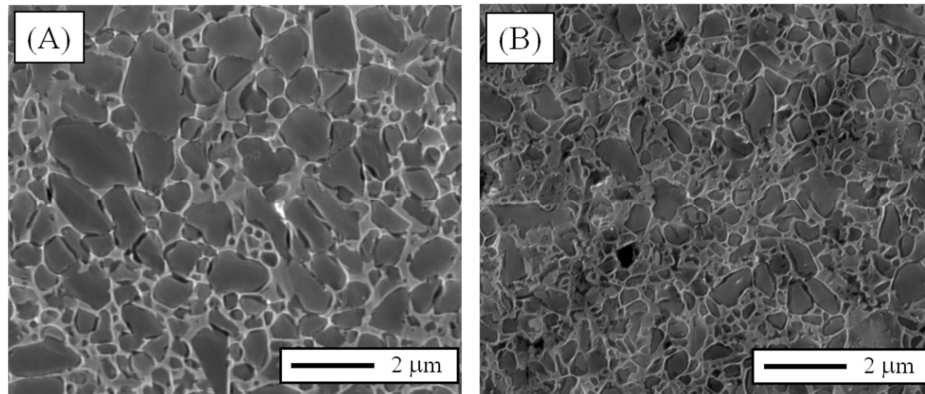
En la figura 4.27 se muestran las micrografías de MEB, tomadas a una magnificación intermedia, representativas de las superficies de fractura de los tribocerámicos sin y con nano-dispersoides. Como puede observarse, los dos materiales se han roto con un modo de fractura intergranular, por lo que se puede deducir que al menos este tipo de nanodispersoides no afecta al modo de fractura predominante. En esas micrografías también puede observarse que los dos materiales son totalmente densos, y que ambos tienen una microestructura con granos de SiC equiaxiados. No obstante, al menos a simple vista parece deducirse que los granos de SiC son de hecho más pequeños y tienen un tamaño más uniforme en el caso del compuesto con nano-dispersoides.



**Figura 4.27.** Micrográficas de MEB representativas de la superficie de fractura de los cerámicos (A) sin y (B) con nano-dispersoides, a magnificación moderada. Los cuadros que se han insertado muestran detalles de interés a mayor nivel de magnificación.

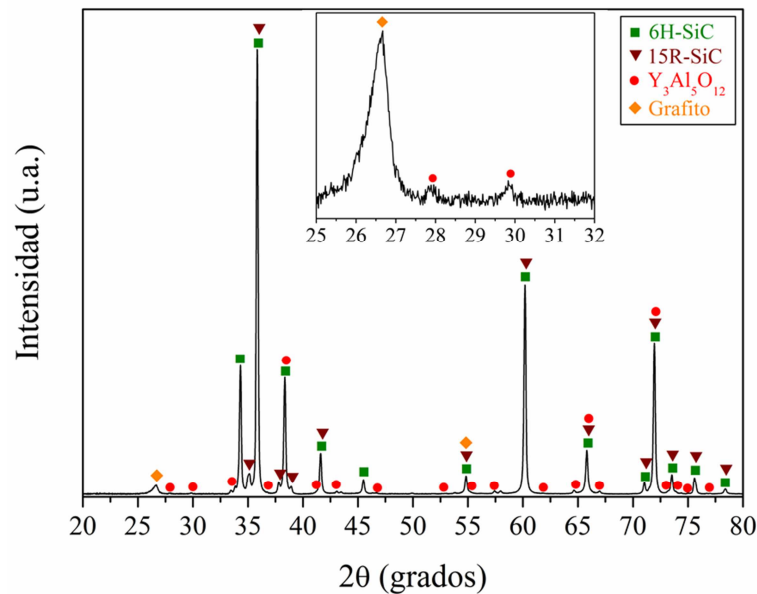
Para confirmar esta observación visual deducida de las superficies de fractura se tomaron micrográficas de MEB de las superficies pulidas de cara a hacer mediciones más exhaustivas del tamaño medio de los granos de SiC porque es un hecho conocido que el tamaño de grano afecta a la resistencia al desgaste. En la figura 4.28 se muestra un ejemplo de micrográficas representativas de la microestructura de cada material. El tamaño medio de los granos de SiC medido resultó ser de aproximadamente unas  $0,7\ \mu\text{m}$  en el caso del cerámico sin nano-dispersoides, y de  $0,6\ \mu\text{m}$  en el caso del compuesto con nano-dispersoides. Así pues, aunque la diferencia es pequeña, sí que el tamaño de grano es menor en el tribocerámico con nano-dispersoides. Además, también puede observarse que en la figura 4.28 que el tamaño de grano es mucho más homogéneo en este último caso, y que el cerámico de referencia sin nano-dispersoides exhibe una dispersión de tamaños más grande donde conviven granos de SiC pequeños con granos de tamaño tan grande como de hasta  $2\ \mu\text{m}$ . Otra característica distintiva que se aprecia entre ambos materiales es que, tal y como se puede observar en la figura 4.27A, el tribocerámico sin nano-dispersoides tiene las fronteras de grano que son típicas de los cerámicos sinterizados con fase líquida. Sin embargo, además de la fase intergranular secundaria óxida, la figura 4.27B muestra que el tribocerámico con nano-dispersoides tiene un manto unidimensional de nanopartículas situadas sobre las caras de los granos de SiC. Esas nanopartículas están además distribuidas de manera homogénea por toda la

microestructura, son equiaxiadas, y tienen un tamaño uniforme que está en el rango comprendido entre los 20 y 50 nm.



**Figura 4.28.** Micrografías de MEB representativas de la superficie pulida de los cerámicos (A) sin y (B) con nano-dispersoides, a magnificación moderada. Las imágenes de MEB se tomaron tras el correspondiente marcaje con plasma para el revelado de la microestructura.

Con el fin de identificar la composición de los nano-dispersoides en el material compuesto se ha medido su difractograma de rayos X. Como puede observarse en la figura 4.29, en el difractograma de este tribocerámico aparecen picos atribuibles a politipos de  $\alpha$ -SiC que lógicamente se deben a los de SiC, al YAG que se deben a la fase intergranular secundaria, y al grafito. Los picos provenientes del grafito son de hecho muy anchos, de donde se puede deducir que tal y como se perseguía el nano-diamante se ha grafitizado durante el SPS dando lugar a nano-dispersoides de grafito. Es conveniente mencionar que no se ha efectuado un análisis cuantitativo de la composición de fases a partir de ese difractograma, sino tan sólo un análisis cualitativo. No obstante, si se asume que el nano-diamante ha transformado completamente a grafito, es fácil calcular a partir de la composición nominal del material y de las densidades de las fases presentes que el compuesto debe contener un 79,6% en volumen de SiC, un 6,2% en volumen de YAG, y un 14,2% en volumen de grafito. Por otra parte hay que indicar que el difractograma de rayos X de tribocerámico de referencia sin nano-dispersoides sólo presentaba, tal y como cabía esperar, picos atribuibles al  $\alpha$ -SiC y al YAG, y por tanto puede deducirse con los mismos razonamientos de antes que tiene su composición es de un 92,8% en volumen de SiC y un 7,2% en volumen de YAG.



**Figura 4.27.** Difractograma de rayos X del tribocerámico compuesto con nano-dispersoides. Se incluye también un detalle de la zona del espectro donde aparece el pico más representativo del grafito.

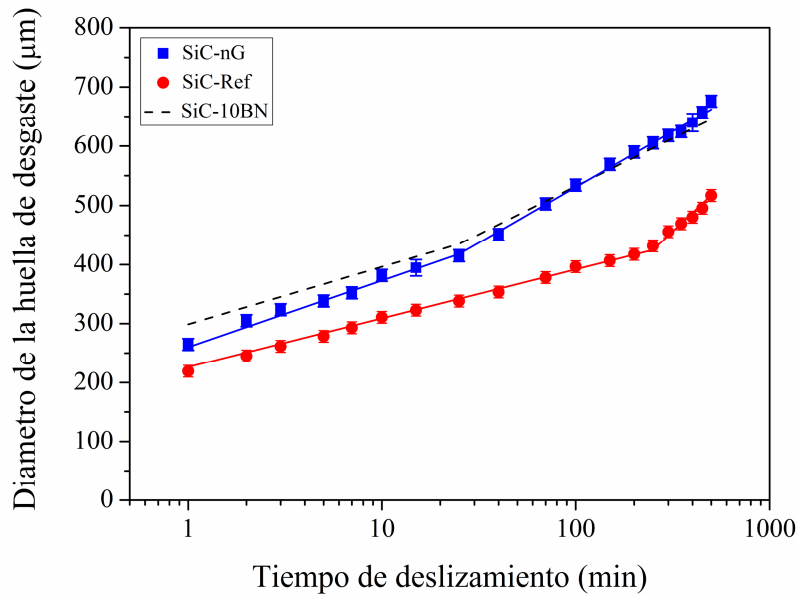
Con la información microestructural disponible ya puede extraerse alguna conclusión de interés. En particular, el tamaño de grano ligeramente inferior y ciertamente más uniforme del material compuesto indica que las nanopartículas de diamante, o las nanopartículas de grafito una vez que el nano-diamante se ha grafitizado, influyeron en la sinterización rápida del SiC asistida por fase líquida. A continuación se va a explicar en cierto grado de detalle cómo afectó<sup>49</sup>. En primer lugar es razonable pensar que los nanodepósitos de diamante o grafito y los nanoclusters adheridos interfieren durante las etapas de reacción en la intercara sólido-líquido responsables de las fases de disolución y reprecipitación de la sinterización con fase líquida. En segundo lugar es lógico asumir que los nanoclusters, tanto si están adheridos como aislados, son obstáculos para la difusión de los átomos de Si y C. Y en tercer lugar, la adicción de nano-diamante reduce la fracción en volumen de SiC (desde el 92,8 al 79,6% en volumen), y entonces aumenta la distancia entre granos. La combinación de estos tres efectos mencionados hace que se ralentice la cinética de crecimiento de grano por el proceso de maduración de Ostwald, que en la sinterización con fase líquida implica que los granos más grandes

crecen a expensas de los pequeños. Esto es exactamente lo que se observa experimentalmente cuando se comparan los tamaños de grano medidos en los materiales sin y con nano-dispersoides.

En lo que respecta a las propiedades mecánicas, los valores de dureza medidos por indentación Vickers fueron de  $25,1 \pm 0,7$  y  $12,9 \pm 0,9$  GPa para los tribocerámicos sin y con nano-dispersoides de grafito, respectivamente. Conviene recordar que el compuesto con grafito contiene una cantidad menor de YAG como fase secundaria (en particular de un 6,2 frente a un 7,2% en volumen), que al ser más blanda que el SiC hubiera resultado en un aumento de la dureza, y que los dos tribocerámicos son totalmente densos por lo que la dureza no se ve afectada por efecto de porosidad residual. Así pues, en este escenario es lógico atribuir la menor dureza del material compuesto al hecho de que contiene partículas de grafito, que son ciertamente mucho más blandas que las de SiC y YAG, dispersas por toda la microestructura, y también a que las interfases son ahora más débiles (es decir, a que la cohesión de los granos es peor<sup>47</sup>) de modo que son más propensas a sufrir fallas de cizalladura microscópicas.

Por el contrario, el material compuesto es sin embargo marcadamente más tenaz, con una tenacidad medida mediante ensayos de indentación Vickers de  $4,3 \pm 0,5$  MPa·m<sup>1/2</sup> frente a los  $2,9 \pm 0,2$  MPa·m<sup>1/2</sup> del material sin nano-dispersoides. De algún modo este aumento de tenacidad llama la atención puesto que las micrografías de las muestras rotas mostradas en la figura 4.27 revelaron que en ambos casos la fractura se producía de modo intergranular, y el material sin nano-dispersoides tiene un tamaño medio de grano mayor que debería de haber beneficiado a la tenacidad a fractura. En consecuencia parece razonable pensar que la mayor tenacidad del material compuesto (con nano-grafito) se debe esencialmente a que la deformación de las partículas blandas de grafito contribuye a disipar parte de la energía en punta de fisura.

La figura 4.30 compara ahora las curvas de desgaste por deslizamiento lubricado medidas para el tribocerámico sin y con nano-dispersoides de grafito. Como



**Figura 4.30.** Curva de desgaste por deslizamiento lubricado para el tribocerámico sin y con nano-dispersoides de grafito. Se ha añadido también la curva medida con anterioridad para un cerámico de SiC fabricado por SPS asistida con fase líquida y que contenía un 10% en volumen de partículas de BN con morfología laminar<sup>47</sup>.

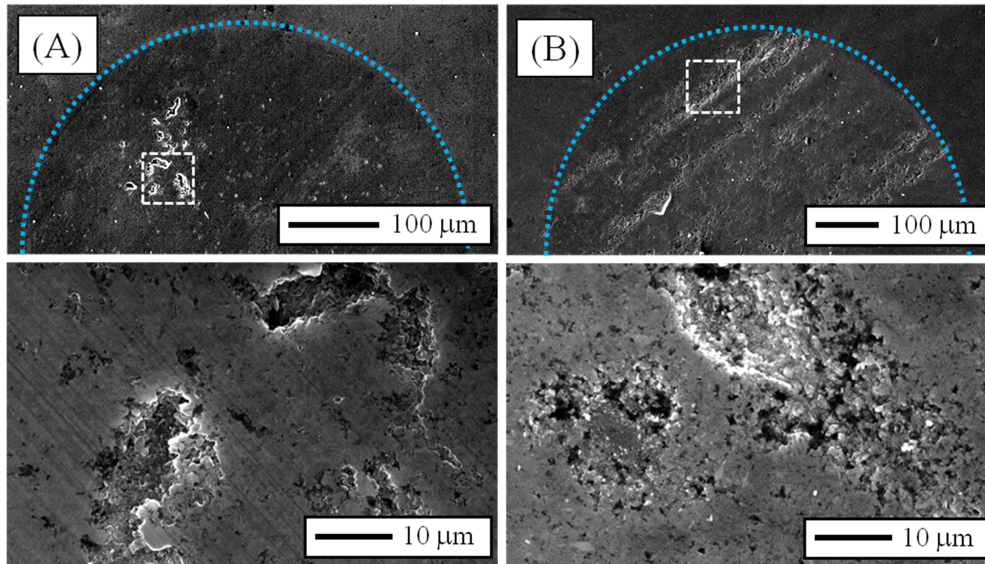
puede observarse, la forma de las curvas de desgaste es la que suele ser común en los cerámicos policristalinos. En particular, en ambos casos se aprecia que existe una primera etapa inicial de desgaste donde se genera un daño más reducido (que es el tramo de desgaste moderado), seguido de una transición a un determinado tiempo de deslizamiento a segunda etapa de desgaste con mayor introducción de daño (que es el tramo de desgaste severo). Sin embargo, también pueden observarse diferencias cuantitativas importantes entre los dos tribocerámicos. En concreto, es evidente en la figura que el tribocerámico compuesto es el menos resistente de los dos al desgaste moderado porque presenta un daño mayor medido en términos del tamaño de la huella de desgaste y además se desgasta más rápido con una velocidad de desgaste de  $\sim 115$  frente  $80 \mu\text{m}/\log(t)$ , respectivamente. Por otro lado, también se observa que el tribocerámico con nanodispersoides de grafito entra más pronto que el otro en el régimen de desgaste severo, y en particular unas 10 veces antes (los tiempos de transición son de  $\sim 25$  y  $250$  min, respectivamente). No obstante, en el régimen de desgaste severo las tendencias descritas anteriormente se invierten, y el material compuesto es el que ahora se desgata más lento de los dos con una velocidad de

desgaste de 187 frente 310  $\mu\text{m}/\log(t)$ , respectivamente. El daño total acumulado sigue siendo siempre mayor para el tribocerámico compuesto, pero esto se debe simplemente a que el tiempo de deslizamiento total alcanzado en los ensayos de desgaste se limitó a los 500 minutos. Por las tendencias de las curvas de desgaste es razonable extrapolar que para tiempos de deslizamiento mucho mayores de 500 minutos el daño de desgaste acumulado será finamente menor en el tribocerámico compuesto, lo que por parte es además el resultado que cabe esperar por tener una velocidad de desgaste menor en el régimen de desgaste severo.

Para intentar justificar estos resultados de desgaste se midieron algunos coeficientes de fricción en tiempos de deslizamiento escogidos dentro de los regímenes de desgaste moderado y severo. En el régimen de desgaste moderado se observó que el coeficiente de fricción medio era el mismo de 0,15-0,16 dentro del error experimental para los dos tribocerámicos. Sin embargo, sí que se observaron diferencias en los coeficientes de fricción dentro del régimen de desgaste severo, ya que el tribocerámico sin nano-dispersoides de grafito lo tiene de 0,25 y el tribocerámico con nano-dispersoides de grafito lo tiene de 0,19. Conviene mencionar que estas tendencias de los coeficientes de fricción son las mismas que ya se han observado anteriormente en tribocerámicos de SiC con partículas laminares de BN dispersas en su microestructura<sup>47</sup>. Como es lógico, esto hace pensar que la explicación subyacente es también la misma. También hay un par de aspectos que están muy claros. En primer lugar, los nano-dispersoides de grafito no inducen un efecto de autolubricación durante el desgaste moderado, lo que se atribuye a que el área de grafito expuesta directamente al contacto deslizante es muy baja porque la mayoría de los nano-dispersoides se encuentran atrapados entre las caras de los granos de SiC. Y en segundo lugar, los nano-dispersoides de grafito sí que inducen el efecto de lubricación externa adicional durante el desgaste severo, lo que se atribuye a que actúan como terceros cuerpos con baja fricción cuando quedan atrapados bajo el contacto deslizante.

La figura 4.31 muestra varias micrografías de MEB representativas del daño a la finalización de los ensayos de desgaste, tanto a escala macroscópica como

microscópica. Como puede observarse, las huellas de desgaste de los dos materiales presentan unos arañazos superficiales que son característicos del daño inducido por plasticidad. Además, en los dos tribocerámicos también se observan agujeros producidos por el arranque de material de la superficie y sub-superficie. Estas observaciones lo que están reflejando es simplemente que han ocurrido fases de desgaste moderado y de desgaste severo. Una apreciación también relevante es que la



**Figura 4.31.** Micrografías de MEB representativas de las huellas de desgaste al final de los ensayos tribológicos en los tribocerámicos (A) sin y (B) con nano-dispersoides de grafito.

comparación entre las micrografías de MEB de los dos tribocerámicos indica que la extensión del daño, en lo que se refiere tanto al tamaño de la huella de desgaste como de la cantidad de material eliminado, es sin lugar a dudas mucho mayor en el tribocerámico con nano-dispersoides de grafito. De este modo, las observaciones de MEB concuerdan perfectamente con los resultados de las curvas de desgaste mostradas en la figura 4.30.

En lo que sigue se van a interpretar los datos de desgaste en términos de un modelo simple de la mecánica de fractura porque la idea es poder extraer directrices de procesamiento de tribocerámicos más resistentes al desgaste. Se ha propuesto que bajo contacto deslizante por la acción de las fuerzas normales y laterales primero durante la fase de desgaste moderado se introduce daño por deformación plástica en la forma



de dislocaciones que se acumulan en las diferentes fases como función del tiempo de deslizamiento ( $t$ ). Esto a su vez genera la aparición de tensión de tracción que crecen conforme aumenta el tiempo de deslizamiento ( $\sigma_D(t)$ ). De este modo, el factor de intensidad de tensiones ( $K(t)$ ) que actúa sobre los defectos microestructurales viene dado por la siguiente expresión<sup>41-44</sup>:

$$K(t) = \Psi(\sigma_D(t) + q) \cdot \beta D^{0.5} \quad [\text{Ec. 4.1}]$$

donde  $D$  es el tamaño medio de grano y  $q$  es la tensión residual de tracción generada durante la sinterización como consecuencia de las diferencias en los coeficientes de expansión térmica entre las diferentes fases, y donde las constantes  $\Psi$  y  $\beta$  (que es menor o igual 1) dan cuenta de factores geométricos y de escala, respectivamente. Al igual que ocurre en un fenómeno de fatiga, existirá un determinado tiempo de deslizamiento crítico ( $t_C$ ) para el que el valor de  $K(t = t_C)$  alcanza ya el valor crítico de la tenacidad de las fronteras de grano ( $K(t_C) = K^{GB}$ ), momento que marca el comienzo de la fase de desgaste severo. Es ahora cuando las fisuras que se están generando y propagando coalescen, lo que conduce a la pérdida de material superficial y subsuperficial por arranque de grano de modo que el daño inducido por el desgaste aumenta de manera notable. Además, los escombros de desgaste que se producen quedan atrapados bajo el contacto deslizante, lo que a su vez induce un fenómeno de abrasión que va a aumentar todavía más la severidad del daño microestructural.

Utilizando el modelo descrito anteriormente se puede justificar la menor resistencia al desgaste moderado del tribocerámico compuesto con nano-dispersoides de grafito que se ha observado en la figura 4.28. Para ello basta considerar que su menor dureza no se ve compensada con un coeficiente de fricción menor (es decir, por una autolubricación). En este escenario el tribocerámico compuesto es menos resistente a la introducción de dislocaciones, y por lo tanto aumenta la velocidad de acumulación de las correspondientes tensiones de tracción ( $\dot{\sigma}_D$ ). El resultado es que tanto su velocidad de desgaste moderado como su daño total acumulado son mayores. Por otra parte, el hecho de que el tribocerámico con nano-grafito exhiba más pronto la transición de desgaste moderado al severo que el tribocerámico sin grafito es el resultado de varios efectos que compiten entre sí, y que se describen a continuación.

En primer lugar, el término  $\sigma_D(t)$  es mayor debido a que  $\dot{\sigma}_D$  es mayor, y lógicamente se cumple que  $\sigma_D(t) = \dot{\sigma}_D \cdot t$ ; esto tiende a acortar la transición de régimen de desgaste. En segundo lugar,  $D$  es sin embargo algo menor en valor medio, lo que tiende a retrasar la transición. Finalmente,  $q$  sólo juega un papel menor si es que de hecho juega alguno. En cualquier caso lo llamativo es que los resultados de desgaste no pueden explicarse considerando exclusivamente esos factores porque a pesar de que el efecto de  $\sigma_D(t)$  predomina sobre  $D$ , esto por sí sólo no puede dar cuenta de la diferencia de un orden de magnitud observada en el tiempo de transición de desgaste. La implicación subyacente es que el manto de nanopartículas de grafito existente sobre los granos de SiC tiene necesariamente que haber inducido una peor cohesión de los granos, lo que a su vez implica que debe de haber reducido de manera significativamente el término  $K^{GB}$ . De hecho, esta hipótesis es totalmente consistente con resultados independientes obtenidos anteriormente en el desgaste de compuestos de SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con grafito y de SiC con BN<sup>47</sup>. Para finalizar con este análisis hay que indicar que el hecho de que el tribocerámico con nano-grafito exhiba una menor velocidad de desgaste severo que el tribocerámico sin grafito es también el resultado de la combinación de varios factores. En particular, éstos son por un lado su mayor tenacidad que tiende a dificultar la propagación y coalescencia de las fisuras responsables del arranque de grano, y por otro lado la menor dureza de los escombros de desgaste porque contienen menos SiC duro y la lubricación externa impuesta por las nanopartículas de grafito arrancadas, que son dos factores que contribuyen a reducir la severidad de la inevitable abrasión por terceros cuerpos. De nuevo, estos resultados son también totalmente consistentes con lo que se ha observado con anterioridad para el desgaste por contacto deslizante de compuestos de SiC con BN. De su menor velocidad de desgaste severo se puede inferir que si el tiempo de desgaste se extiende suficientemente llegará un momento para el que el tribocerámico con nano-grafito exhibirá una mayor resistencia al desgaste con un daño total acumulado menor que el tribocerámico sin nano-grafito.

Para concluir con esta parte del estudio merece ciertamente la pena comentar una serie de aplicaciones interesantes que tienen todos estos resultados en el campo

del diseño de tribocerámicos. En primer lugar, es evidente que la dispersión de nano-grafito en la microestructura es perjudicial para la resistencia al desgaste moderado e inicialmente al desgaste severo también, pero que es beneficiosa para la resistencia al desgaste severo prolongado. Por lo tanto, la elección de este tribocerámico compuesto estará o no justificada dependiendo de cuales sean las condiciones tribológicas exactas en las que debe operar en servicio. Por ejemplo, la adición de nano-grafito podría ser muy útil si el cerámico de SiC sinterizado con fase líquida tiene que funcionar bajo desgaste abrasivo porque en este escenario el desgaste es severo, y entonces ocurre arranque de material desde el comienzo del contacto deslizante. Sin embargo, en la práctica no parece muy recomendable que se escojan nano-dispersoides de grafito como fase adicional, sea cual sea la manera en la que se han obtenido, frente a otros posibles candidatos como pueden ser las partículas laminares de grafito o de BN. Ciertamente, la comparación efectuada en la figura 4.28 con datos de desgaste obtenidos anteriormente en otros cerámicos de SiC sinterizados con fase líquida<sup>47</sup> demuestra que la adición de un 10% en volumen de partículas laminares de BN produce esencialmente el mismo efecto que la adición de nano-dispersoides de grafito, pero en el caso del BN con un aumento mayor de la tenacidad de fractura y gracias a un procesado mucho menos tedioso. Cabe esperar que esto mismo también ocurra en el caso de adicción de grafito laminar, que es mucho más barato, y también en el caso de nanoplaquetas de grafeno, que son más caras<sup>50</sup>, por lo que estas dos fases adicionales en principio también serían más aconsejables que los nano-dispersoides de grafito. En cualquier caso, nada de esto parece que ofrezca una solución de cara a mejorar la resistencia al desgaste moderado. No está claro si la adición de nanotubos de carbono puede o no ayudar a conseguir este último objetivo porque todavía no se conoce muy bien como actuarán bajo contacto deslizante aunque sí que se sabe que pueden actuar como “ligamentos” entre los granos bajo ciertos modos de deformación mecánica<sup>51</sup>. Así pues, esto es algo que es conveniente investigar en detalle, tal y como se hará en secciones posteriores de esta Tesis Doctoral. Finalmente, un posible diseño microestructural diferente que también sería interesante que se investigara es el de una “verdadera” microestructura dúplex con matriz de granos de SiC y fase auto-lubricante dispersa. No parece sencillo poder

conseguir esta arquitectura microestructural con dispersoides laminares de grafito o de BN, pero quizás se podría preparar incorporando al SiC otros cerámicos también duros y con bajos coeficientes de fricción (como por ejemplo son el  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN, etc.). No obstante, preparar e investigar esta arquitectura microestructural son objetivos que sí que se escapan de los confines de esta Tesis Doctoral.

## **4.4. Procesado coloidal acuoso de SiC nanoestructurado con CNTs como refuerzo.**

### **4.4.1. Justificación**

Tanto los cerámicos nanoestructurados como los nanocompuestos de matriz cerámica (CMNCs) reforzados con nanotubos de carbono (CNTs) son hoy en día áreas de investigación muy activas dentro de la Ciencia e Ingeniería de los Materiales y de sus disciplinas relacionadas. El interés en este tipo de materiales se debe a que sus tamaños de grano en la nanoescala les dota de un conjunto de propiedades sin precedentes en los correspondientes cerámicos micrométricos y submicrométricos. Algunas de estas propiedades tienen mucha importancia en aplicaciones estructurales muy diversas, tal y como por ejemplo son un aumento muy significativo en la dureza y resistencias a flexión, compresión, y desgaste, por citar explícitamente algunas de ellas<sup>52,53</sup>. Sin embargo, el refinamiento del tamaño de grano a la nanoescala hace que los cerámicos policristalinos se hagan todavía más frágiles de lo que ya son de por sí<sup>52,53</sup>, y esto constituye sin duda una limitación muy importante para el uso de los nanocerámicos en muchas aplicaciones estructurales y también funcionales. Esto justifica los esfuerzos de investigación tan intensos que están poniendo en la búsqueda de estrategias eficaces que mejoren la tenacidad de los nanocerámicos, porque de tener éxito supondrían implicaciones tecnológicas de gran interés. Se sabe que una de las posibles estrategias para lograr este objetivo se basa en introducir refuerzos microestructurales, y en este contexto uno de los que más interés tienen son los CNTs. Los CNTs son el prototipo ideal de segunda fase reforzante para una gran cantidad de matrices de nanocerámicos no sólo porque ya de por sí tienen un

conjunto excepcional de propiedades, sino también porque forman estructuras jerárquicas sin precedentes en las frontera de granos, en la forma de redes tridimensionales de mantos bidimensionales hechos de agrupaciones aleatorias de CNTs unidimensionales segregados sobre la superficie de los granos cerámicos<sup>54</sup>. Por estos y otros motivos los CMNCs reforzados con CNTs están siendo el foco de atención de muchas investigaciones dentro de la comunidad ceramista<sup>54,55</sup>.

La fabricación de nanocerámicos y nanocompuestos cerámicos era hasta hace poco algo imposible, pero hoy día es un reto de procesado accesible gracias al desarrollo y progreso de las técnicas de densificación rápida como son por ejemplo la sinterización por descarga eléctrica pulsada<sup>56</sup>, la sinterización por microondas<sup>57</sup>, y la más reciente sinterización flash<sup>58</sup>. Sin embargo, un aspecto que ha plagado estos campos de investigación y que sigue siendo crítico todavía es conseguir una correcta dispersión de las nanopartículas antes de la sinterización. El problema surge del hecho de que las nanopartículas tienden a aglomerarse debido a la acción de fuerzas de van der Waals atractivas, y no tiene fácil solución. Este fenómeno de aglomeración es particularmente importante en el caso de los nanocompuestos con varias fases cerámicas porque las nanopartículas de diferente tipo pueden sufrir procesos de heterocoagulación no deseados, e incluso se vuelve de hecho crítico en el caso de los CMNCs reforzados con CNTs porque los CNTs son muy propensos a enmarañarse debido a su alto factor de aspecto. Puede además decirse que es muy difícil, aunque ciertamente no imposible, desaglomerarlos por medios mecánicos sin dañarlos (por ejemplo usando las típicas mezcladoras de bolas convencionales). En este contexto, es un hecho bien conocido que el procesado coloidal acuoso es uno de los métodos más populares usados para afrontar con cierta seguridad el problema de la dispersión de nanopartículas. Se considera además, porque así lo dice la creencia que está más extendida entre los investigadores del campo, que las típicas nanopartículas equiaxiales pueden dispersarse en agua de manera más eficaz y sencilla que las mezclas de esas mismas nanopartículas con CNTs.

En este estudio que sigue a continuación se pretende demostrar sin embargo que esto no es necesariamente así siempre. De hecho se van a presentar evidencias

experimentales de que las suspensiones de nanopartículas equiaxiales de SiC pueden coagular de manera severa a valores altos de velocidad de cizalla, y de cómo la adición de CNTs ayuda a su prevención. Este fenómeno tan novedoso es observado por primera vez durante la preparación ecológica mediante procesado coloidal acuoso de mezclas de nano-SiC con nano-YAG sin y con CNTs. Como es lógico, el estudio no se limitará tan sólo a presentar estas observaciones experimentales, sino que se propondrán también mecanismos que las justifiquen y se extraerán las implicaciones subyacentes para el conformado húmedo de piezas compactas a partir de suspensión de nanopartículas cerámicas tanto sin como con CNTs.

#### 4.4.2. Metodología experimental específica

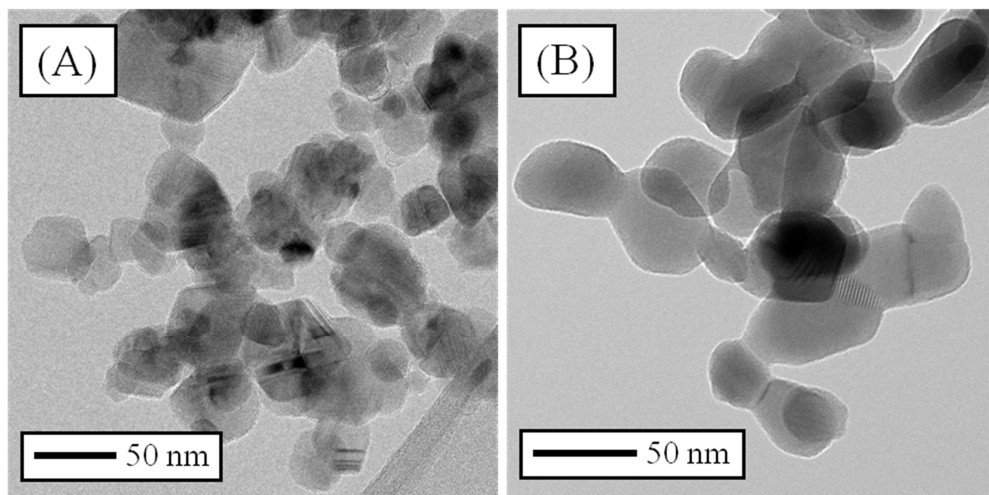
Los materiales utilizados para esta parte del estudio de procesado coloidal son polvos comerciales nanocristalinos de  $\beta$ -SiC como matriz y de YAG como aditivo de sinterización, así como un amplio conjunto de 7 tipos diferentes de nanotubos de carbono cuyas características específicas se recogieron ya en la tabla 3.1 del Capítulo 3. En primer lugar se caracterizaron los materiales de partida y se evaluó su estabilidad coloidal en suspensiones diluidas con respecto al pH y al contenido de dispersante, utilizando PKV para el SiC, PAA para el YAG y KD-7 para aquellos CNTs que lo necesiten. Los procedimientos concretos empleados se han descrito más ampliamente en el Capítulo 3. En este caso en particular las suspensiones no se prepararon exclusivamente en agua, sino en una mezcla azeotrópica de agua:etanol con una proporción volumétrica de 9:1. La idea era introducir el etanol de manera deliberada para favorecer la dispersión reduciendo la tensión superficial de las suspensiones porque las tensiones superficiales del agua y del etanol son  $\sim 72$  y  $22 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-2}$ , respectivamente.

Seguidamente se prepararon suspensiones más concentradas manteniendo siempre una relación en peso de 90:10 de SiC:YAG, y en su caso un porcentaje de CNTs como fase reforzante del 7% en volumen con respecto a la carga de sólido total. Las suspensiones se prepararon a temperatura ambiente, con un contenido en sólidos totales del 5% en volumen, y a pH de  $\sim 10$  que se consiguió con la adición de HTMA, y se homogeneizaron usando diferentes tiempos de aplicación de

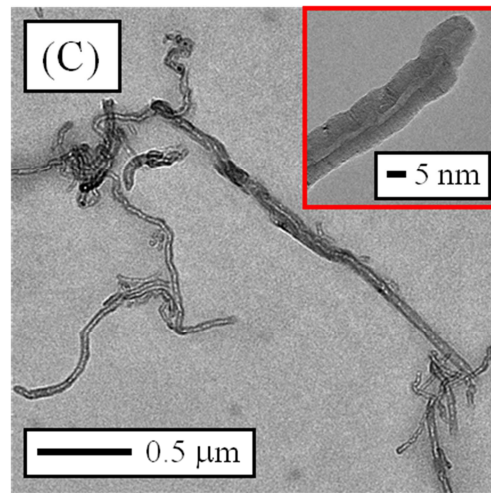
ultrasonidos. Al igual que en los estudios anteriores, todas estas suspensiones se obtuvieron siguiendo un protocolo de adición secuencial, y se caracterizaron reológicamente implementando en el reómetro tanto ciclos de medida simples como ciclo más complejos por etapas. Todos estos aspectos ya se han descrito con suficiente detalle en el Capítulo 3. Finalmente, las suspensiones con mejores propiedades reológicas se liofilizaron para obtener así mezclas homogéneas de polvos nanocrystalinos sin y con CNTs susceptibles de ser densificados posteriormente usando alguna técnica de sinterización rápida y en particular SPS.

#### 4.4.3. Observaciones experimentales y análisis.

Como es lógico, la primera fase de este estudio se centrará únicamente en dos tipos de suspensiones diferentes de SiC+YAG nanométricos, una de la cuales no contiene CNTs y la otra con la adición de uno de los siete CNTs considerados y en particular con el denotado como ref-CNTs. Como cabe esperar, posteriormente se extenderá el estudio a las correspondientes suspensiones con el resto de los otros tipos de CNTs. Así pues, parece razonable que el estudio comience efectuando una caracterización microestructural del nano-SiC, nano-YAG y ref-CNTs, que son materiales disponibles comercialmente. En particular, en la figura 4.32 se muestran micrografías de MET representativas de estos tres materiales de partida. Como puede



**Figura 4.32.** Micrografías de MET representativas de (A) las nanopartículas de SiC, (B) las nanopartículas de YAG y (C) los nanotubos de carbono, en las condiciones de recepción.



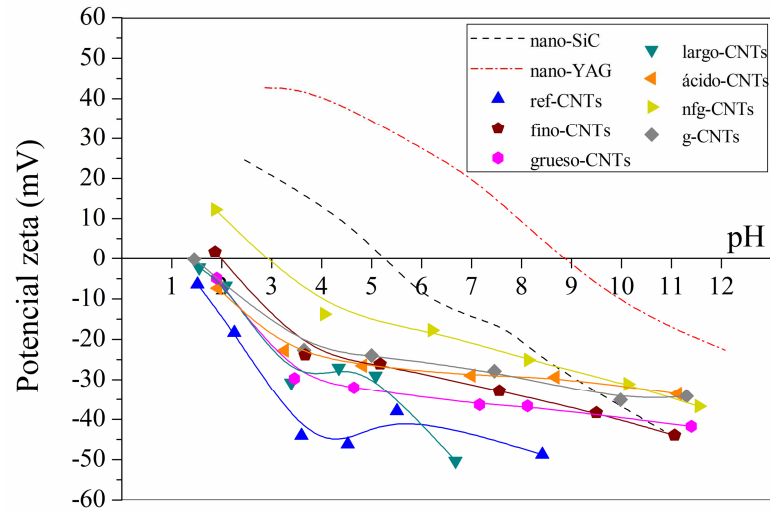
**Figura 4.32.** Continuación.

observarse en la figura, las observaciones de MET llevadas a cabo aquí de manera independiente confirman las características morfológicas indicadas por los fabricantes, y además permiten concluir que las nano-partículas de SiC tienen los defectos planares (es decir, faltas de apilamiento y maclas) que son característicos del  $\beta$ -SiC.

La figura 4.33 muestra la dependencia del potencial zeta con respecto al pH para las suspensiones individuales diluidas de nano-SiC, de nano-YAG y de los 7 tipos de CNTs escogidos. Como es lógico, el objetivo de estas medidas es obtener información que ayude posteriormente a establecer las condiciones de dispersión óptimas de las suspensiones concentradas multi-componentes. Como puede observarse, la suspensión de nano-SiC tiene su PIE a pH de  $\sim 5,3$ , que es claramente superior al que se midió anteriormente para el SiC submicrométrico. Dado que el PIE del  $\text{SiO}_2$  ocurre normalmente al pH de  $\sim 2\text{-}3$ <sup>59,60</sup>, este valor del PIE tan elevado de 5,3 indica que la superficie de las nanopartículas de SiC no está tan pasivada como lo estaba la de aquellas partículas submicrométricas y por lo tanto parece estar reflejando la oxidación parcial de la superficie del SiC<sup>60</sup>. La suspensión de YAG nanoparticulado tiene su PIE a pH de  $\sim 8,8$ , que de hecho es el valor esperado en base a las medidas anteriores efectuadas en polvos submicrométricos de YAG<sup>48</sup> y considerando que sus constituyentes de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tienen sus PIE en el rango de



pH entre  $\sim 8$  y  $9^{62}$ . Finalmente, en la figura 4.31 también se puede observar que los CNTs presentan en general la misma tendencia. En particular, todos los CNTs



**Figura 4.33.** Evolución del potencial zeta en las suspensiones diluidas de los diferentes polvos de partida, en función del pH.

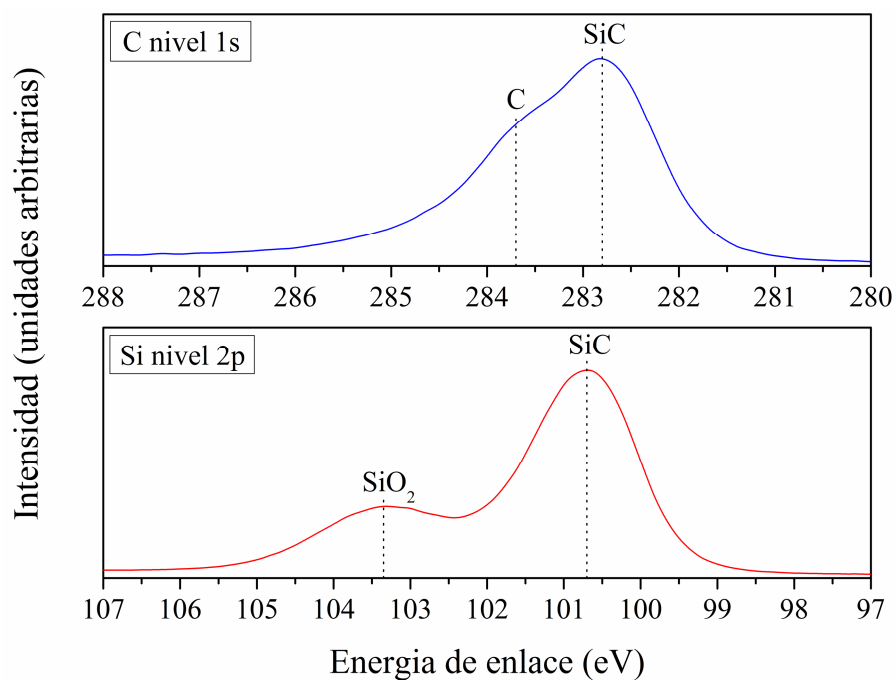
tienen sus superficies cargadas negativamente a su pH natural, y además exhiben valores de potencial zeta más o menos constantes y mayores en valor absoluto de  $-25$  mV a valores básicos de pH y en general también a valores neutros de pH. El pH natural medido fue de 4,6, de 4,7, de 5,1, de 5,1, de 4,8, de 6,2 y de 5,0 para ref-CNTs, fino-CNTs, grueso-CNTs, largo-CNTs, ácido-CNTs, nfg-CNTs y g-CNTs, respectivamente. Los puntos isoeléctricos de todos los CNTs ocurren a valores de pH ácidos, y en concreto en el rango de pH entre 1 y 2, excepto en el caso del nfg-CNTs que sucede a pH de  $\sim 3$ . Por lo tanto, puede decirse que exceptuando a los valores de pH extremadamente ácidos, todos estos CNTs deberían comportarse durante el procesado coloidal acuoso de manera muy estable en su condición de recepción incluso a su pH natural, y lo que es también muy relevante, a los valores típicos de pH que se dan en la mayoría de las suspensiones acuosas de cerámicos que normalmente se dispersan de manera preferente en condiciones neutras o ligeramente alcalinas.

Un hecho que llamó anteriormente la atención fue que la superficie de las nanopartículas de SiC no parecía estar completamente pasivada, y en principio se hubiera esperado obtener un PIE muy similar al del SiO<sub>2</sub> porque las nano-partículas

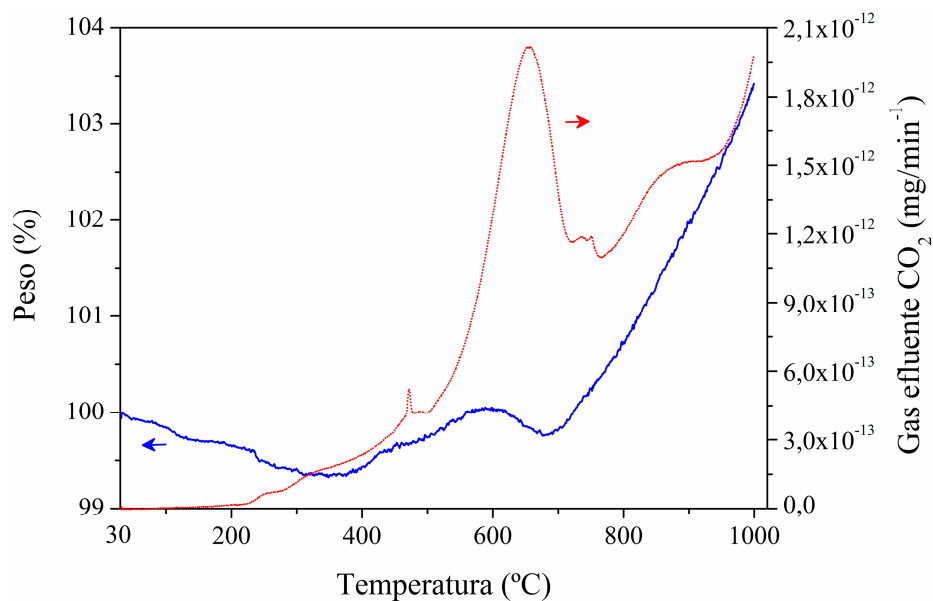
tienen una mayor superficie específica disponible para su pasivación espontánea. Sin embargo, a diferencia de lo que puede imaginarse, no es nada inusual que se midan valores del PIE tan elevados en nanopolvos de SiC,<sup>62,63</sup> porque puede ocurrir que la superficie de las nanopartículas de SiC esté enriquecida con carbono amorfo e hidrofóbico ya que su síntesis normalmente se hace bajo exceso de carbono<sup>62</sup>. Ciertamente, este escenario parece que es el que también ocurre en el presente caso porque según las especificaciones del fabricante este nanopolvo de SiC tiene aproximadamente un 1% en peso de carbono libre.

Merece pues la pena confirmar experimentalmente de manera independiente la presencia de carbono libre en la superficie del nanopolvo de SiC que pudiera estar alterando el comportamiento coloidal esperado, para lo que es necesario hacer una caracterización más detallada utilizando una batería de técnicas tales como por ejemplo XPS y TG-DTA acoplada a espectroscopía de masas para monitorizar in situ los posibles gases emanados. En la figura 4.34 se muestran en detalle determinadas regiones del espectro de XPS de alta resolución registrado para el polvo de nano-SiC. Como puede observarse, además de los picos que ya cabía esperar que aparecieran a unos 282,8 eV y a 100,4 eV porque están asociados al C y al Si en el SiC<sup>64</sup>, respectivamente, el espectro de XPS también muestra la presencia de un pico intenso a unos 283,7 eV que se debe al carbono libre<sup>64</sup> y de un pico más débil a unos 103,4 eV que se debe al Si en el SiO<sub>2</sub><sup>65</sup>. Por otro lado, la curva de TG que se presenta en la figura 4.35 muestra la existencia de un pico de pérdida de peso a unos 700 °C que venía acompañado de un pico exotérmico en la curva DTA, y que sin duda se debe a la eliminación del carbono libre<sup>66</sup> porque el perfil de composición del gas efluente de los nanopolvos de SiC indica claramente que a esa temperatura se está produciendo un pico intenso de emisión de CO<sub>2</sub>.

Siguiendo el protocolo estándar del procesado coloidal acuoso empleado en este trabajo, a continuación se procedió a evaluar la posible dependencia del potencial zeta con el contenido de dispersante para las suspensiones diluidas individuales de nano-SiC defloculado con PKV y de nano-YAG defloculado con PAA, a su correspondiente pH natural. En la figura 4.36 se muestran los resultados obtenidos.

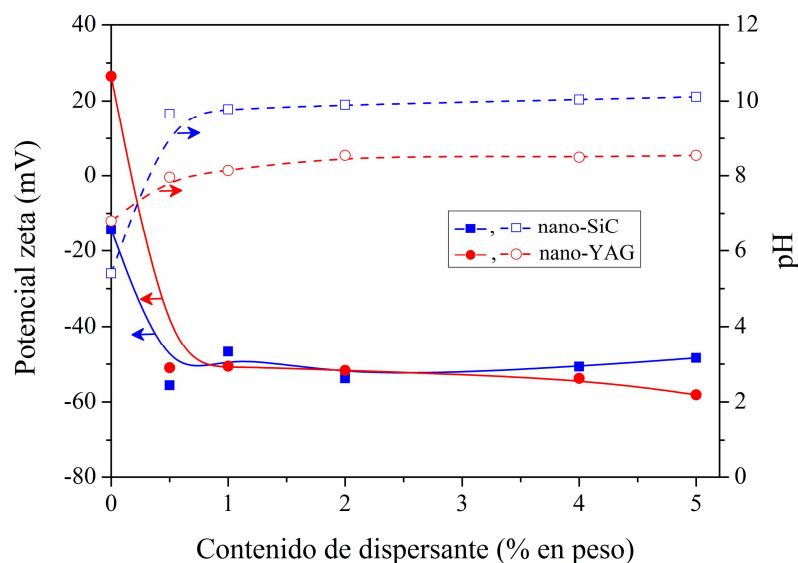


**Figura 4.34.** Espectros de XPS de alta resolución para los orbitales 1s del C (orbital único) y 2p del Si (orbital doble  $2p_{3/2}$ - $2p_{1/2}$ ) para el nanopolvo de SiC de partida.



**Figura 4.35.** Análisis de TG de los nanopolvos de SiC de partida junto con el perfil del gas efluente CO<sub>2</sub> en función de la temperatura.

Como se dedujo ya anteriormente de los resultados presentados en la figura 4.33, no es necesario añadir polielectrolitos a los CNTs porque su funcionalización superficial los hace ser coloidalmente estables a valores de pH por encima de 1, y por lo tanto se pueden incorporar tal cuales directamente en las suspensiones concentradas multi-componente. La única excepción son los nfg-CNTs, pero esto es algo que se discutirá en detalle más adelante cuando los estudios se extiendan del ref-CNTs al resto de CNTs. Como puede verse en la figura 4.36, la adición de polielectrolito influye de manera evidente en la estabilidad coloidal de esos dos nanopulvos. En particular, se observa que la superficie de las nanopartículas de SiC está siempre cargada negativamente para todos los contenidos de PKV, que es una tendencia que se debe simplemente al hecho de que el pH natural de esas suspensiones es siempre mayor que el PIE de pH de  $\sim 5,2$ . No obstante, es importante matizar que el potencial zeta aumenta rápidamente en magnitud desde los  $-14,5$  mV hasta los  $-50$  mV conforme aumenta el contenido de PKV por encima de  $0,5\%$  en peso, contenido por encima del que parece que tiende a estabilizarse en un valor constante. Este aumento del potencial zeta se debe fundamentalmente a que la adición de PKV resulta en un aumento muy marcado del pH de las suspensiones de nano-SiC desde  $\sim 5,5$  hasta 10

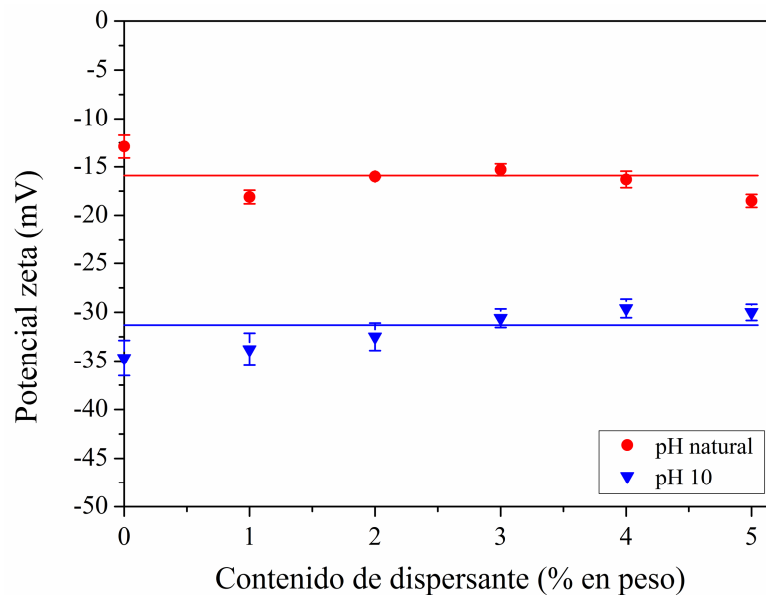


**Figura 4.36.** Evolución del potencial zeta y del pH natural de las suspensiones diluidas de los nanopulvos de SiC y YAG, en función del contenido de dispersante.

tal y como se muestra también claramente en la figura 4.34. De hecho, se midió experimentalmente que el potencial zeta del nano-SiC alcanzaba los -40 mV a pH de 10 incluso aunque no se hubiera añadido dispersante de PKV. Esto es algo que no ocurría con polvos submicrométricos de SiC ya que por el contrario en éstos se observó que la adición de PKV apenas alteraba su pH. Lógicamente, es razonable pensar que estas diferencias de comportamiento se deben a su vez a las diferencias existentes en la composición química superficial entre los dos tipos de polvos de SiC. Como también se ve en la figura 4.34, la adición de dispersante de PAA en el nanopolvo de YAG tiene incluso más efecto que la de PKV sobre el nanopolvo de SiC. En particular, se observa que al añadir PAA la superficie de las nanopartículas de YAG cambia de estar cargada positivamente a estarlo negativamente, aunque al igual que ocurría en el caso del nano-SiC con el PKV el potencial zeta del nano-YAG también se estabiliza en un valor de -50 mV con tan sólo un 0,5% en peso de PAA. Una diferencia importante que se observa en la figura 4.36 es que en este caso el pH de las suspensiones de YAG nanoparticulado sólo aumenta desde ~6,8 hasta 8,5, que son valores de pH inferiores al PIE de las nanopartículas de YAG de pH de ~8,8. De estos resultados se puede deducir que el aumento registrado en el potencial zeta proviene en este caso de la absorción de PAA sobre la superficie de las nanopartículas de YAG.

Como se ha mencionado anteriormente, la mayoría de los CNTs tienen de por sí suficiente estabilidad coloidal en todo el rango de pH estudiado, y por lo tanto no necesitan de la adición de dispersante. La única excepción son los nfg-CNTs porque a diferencia del resto de CNTs hasta pH de ~9 no alcanzan un potencial zeta suficientemente intenso de al menos unos -25 mV que permita asegurar su estabilidad coloidal. Además, una observación también importante en este sentido es que durante la preparación de las suspensiones diluidas se vio que los nfg-CNTs eran los únicos que no se dispersaban de manera apropiada. La conclusión evidente que se extrae es que los nfg-CNTs sí que necesitan la adición de dispersante para promover su correcta dispersión. En particular, las suspensiones que contienen nfg-CNTs se van a preparar usando también un 1% en peso de KD-7 como dispersante adicional. La elección de este contenido de KD-7 no es arbitraria, sino que se escogió en base a

medidas complementarias del potencial zeta de las suspensiones de nfg-CNTs como función de la concentración de KD-7. Los resultados que se obtuvieron se presentan en la figura 4.37. Como puede observarse, el potencial zeta no parece mostrar dependencia alguna con el contenido de KD-7 en el rango de 1-5% en peso, aunque al añadir KD-7 se comprobó que las suspensiones ganaron en estabilidad coloidal. Este conjunto de observaciones está indicado que el mecanismo de estabilidad es básicamente del tipo estérico, lo que justifica entonces que se escoja tan sólo un 1% en peso de KD-7 tal y como se ha hecho.



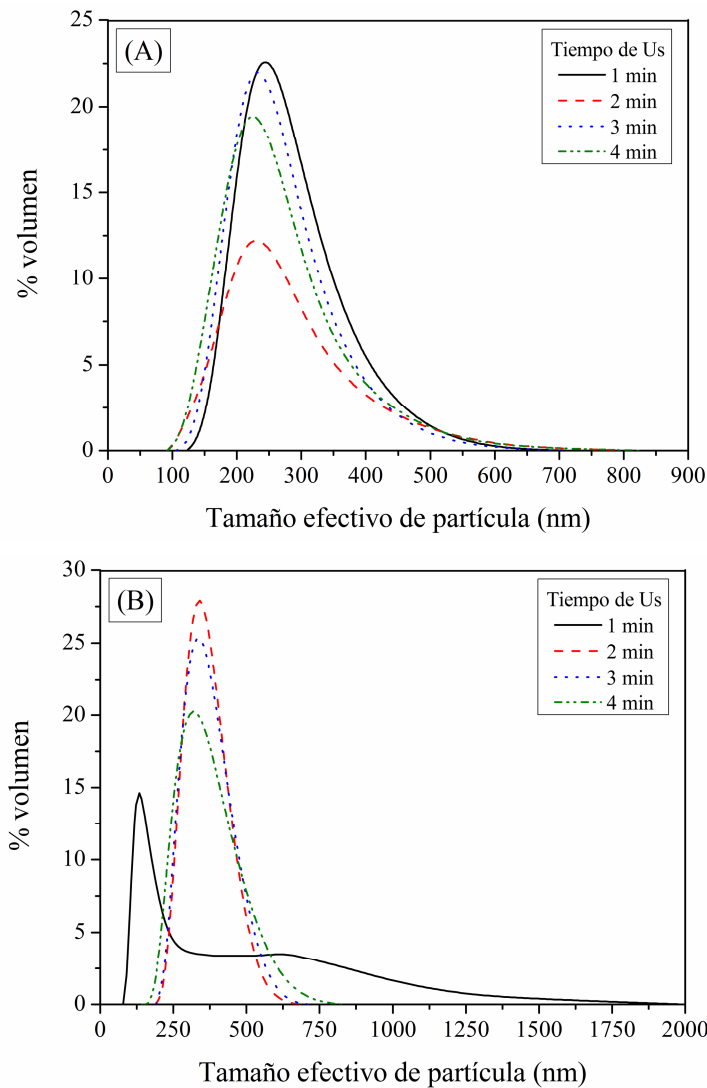
**Figura 4.37.** Dependencia del potencial zeta para la suspensión diluida de nfg-CNTs con el contenido de dispersante de KD-7, tanto a pH natural como a pH 10.

Conviene mencionar que si se consideran únicamente los resultados correspondientes a las suspensiones diluidas cabe en principio esperar que se puedan obtener suspensiones concentradas multicomponentes bien dispersas añadiendo tan sólo un 0,5% en peso de PKV y de PAA. Sin embargo, esto no es totalmente cierto porque se sabe que la interacción entre las partículas aumenta con el aumento del contenido en sólidos, de modo que es más probable que ocurra algún tipo de aglomeración. Por tanto, para evitar este escenario, nada deseable, las suspensiones concentradas multicomponentes se van a preparar usando una adición mayor de dispersante. Como es lógico esto puede hacerse así porque no es en absoluto

contraproducente para el potencial zeta, que como ya se ha comentado se mantiene en ambos casos constante en un valor de -50 mV al aumentar el contenido de dispersante por encima del 0,5% en peso. En particular, se ha elegido un 4% en peso de PKV para la fase mayoritaria de nanopolvo de SiC, y un 2% en peso de PAA para la fase del nanopolvo de YAG utilizado como aditivo de sinterización.

Antes de proceder con la preparación de las suspensiones concentradas multicomponente es conveniente primero evaluar si se puede mejorar el estado de dispersión mediante agitación intensa. Para el procesado coloidal de nanopartículas es aconsejable que las correspondientes suspensiones acuosas se soniquen porque la agitación mecánica suele ser menos efectiva a la hora de romper los aglomerados, al menos las más débiles, que se forman de manera espontánea<sup>67</sup>. Así pues, un estudio del estado de dispersión como función del tiempo de aplicación de ultrasonidos en las suspensiones individuales diluidas puede entonces proporcionar información de gran utilidad de cara a la preparación posterior de suspensiones concentradas multicomponentes, y es entonces lo que se va a hacer a continuación. En la figuras 4.36A y B se muestran las distribuciones volumétricas de los tamaños efectivos de partícula medidos como función del tiempo de aplicación de ultrasonidos para suspensiones diluidas del nanopolvo de SiC con un 4% en peso de PKV y del nanopolvo de YAG con un 2% en peso de PAA, respectivamente, a pH de 10. Este es de hecho el pH natural que tienen las suspensiones diluidas de nano-SiC con 4% en peso de PKV, y por lo tanto es representativo de lo que va a suceder en las suspensiones concentradas. Por esto fue también el pH que se escogió y se ajustó para el caso del nano-YAG con PAA, lo que ciertamente es posible hacer porque está ciertamente por encima de su PIE. Conviene precisar que este estudio no se llevó a cabo sobre los CNTs porque su morfología alargada, que no equiaxiada, no es la adecuada para la aplicación de la técnica de dispersión laser. De la simple inspección de las figuras 4.38A y B se puede deducir que tanto los nanopulvos de SiC como los de YAG están aglomerados porque es evidente que los tamaños de partícula aparentes son muy superiores a los ~50 nm que tienen las partículas primarias. Otro aspecto interesante es que también se observa que el estado de aglomeración del nano-SiC, que será el componente sólido mayoritario de las suspensiones concentradas,

disminuye gradualmente, aunque sólo muy ligeramente, al aumentar el tiempo de aplicación de ultrasonidos. Por consiguiente puede concluirse que merece la pena que una variable de los estudios reológicos sobre las suspensiones concentradas multicomponentes sea el tiempo de sonicación. De hecho, puede incluso decirse que especialmente conveniente hacerlo así porque no ha sido posible evaluar mediante dispersión láser el estado de dispersión de los CNTs, y las suspensiones concentradas contendrán CNTs. Finalmente, puede también observarse que la forma de las

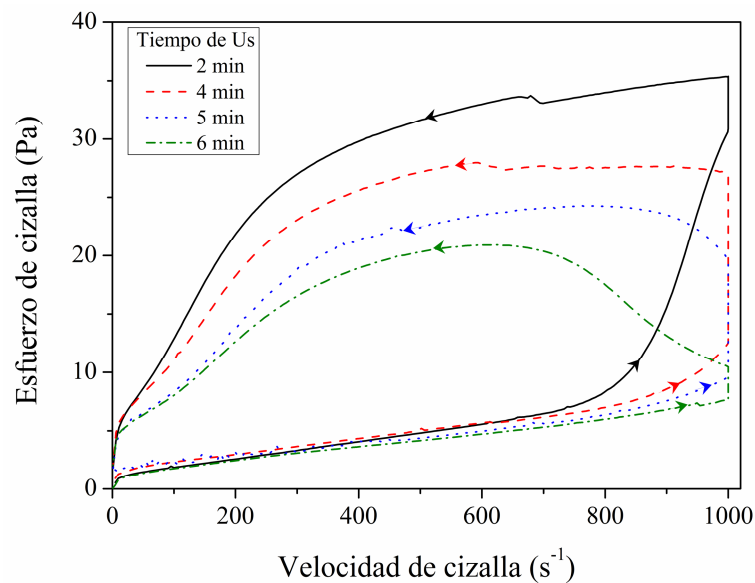


**Figure 4.38.** Distribución en volumen del tamaño de partícula medido mediante dispersión láser en suspensiones diluidas de (A) nano-SiC con 4% en peso de PKV y (B) nano-YAG con 2% en peso de PAA en función del tiempo de aplicación de ultrasonidos, a pH 10.



distribuciones de tamaños de partícula efectivos del nano-YAG cambió adoptando la típica curva de tipo campana para tiempos de sonicación superiores a 1 minuto. De hecho, de la comparación de las distribuciones de la figura 4.38B se deduce que este cambio se produjo como consecuencia de la unión de los aglomerados más pequeños y de la fragmentación de los más grandes. Como es lógico esto último no es en absoluto algo que se desee que ocurra, pero lo cierto y verdad es que hay que aplicar ultrasonidos por más de 1 minuto como condición del procesado imprescindible a las suspensiones concentradas multicomponentes porque hay que evitar a toda costa que existan aglomerados micrométricos de nanopartículas dado que lo que se persigue es preparar materiales nanoestructurados.

La figura 4.39 muestra un conjunto reducido de varias curvas de flujo representativas de las suspensiones concentrada de nano-SiC+YAG nanoparticulado preparadas a  $\text{pH}\sim 10$ , y sometidas a sonicación durante más 1 minuto según se ha explicado anteriormente. Para la obtención de estas curvas se alcanzaron velocidades de cizalla máxima de  $1000\text{ s}^{-1}$ . Como se puede deducir, las suspensiones tienen una viscosidad, medida a  $100\text{ s}^{-1}$  en la rampa de subida de la curva, muy baja que está comprendida dentro del rango de  $15\text{-}25\text{ mPa}\cdot\text{s}$ . Este resultado era lo que cabía esperar

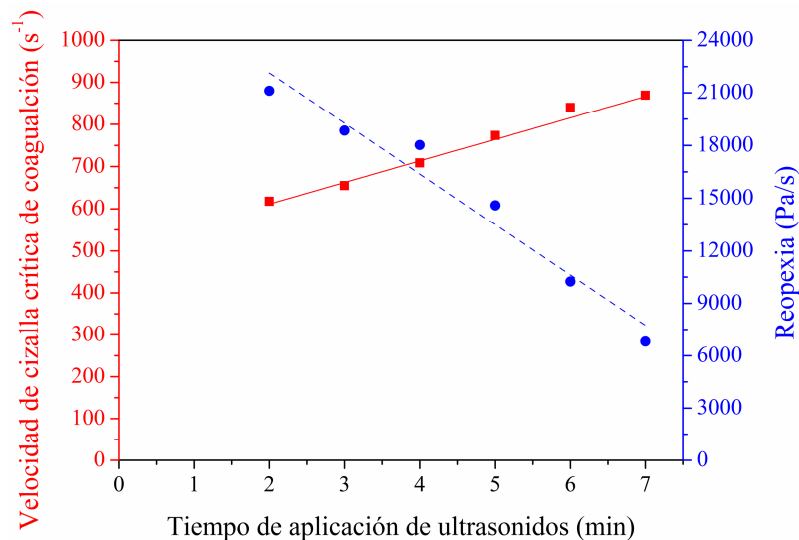


**Figura 4.39.** Curvas de flujo seleccionadas de la suspensión concentrada de nano-SiC+nano-YAG con diferentes tiempos de aplicación de ultrasonidos por encima de 1 minuto.

obtener considerando que la concentración de sólidos totales es tan sólo del 5% en volumen. Un efecto más interesante en las curvas de flujo de la figura 4.39 es sin embargo que la viscosidad de la suspensión aumenta apreciablemente a partir de un cierto valor de la velocidad de cizalla. Esta tendencia sucede sea cual sea el tiempo de sonicación, pero se hace cada vez menos acusado a medida que aumenta el tiempo de aplicación de ultrasonidos a la suspensión. Conviene destacar que este comportamiento reológico no puede explicarse aludiendo a una posible interacción entre el PKV y el PAA porque este efecto de aumento súbito de viscosidad nunca se observó en las suspensiones concentradas de polvos de SiC y YAG submicrométricos defloculadas también con esta combinación de dispersantes<sup>61</sup>. De hecho, este comportamiento dilatante recuerda al que exhiben normalmente las partículas alargadas, fibras, y plaquetas<sup>68</sup> que son propensas a autoaglomerarse, pero sin duda alguna no es frecuente que se de en suspensiones de nanopartículas equiaxiales. Además, este comportamiento reológico tan complejo es especialmente llamativo en este caso porque el contenido de sólidos totales de estas suspensiones concentradas es relativamente bajo, de tan sólo el 5% en volumen. En cualquier caso, lo que puede afirmarse es que definitivamente existe un cierto valor crítico de velocidad de cizalla que dicta el inicio de una nueva región coloidal con comportamiento sólido debido a la formación de una estructura conectada<sup>68,69</sup>. En consecuencia, se ha definido la “velocidad de cizalla crítica de coagulación” como la velocidad de cizalla a la cual se produce ese aumento brusco de la viscosidad de la suspensión que conduce a un cambio de comportamiento de newtoniano a dilatante. Esta magnitud se utilizará entonces seguidamente para comparar de manera cuantitativa el comportamiento de la suspensión como función del tiempo de aplicación de ultrasonidos.

En la figura 4.38 se muestra la dependencia de la velocidad de cizalla crítica de coagulación y de la reopexia de la suspensión concentrada de nano-SiC+nano-YAG con respecto al tiempo de aplicación de ultrasonidos. Como puede observarse en la figura, la velocidad de cizalla crítica de coagulación no es una propiedad intrínseca de la suspensión, sino que depende marcadamente de la condición inicial de dispersión que se consigue con el tiempo de aplicación de ultrasonidos. De hecho se puede ver también en la figura 4.37 que durante los 60 segundos de mantenimiento a

la máxima velocidad de cizalla de  $1000 \text{ s}^{-1}$  se sigue produciendo un aumento abrupto de la viscosidad que sugiere que la estructura conectada continua desarrollándose. Además, el análisis del esfuerzo de cizalla en el tramo de bajada de la curva de flujo indica claramente que la estructura formada se mantiene esencialmente intacta con el descenso de la velocidad de cizalla hasta valores bajos, donde finalmente se “rompe” aunque no de todo. Es más, la mera observación visual indicaba que las suspensiones sometidas a un ciclo de cizalla no volvían a recuperar su estado inicial de dispersión, sino que era evidente que quedaban parcialmente coaguladas. Este comportamiento es el que hace que las “suspensiones” exhiban un reopexia alta que no se esperaba, que como puede observarse en la figura 4.40 para todo el conjunto de suspensiones preparadas es una magnitud que disminuye conforme aumenta el tiempo de aplicación de ultrasonidos.



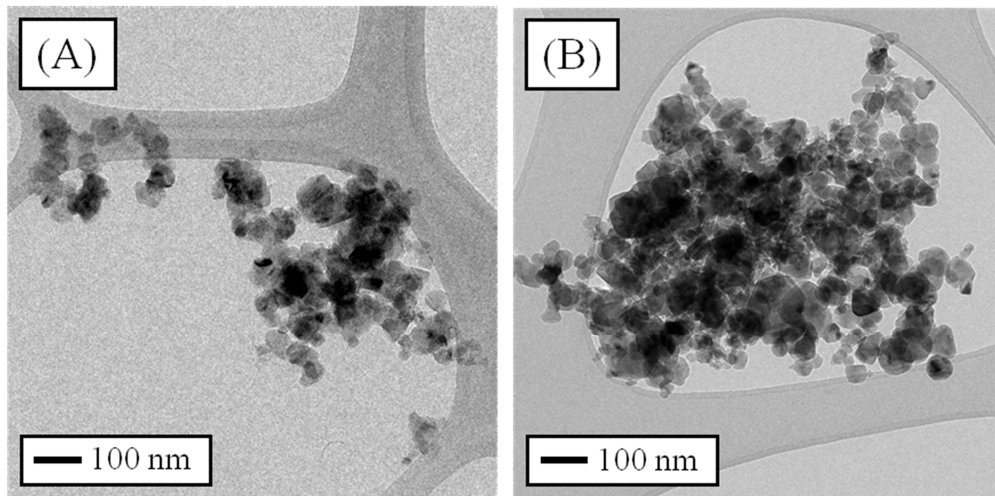
**Figura 4.40.** Dependencia de la velocidad de cizalla crítica de coagulación y de la reopexia de la suspensión concentrada de nano-SiC + nano-YAG con el tiempo de ultrasonidos.

A continuación se va a proponer y después validar una interpretación razonable de cómo coagula la suspensión de nano-SiC+nano-YAG. Inicialmente, al aplicar ultrasonidos las nanopartículas de SiC y de YAG forman nanoaglomerados que se dispersan por el líquido. Posteriormente, con la aplicación y aumento de la velocidad de cizalla estos nanoaglomerados fluyen sin llegar a espesar a pesar de que las fuerzas viscosas de atracción aumentan porque la estructura de la suspensión está

controlada por las repulsiones inter-nano-aglomerados tanto electrostáticas como estéricas. En este momento el estado inicial de dispersión de la suspensión es reversible si cesara la aplicación de velocidad de cizalla. Sin embargo, si la velocidad de cizalla continua aumentando se alcanza un cierto valor crítico para el que las fuerzas viscosas de atracción que actúan sobre los nanoaglomerados empiezan a dominar sobre las fuerzas repulsivas. Entonces los nanoaglomerados comienzan a agruparse y a conectarse entre sí, lo que marca el comienzo de la coagulación. Como es lógico, la coagulación se iniciará a velocidades de cizalla cada vez mayores conforme mejora el estado inicial de dispersión de las nanopartículas conseguido con la aplicación de ultrasonidos. En cualquier caso, una vez que se ha iniciado, la coagulación seguirá aumentando con cualquier aumento adicional tanto de la velocidad de cizalla como del tiempo de mantenimiento en esas condiciones de cizallamiento. Finalmente, una vez formada la estructura tridimensional, el estado de coagulación se va a mantener durante el descenso gradual de la velocidad de cizalla aplicada mientras que las fuerzas de atracción continúen predominando sobre las fuerzas repulsivas. Cuando esto deje ya de ocurrir entonces la estructura formada empezará a romperse gradualmente en pequeños grupos de aglomerados, que lógicamente tendrán un tamaño residual mayor que el que tenían los nanoaglomerados originales.

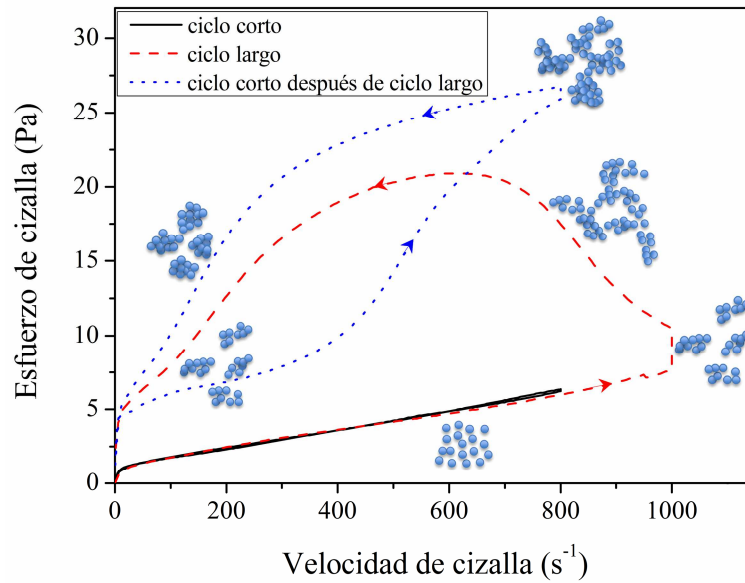
Para validar ahora el mecanismo propuesto se han llevado a cabo un conjunto de tres pruebas adicionales. En las dos primeras pruebas se usó la suspensión de nano-SiC+nano-YAG con 6 minutos de ultrasonidos, que tiene una velocidad de cizalla crítica de coagulación de  $850 \text{ s}^{-1}$ . En la tercera prueba se usaron sin embargo las suspensiones sonicadas durante 2, 4, 5, 6 y 7 minutos. La primera prueba consistió simplemente en comparar el tamaño de los nano-aglomerados en los polvos obtenidos por liofilización de las suspensiones recién preparadas y tras haber sido sometida a un ciclo de cizalla completo hasta  $1000 \text{ s}^{-1}$ . De acuerdo con el modelo propuesto anteriormente el polvo obtenido a partir de la suspensión cizallada debería contener nano-aglomerados más densos y de mayor tamaño porque la velocidad de cizalla de  $1000 \text{ s}^{-1}$  sobrepasa al valor de velocidad de cizalla crítico de coagulación, y entonces

debe de haberse formado la estructura. Esto es exactamente lo que se observa en las micrografías de MET de la figura 4.41.



**Figura 4.41.** Micrografías de MET representativas de las mezclas de polvos obtenidas por liofilización de la suspensión de nano-SiC+nano-YAG con 6 minutos de ultrasonidos tomadas (A) antes y (B) después del ciclo reológico completo hasta  $1000 \text{ s}^{-1}$ .

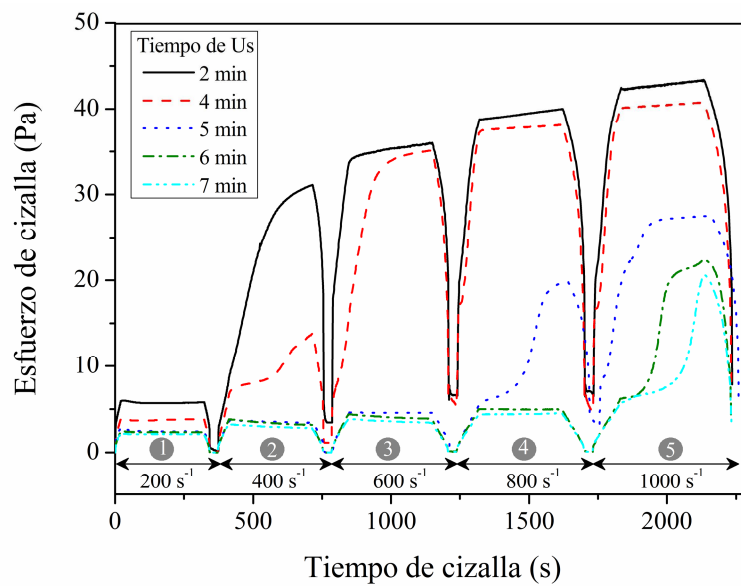
La segunda prueba consistió en comparar la curva de flujo medida hasta los  $1000 \text{ s}^{-1}$  con tras dos curvas de flujo medidas tan sólo hasta  $800 \text{ s}^{-1}$ , una de ellas registrada partiendo de las condiciones de dispersión iniciales de la suspensión y la otra registrada inmediatamente después de que la suspensión fuese sometida a un primer ciclo de flujo completo hasta los  $1000 \text{ s}^{-1}$ . En la figura 4.40 se presentan juntas esas tres curvas de flujo. De acuerdo con el modelo propuesto anteriormente la suspensión inicial cizallada usando un ciclo corto (es decir, hasta los  $800 \text{ s}^{-1}$ ) debería exhibir un comportamiento casi newtoniano con baja viscosidad puesto que la velocidad de cizalla máxima alcanzada es menor que la velocidad de cizalla crítica de coagulación. Por el contrario, debido a que el tamaño de los nano-aglomerados debería aumentar tras el ciclo largo, la suspensión recizallada debería exhibir incluso para un nuevo ciclo corto una mayor viscosidad tanto en la subida como en la bajada de la curva de esfuerzo, y también un nuevo valor de velocidad de cizalla crítico menor que el de la suspensión inicial cizallada simplemente hasta los  $1000 \text{ s}^{-1}$ . Al igual que ocurría antes, esto es exactamente lo que se observa al comparar las curvas de flujo mostradas en la figura 4.42.



**Figura 4.42.** Curva de flujo de la suspensión concentrada de nano-SiC+nano-YAG con 6 minutos de ultrasonidos medida tanto por debajo como por encima del valor de velocidad de cizalla crítica de coagulación, y también por debajo de ese valor pero después de haber sufrido un ciclo completo hasta los  $1000 \text{ s}^{-1}$ . En la figura se esquematiza también las etapas del modelo de coagulación propuesto.

Finalmente, la tercera prueba consintió en realizar medidas cíclicas de curvas de flujo a velocidades de cizalla máxima crecientes en intervalos de  $200 \text{ s}^{-1}$ , esta vez para varias suspensiones diferentes. De acuerdo con el modelo propuesto anteriormente las suspensiones deberían exhibir un comportamiento cíclico reversible y sin aumentos abruptos de viscosidad siempre y cuando los ciclos de flujo acumulados no sobrepasen la correspondiente velocidad de cizalla crítica de coagulación. En caso contrario sí que se deben de observar subidas abruptas e irreversibles en la viscosidad de las suspensiones. Además, cabe esperar también que estos efectos sobre la viscosidad sean cada vez más pronunciados cuanto más tiempo se cizallen las suspensiones por encima de la velocidad de cizalla crítica de coagulación y más se supere esa velocidad. De nuevo, todo esto es exactamente lo que se observa en las curvas de esfuerzo de cizalla frente al tiempo de cizalla mostradas en figura 4.43. Además, estas curvas también muestran de manera claro que el valor de velocidad de cizalla crítica de coagulación aumenta y que la reopexia de la suspensión disminuye al aumentar el tiempo de aplicación de ultrasonidos. En

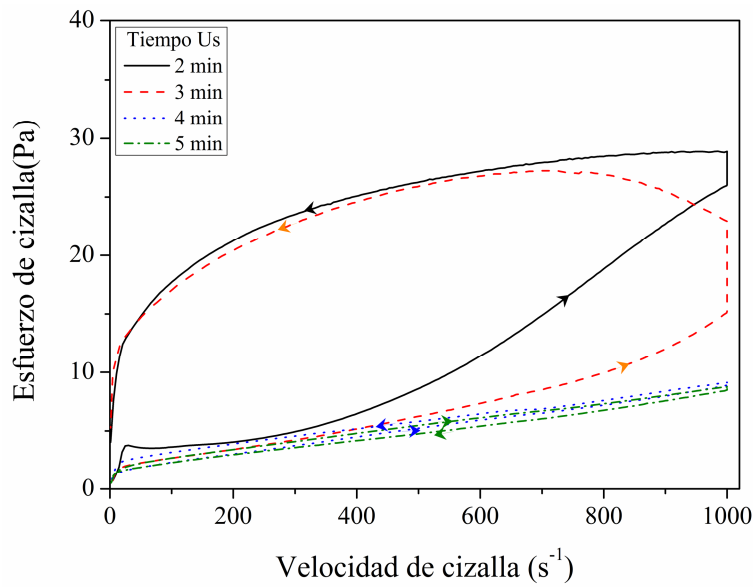
consecuencia, esas curvas también sirven para confirmar de nuevo la importancia que tiene en la coagulación el estado inicial de dispersión en el sentido de que cuanto mejor es ese estado inicial de dispersión más difícilmente y menos coagula la suspensión. Otro aspecto importante que se puede observar en las medidas cíclicas de la figura 4.43 es que las suspensiones con 2 y 4 minutos de ultrasonidos exhiben ahora signos evidentes de coagulación a una velocidad de cizalla tan bajo como tan sólo  $400 \text{ s}^{-1}$ , lo que antes no ocurría en las medidas simples. Esto se produce debido a que los aumentos de la velocidad de cizalla usados son mayores en el ciclo por etapas que en el ciclo simple, y en particular de  $10 \text{ s}^{-1}$  frente a los  $\sim 3,3 \text{ s}^{-1}$ . Esto es también muy interesante porque permite concluir que el valor de velocidad de cizalla crítico de coagulación disminuye con el aumento de la subida de la velocidad de cizalla, aunque conviene destacar que este efecto se hace menos pronunciado conforme mejora el estado inicial de dispersión de la suspensión conseguido con la utilización de ultrasonidos. En definitiva, las tres pruebas adicionales llevadas a cabo validan el mecanismo de coagulación que se ha propuesto.



**Figura 4.43.** Comparación de la respuesta de flujo cíclica de las suspensiones concentradas de nano-SiC+nano-YAG sometidas a diferentes tiempos de aplicación de ultrasonidos.

Como continuación lógica del estudio se va a investigar ahora el comportamiento reológico de las suspensiones de nano-SiC+nano-YAG con CNTs.

Lo primero que conviene mencionar es que se ha observado que la adición de CNTs reduce de manera muy importante la coagulación de las suspensiones, e incluso puede hacer que desaparezca por completo si la sonicación es apropiada. En la figura 4.44 se muestran las curvas de flujo hasta una velocidad de cizalla máxima de  $1000 \text{ s}^{-1}$  de las suspensiones concentradas de nano-SiC+nano-YAG+ref-CNTs preparadas a pH 10 y sonicadas durante 2, 3, 4 y 5 minutos. Como puede observarse, cuando el tiempo de aplicación de ultrasonidos es corto (es decir, 2 o 3 minutos) las suspensiones con



**Figura 4.44.** Curvas de flujo de las suspensiones concentradas de nano-SiC+nano-YAG+ref-CNTs con diferentes tiempos de ultrasonido superiores a 1 minuto.

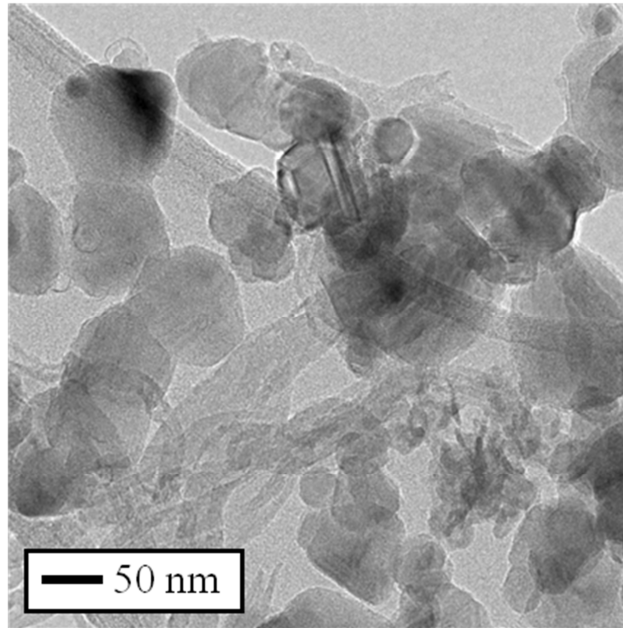
CNTs tienen el mismo comportamiento dilatante que las suspensiones sin CNTs, aunque ahora los valores de la reopexia y de la velocidad de cizalla crítica de coagulación son menores. La información que se extrae entonces es que los tiempos cortos de aplicación de ultrasonidos son insuficientes para dispersar a los CNTs de manera apropiada. Sin embargo, el comportamiento reológico cambia a tiempos de sonicación mayores. Así, en la figura 4.44 se puede observar que la curva de flujo de la suspensión con 4 minutos de ultrasonidos ya apenas muestra signos de reopexia (que es casi imperceptible de tan sólo  $615 \text{ Pa/s}$ ), y la de 5 minutos de ultrasonidos tiene ya de hecho un comportamiento pseudoplástico (es decir, fluidizante) en el que la viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizalla. Si la coagulación de las



suspensiones de nanopartículas cerámicas equiaxiadas era un fenómeno inesperado que llamó la atención, que se prevenga con la adicción de CNTs lo es incluso más porque se sabe que los CNTs tienen una fuerte tendencia a entrelazarse y enredarse. De hecho es también llamativo que las suspensiones con CNTs tengan una viscosidad mucho menor que las suspensiones sin CNTs, y que lleguen a exhibir una tixotropía tan baja como tan sólo 500 Pa/s. A continuación se va a proponer un mecanismo que explica cómo los CNTs evitan o reducen la coagulación de la suspensión de nano-SiC+nano-YAG. Inicialmente los CNTs están distribuidos por el líquido incluso aunque no se haya añadido dispersante, lo que es posible gracias que están funcionalizados con grupo superficiales y a que el pH del medio líquido es básico (pH de 10). Posteriormente, cuando se añaden a la suspensión las nanopartículas equiaxiadas de SiC y YAG, apropiadamente defloculadas con PKV y PAA, y se sonica por un tiempo suficiente (es decir, más de 3 minutos), entonces se alcanza una mejor dispersión porque los CNTs se desenmarañan y empiezan a actuar de manera eficiente como barreras físicas que separan a unas nanopartículas de otras contribuyendo así a reducir la nano-aglomeración. Después, conforme se aplica y se aumenta la velocidad de cizalla los CNTs, que previsiblemente están aún orientados al azar y enrollados parcialmente, llegan a desenrollarse del todo y se orientan en paralelo con la dirección del flujo porque son de hecho muy flexibles. Esto hace que contribuyan más aún de lo que lo hacían antes a conseguir una mejor dispersión de las nanopartículas, que lógicamente se refleja en que se reduce la viscosidad de la suspensión.

Para validar el mecanismo de impedimento de coagulación propuesto se ha llevado a cabo una prueba adicional, que en particular consistió en examinar el estado de dispersión de los polvos obtenidos por liofilización de la suspensión de nano-SiC+nano-YAG con ref-CNTs sonicada durante 4 minutos. Se escogió esta suspensión porque, tal y como se observa en la figura 4.44, ese es precisamente el tiempo de aplicación de ultrasonidos para el que el comportamiento reológico ya casi no es reopéxico. En la figura 4.45 se muestra una micrografía de MET representativa de la mezcla de polvos con CNTs obtenidos a partir de esa suspensión. Como puede observarse, las nanopartículas bien dispersas entre sí sin formar aglomerados de gran

tamaño, y además están separadas por los CNTs. De este modo, las observaciones de MET validan las hipótesis del papel de los CNTs que se habían planteado anteriormente.

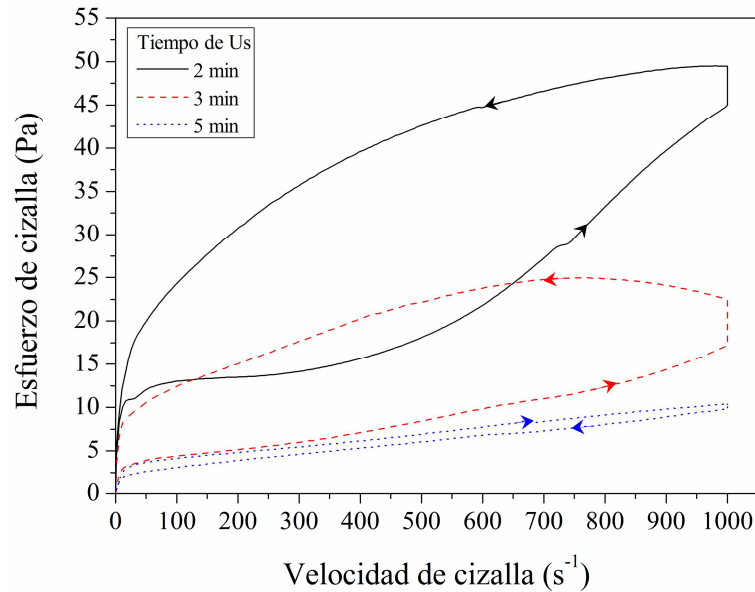


**Figura 4.45.** Micrografía de MET representativa de la mezcla de polvos obtenidos por liofilización de las suspensiones concentradas de nano-SiC+nano-YAG+ref-CNTs sometida a 4 minutos de ultrasonidos, tras con un ciclo de flujo entero hasta  $1000\text{ s}^{-1}$ .

Llegados a este punto es conveniente extraer ya algunas implicaciones prácticas de interés. Como es lógico, una de las características más relevantes de las suspensiones con CNTs es que su comportamiento reológico es precisamente el que se desea de cara al conformado húmedo de cerámicos. La razón es muy simple, y se basa simplemente en que su viscosidad en reposo es lo suficientemente elevada como para evitar que ocurra sedimentación, mientras que por el contrario en condiciones de flujo la viscosidad es lo suficientemente baja como para facilitar todas las operaciones de procesado. Por el contrario, el conformado húmedo a partir de suspensiones cerámicas de nanopartículas equiaxiales debe hacerse con sumo cuidado para asegurarse que las condiciones de trabajo no sobrepasen las de velocidad de cizalla crítica de coagulación. Además, dado que se ha comprobado que una vez que ocurre la coagulación no es un proceso reversible de todo, entonces es evidente que también

se debe tener mucha precaución a la hora de preparar compuestos cerámicos a partir de suspensiones recizalladas. Finalmente, también merece la pena comentar que aunque este estudio se ha realizado sobre una mezcla muy particular de nanopolvos de SiC y YAG con un tipo muy concreto de CNTs, en principio parece que podría valer como “estudio de prueba de concepto” en el sentido de que se necesita repensar el papel que juegan las fases adicionales de alto factor de aspecto en la reología de suspensiones de partículas cerámicas, y en más en concreto de nanopartículas. Así pues, todavía se necesita investigar en detalle el comportamiento reológico de suspensiones cerámicas sin y con CNTs de diferente configuración (de pared única, pared doble o multipared), morfología y funcionalización superficial, así como también con otras fases reforzantes de alto factor de aspecto como pueden ser las nanofibras, nanoplaquetas, y nanocopos, por mencionar explícitamente algunas de ellas, basadas o no en carbono.

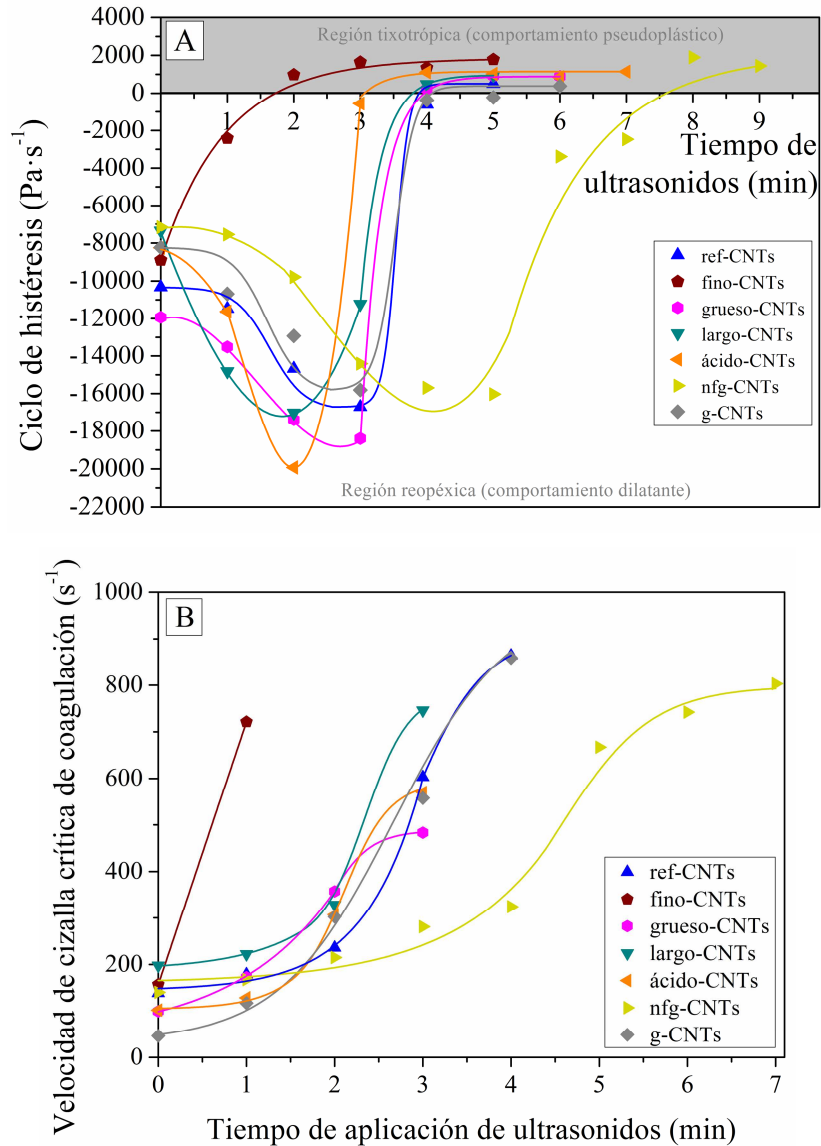
Dicho lo anterior, a continuación se va al menos a extender el estudio reológico de las suspensiones de nano-SiC+nano-YAG con adición de CNTs a un conjunto mucho más amplio de CNTs de diferente morfología y funcionalización superficial. Lo primero que se observó durante la realización de este nuevo estudio es que, fuesen cuales fuesen los CNTs introducidos, las curvas de flujo de estas suspensiones concentradas multicomponente exhibían las mismas tendencias generales con el tiempo de aplicación de ultrasonidos ya comentadas anteriormente para el caso de los ref-CNTs. Como ya se hizo en la figura 4.442, en la figura 4.46 se presentan a modo de ejemplo ilustrativo varias curvas de flujo medidas esta vez para la suspensión con largo-CNTs. Es conveniente recordar que en las suspensiones sin CNTs nunca se llegó a observar un cambio de reopexia a tixotropía (es decir, un cambio de comportamiento dilatante a fluidizante) al aumentar la velocidad cizalla o el tiempo de cizalla, por lo menos hasta 7 minutos de aplicación de ultrasonidos<sup>66</sup>, por lo que se puede concluir que los CNTs previenen una vez dispersos de manera apropiada la coagulación de estas suspensiones cerámicas, sea cual sea su morfología particular. El mecanismo subyacente no se va a volver a explicar porque es algo que se acaba de hacer anteriormente. No obstante, sí que se observaron algunas diferencias cuantitativas entre algunas suspensiones que merece la pena comentar en detalle.



**Figura 4.46.** Curvas de flujo de las suspensiones concentradas de nano-SiC+nano-YAG+largo-CNTs con diferentes tiempos de ultrasonido superiores a 1 minuto.

En particular, se encontró que dos tipos de CNTs afectaban a las propiedades reológicas de las suspensiones de manera diferente que el resto de CNTs. Para ilustrar esta afirmación en la figura 4.47 se muestra la dependencia del ciclo de histéresis y de la velocidad de cizalla crítica de coagulación, determinadas a partir de las correspondientes curvas de flujo, con el tiempo de aplicación de ultrasonidos. Como puede verse en esta figura, ambas magnitudes tienen una dependencia compleja no lineal con el tiempo de aplicación de ultrasonidos, observándose por lo general un cambio claro de tendencia a un cierto tiempo de sonicación que en general se encuentra entre los 2 y 3 minutos. Las suspensiones con fino-CNTs y nfg-CNTs son sin embargo dos excepciones, la primera porque no exhibe este cambio y la segunda porque lo exhibe a tiempos de sonicación mayores (es decir, 4-5 min). En cualquier caso, este comportamiento reológico tan complejo sugiere que existe un cierto tiempo de digestión al cual el régimen de flujo laminar cambia, lo que se puede atribuir a un cambio en la estructura de la suspensión. Lo que también está muy claro es que las suspensiones con fino-CNTs y nfg-CNTs son, respectivamente, la menos y la más propensa a sufrir coagulación, que cabe recordar que es un fenómeno para nada deseable en el conformado de nanocompuestos de cerámico/CNTs por vía húmeda.

De algún modo, lo de los fino-CNTs llama la atención que porque rompe con la creencia generalizada de que cuanto más finos seas los CNTs más difícil es



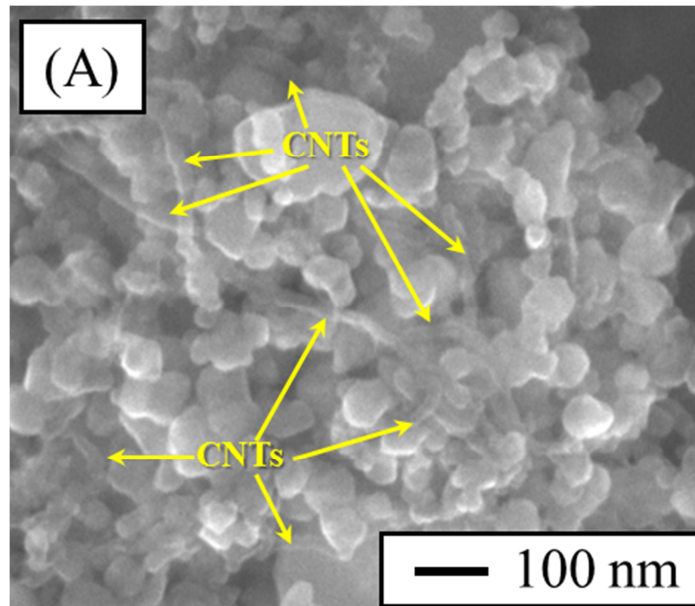
**Figura 4.47.** Dependencia (A) del ciclo de histéresis y (B) de la velocidad de cizalla crítica de coagulación con el tiempo de ultrasonidos para las suspensiones concertadas multicomponente con los 7 tipos de CNTs diferentes.

Dispersarlos. Lo de los nfg-CNTs también es llamativo porque antes de la adición del resto de componentes se sonicaron durante 5 minutos mientras que a todos los demás CNTs tan sólo se les sonicó durante 1 minuto de ultrasonidos, y a pesar de esto las

suspensiones con fino-CNTs se comportaron peor desde el punto de vista reológico. Por lo tanto, se puede concluir que un requisito clave para la correcta dispersión de CNTs en matrices cerámicas es que tengan una funcionalización superficial química covalente porque parece que proporciona una mayor estabilidad coloidal que la funcionalización no covalente conseguida mediante la adsorción superficial de defloculantes.

Otro aspecto muy interesante en el que merece la pena profundizar es que las propiedades reológicas de la mayoría de las suspensiones con CNTs son, salvo por las dos excepciones comentadas anteriormente, muy parecidas. A diferencia de lo que en principio pudiera pensarse, esto es de hecho un aspecto que hay que interpretar de manera muy positiva porque indica que las características concretas de los CNTs no marcan de manera decisiva las condiciones de procesado, y esto es algo que desde luego tiene muchas ventajas prácticas de cara a que la industria especializada en cerámica pueda llegar a implementar con éxito sistemas de producción comercial en masa.

En definitiva, es conveniente concluir esta sección de la Tesis Doctoral recalcando que mediante procesado coloidal acuoso se pueden preparar suspensiones concentradas bien dispersas de nano-SiC+nano-YAG tanto sin como con CNTs, y lo que es también importante, de manera respetuosa con el medio ambiente. En el escenario actual parece ciertamente más útil secar esas suspensiones para obtener mezclas de polvos bien dispersas para su consolidación mediante SPS, porque las técnicas no convencionales de sinterización ultrarápida sin presión están todavía en desarrollo. A modo de ejemplo ilustrativo en la figura 4.48 se muestra una micrografía de MEB de una mezcla de polvos obtenidas aquí mediante liofilización de la correspondiente suspensión concentrada. Estas observaciones de MEB confirman el buen estado de dispersión que ya se observó anteriormente mediante MET (ver figura 4.45), pero ahora usando magnificaciones menores que quizás son entonces más concluyentes. Queda entonces pendiente llevar a cabo un estudio detallado de SPS en estas mezclas de polvos de nano-SiC+nano-YAG sin y con CNTs, que como es lógico es algo que se va a hacer a continuación.



*Figura 4.48. Micrografía de MEB representativa de la mezcla de polvos obtenidos por liofilización de la suspensión concentrada de nano-SiC+nano-YAG+ ref-CNTs sometida a 4 minutos de ultrasonidos. En la figura se han marcado de manera explícita algunos CNTs.*

## 4.5. Densificación de nanocompuestos de SiC/CNTs mediante sinterización por descarga eléctrica pulsada asistida con fase líquida.

### 4.5.1. Justificación.

Es un hecho bien conocido que los cerámicos policristalinos no pueden usarse en muchas aplicaciones ingenieriles estructurales porque son muy frágiles, o al menos que su inherente fragilidad limita en gran medida sus posibles aplicaciones potenciales. Este gran condicionante todavía se agrava más en el caso particular de los cerámicos nanoestructurados, que como se sabe son todavía aún más frágiles que los típicos cerámicos con microestructuras de granos submicrométricos. Esto ha motivado que desarrolle una intensa actividad de investigación en las últimas dos décadas dedicada al procesado de compuestos con matrices cerámicas, nanoestructuradas o no, reforzados con CNTs<sup>70-74</sup>. La justificación de estos estudios

radica en que los CNTs poseen un conjunto excepcional de propiedades mecánicas y físicas que les dota de un gran potencial como fases adicionales en los cerámicos policristalinos de cara a extender su uso a una mayor variedad de aplicaciones estructurales y funcionales<sup>75</sup>. De hecho, basta considerar que los CNTs se caracterizan no sólo por su alta conductividad térmica ( $>2000$  W/mK)<sup>76</sup> y por su habilidad para aumentar la tenacidad intrínseca de los materiales frágiles<sup>77-80</sup>, sino también por su buena estabilidad térmica en atmósferas no oxidantes. Como es lógico, el beneficio potencial de la introducción de CNTs en nanocompuestos de matriz cerámica está en parte condicionado por su morfología y estructura concreta, lo que justifica que en la actualidad se estén llevando a cabo muchos estudios usando diferentes tipos de CNTs hasta el punto de que los materiales reforzados con CNTs son de los más investigados de la última década<sup>81</sup>. De hecho, si algo puede anticiparse ya de los resultados acumulados hasta la fecha de esos estudios es que refuerzan la creencia de que los CNTs permitirán un avance muy relevante en el desarrollo de una nueva generación de materiales ingenieriles estructurales (con funcionalidad añadida)<sup>82</sup>.

Como ya se ha demostrado, se pueden incorporar CNTs a una gran variedad de materiales con matrices inorgánicas que van desde los vidrios y vitrocerámicos bioactivos<sup>83</sup> hasta los cerámicos ingenieriles (tales como por ejemplo el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y  $\text{SiC}$ , por citar de manera explícita tan sólo algunos de ellos)<sup>84</sup>. Como ya cabía esperar, de los estudios comparativos realizados hasta la fecha se infiere que los compuestos con CNTs presentan mejores propiedades mecánicas y térmicas que los correspondientes materiales puros, y en particular exhiben una mayor tenacidad a fractura<sup>85</sup> además de una densidad más baja que suele ser también un aspecto muy deseado en buena parte de los materiales ingenieriles avanzados. Desafortunadamente, existen dos problemas fundamentales que han venido plagando hasta el momento el procesado de estos compuestos de matriz cerámica reforzada con CNTs. El primero de ellos es conseguir una dispersión homogénea de los CNTs dentro de la matriz cerámica, para lo que a su vez pasa necesariamente por preparar mezclas bien dispersas de los CNTs y de los polvos cerámicos. El otro problema es conseguir la densificación de la matriz cerámica sin degradar los CNTs, un problema que se está solventado hoy en día usando técnicas de densificación ultrarápida y más



en particular SPS. No obstante, a este último respecto hay que mencionar que desafortunadamente todavía este problema no se ha podido solucionar de todo en el caso de los componentes con formas complejas cuando no sea posible su densificación sin la aplicación de presión externa adicional ya que la sinterización por microondas y la sinterización flash todavía no están tan desarrolladas como el SPS.

El primero de los problemas mencionados (es decir, el problema de la obtención de mezclas homogéneas bien dispersas) se ha conseguido solventar en esta Tesis Doctoral usando la técnica de procesado coloidal acuoso, tal y como ya se ha descrito ya en el apartado anterior 4.4 para el caso de matrices cerámicas nanoestructuradas de SiC con YAG nanocristalino como posible aditivo de sinterización con fase líquida y con diferentes tipos de CNTs como fases reforzantes<sup>86</sup>. Así pues, queda todavía pendiente abordar el segundo de los problemas mencionados anteriormente (es decir, el de la sinterización), que tal y como se acaba de indicar se podría en principio solventar usando alguna técnica de densificación rápida como es el SPS. En consecuencia, en este apartado de la Tesis Doctoral se realizará un estudio exhaustivo de las condiciones de densificación por SPS de estas mezclas de polvos, lógicamente persiguiendo como objetivo global el poder obtener cerámicos de SiC reforzados con CNTs que presenten una elevada densidad, tamaño de grano nanométrico y CNTs sin degradación.

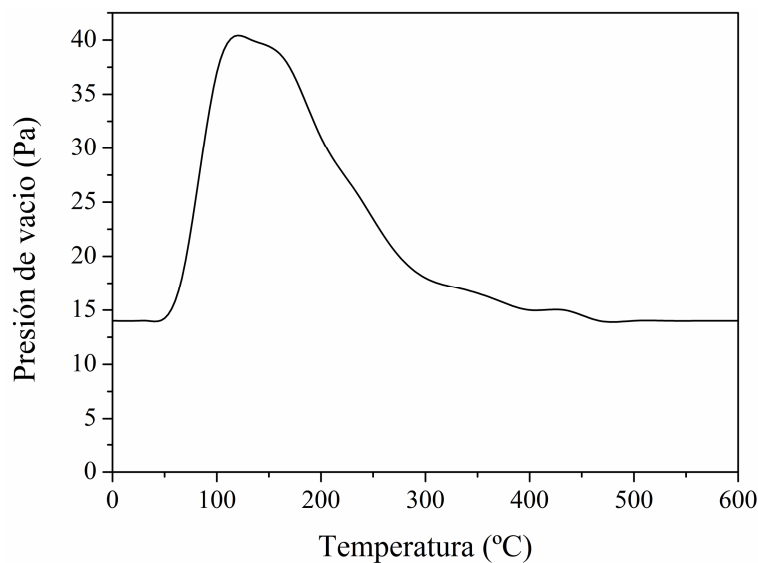
#### **4.5.2. Metodología experimental específica.**

En esta parte de la Tesis Doctoral se busca densificar las mezclas de polvos sin y con CNTs resultantes de la liofilización de las suspensiones con mejores propiedades reológicas que se prepararon en la sección anterior. Para ello se va a implementar un estudio paramétrico de diferentes condiciones de sinterización por SPS. En particular, para limitar el número de variables de SPS de manera razonable en todos los casos se fijó que la presión uniaxial fuera de 75 MPa y que el tiempo de mantenimiento a la temperatura máxima de sinterización fuera de 5 minutos, variando no obstante esta temperatura máxima en el rango comprendido entre los 1600 y 1800 °C en incrementos de 50 °C. Las rampas de calentamiento fueron siempre de 200 °C/min hasta alcanzar los 600 °C y a partir de ahí de tan sólo 100 °C/min hasta llegar

a la temperatura de SPS deseada para evitar así un posible efecto de “sobredisparo”. Los materiales sinterizados se ensayaron mecánicamente para determinar su dureza y tenacidad (empleando cargas de 98 N en los ensayos de indentación Vickers), y también se caracterizaron microestructuralmente usando las técnicas analíticas descritas ya en más detalle en el Capítulo 3.

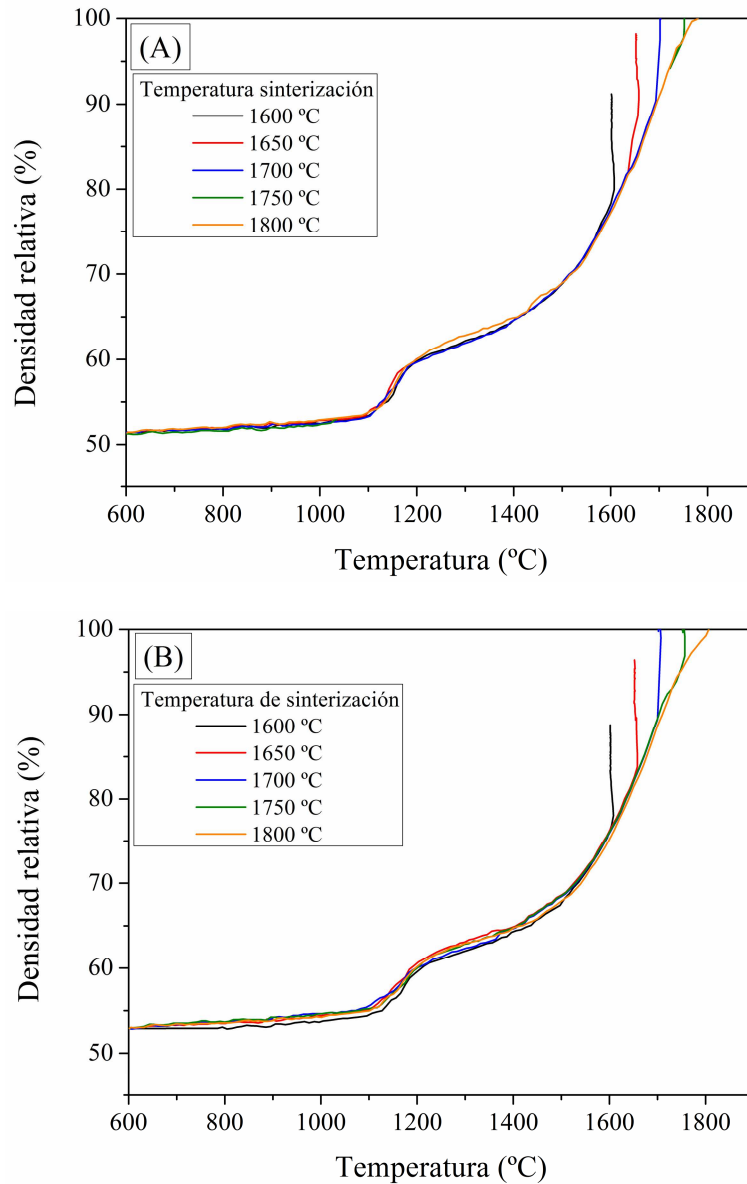
#### 4.5.3. Observaciones experimentales y análisis.

Según se ha comentado en la sección anterior, los polvos liofilizados que se pretenden sinterizar ahora contienen una mayor cantidad de dispersante de lo normal porque se comprobó que era un requisito importante para su correcta dispersión dado que se trataban de tamaños de partícula en la nanoescala. Así pues, en primer lugar hay que comprobar que se pueden eliminar estos dispersantes orgánicos durante los primeros momentos del tratamiento térmico dentro del horno de SPS. Como se observa en la figura 4.49, experimentalmente se registra una pérdida de presión de vacío en el interior del horno entre los 80 y 450 °C con pico en torno a los 150 °C, que lógicamente se atribuye a la volatilización de los dispersantes orgánicos. Por lo tanto, puede decirse que a partir de unos 450 °C el compacto está ya libre de orgánicos.



**Figura 4.49.** Presión de vacío en función de la temperatura del horno de SPS.

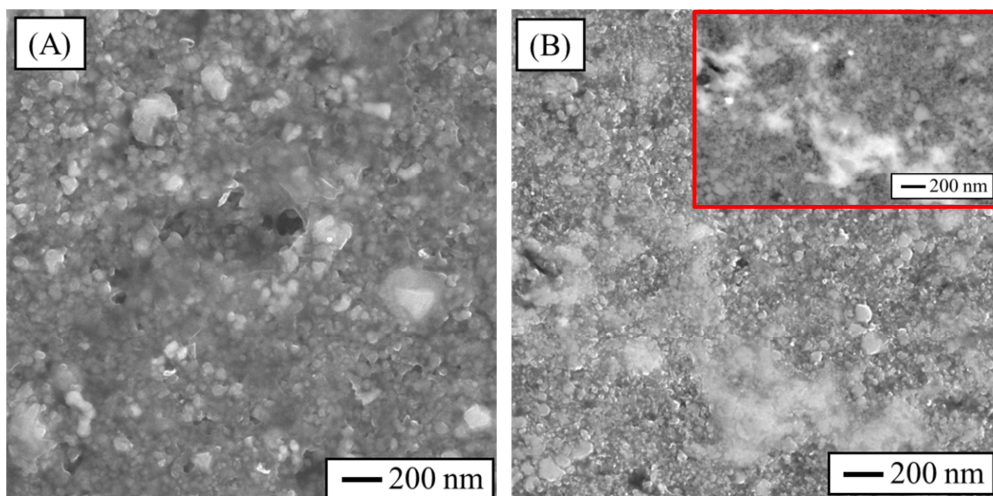
Una vez eliminados los dispersantes orgánicos continúa el proceso de SPS. En las figuras 4.50A y B se muestran las curvas de densificación de los materiales de nano-SiC+nano-YAG sin y con ref-CNTs, respectivamente, medidas experimentalmente hasta varias temperaturas máximas de SPS diferentes. Como puede observarse en las figuras, la forma de las curvas es cualitativamente similar en



**Figura 4.50.** Curvas de densificación por SPS en función de la temperatura para los materiales de (A) nano-SiC+nano-YAG y (B) nano-SiC+nano-YAG+ref-CNTs.

todos los casos, y además la forma no difiere de las de las curvas ya registradas anteriormente para otros materiales cerámicos. En particular se observa que hay un primer tramo lineal de densificación moderada que puede atribuirse a la compactación del polvo, seguido de un tramo no lineal de densificación a mayor velocidad. Un efecto que llama sin embargo más la atención es que se aprecia un salto súbito de densificación a una temperatura que es siempre algo inferior a los 1200 °C.

Para determinar el motivo por el que se produce este salto súbito de densificación se han observado mediante MEB varios materiales en los que su tratamiento de SPS se interrumpió antes y después de la temperatura de ~1200 °C de ese salto. A modo de ejemplo, en las figuras 4.51A y B se muestran algunas de las micrografías tomadas a 1094 y 1255 °C, respectivamente, para el caso del compuesto de SiC con ref-CNTs. Como puede apreciarse, a temperaturas por debajo del salto los aditivos de sinterización tienen un aspecto mucho más particulado que el que tienen a temperaturas por encima del salto. Así pues, parece entonces razonable concluir que el salto de densificación observado en las curvas de la figura 4.50 se debe en principio al inicio de la formación de una fase de baja viscosidad y al consecuente reajuste de las nanopartículas de SiC. A este respecto es conveniente mencionar que el sistema



**Figura 4.51.** Micrografías de MEB de la superficie pulida de materiales de SiC con ref-CNTs sinterizados hasta una temperatura de SPS (A) antes del salto de densificación (~1094°C) y (B) después del salto de densificación (~1255 °C). El cuadro en (B) es una micrografía de MEB tomada con electrones retrodispersados.

ternario  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  tiene un punto eutéctico a la temperatura de  $\sim 1345\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>87</sup>, y que es un hecho bien conocido en SPS que las temperaturas medidas por el pirómetro focalizado sobre la matriz de grafito pueden llegar a ser varios cientos de grados inferiores a las existentes en el interior del compacto.

En la tabla 4.1 se muestran explícitamente las diferentes temperaturas de SPS usadas para la posible densificación de los cerámicos de SiC nanoestructurados sin y con ref-CNTs, junto también con algunas de las características microestructurales y mecánicas más relevantes de los materiales resultantes. Llegados a este punto es conveniente indicar que en este estudio en realidad se varió un mayor número de parámetros de SPS, pero que aún así en la tabla 4.1 se decidió presentar tan sólo las que conducen a materiales con diferencias significativas en los que el tiempo de mantenimiento a la temperatura deseada siempre fue de 5 minutos. Otro aspecto que hay que mencionar es que no se ensayaron temperaturas de SPS por debajo de los  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  porque se observó que los materiales resultantes a  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  ya eran de hecho muy porosos, y por lo tanto no tiene sentido reducir la temperatura todavía aún más; además, tampoco se usaron temperaturas superiores a los  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  para evitar así la degradación de los CNTs (algo que quedará mucho más patente a lo largo de esta

**Tabla 4.1.** Temperaturas de SPS y características microestructurales y mecánicas de los materiales resultantes de SiC sin y con ref-CNTs.

Material	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Densidad relativa $\pm 0,6$ (%)	Tamaño de grano (nm)	Dureza (GPa)	Tenacidad ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )
nano-SiC + nano-YAG	1600	89,9	$55,7\pm 23,2$	$15,1\pm 0,8$	$2,9\pm 0,4$
	1650	97,5	$72,8\pm 24,9$	$19,8\pm 0,9$	$2,8\pm 0,4$
	1700	100	$87,1\pm 25,5$	$21,7\pm 0,7$	$2,3\pm 0,3$
	1750	100	$121,3\pm 30,0$	$21,3\pm 0,8$	$2,4\pm 0,2$
	1800	100	$156,5\pm 51,5$	$21,4\pm 0,9$	$2,4\pm 0,3$
nano-SiC + nano-YAG + ref-CNTs	1600	88,9	$55,4\pm 26,6$	$10,1\pm 1,1$	$3,3\pm 0,6$
	1650	96,1	$58,9\pm 20,6$	$15,5\pm 0,9$	$3,3\pm 0,5$
	1700	100	$65,1\pm 28,3$	$19,9\pm 0,6$	$3,2\pm 0,3$
	1750	100	$93,9\pm 28,4$	$18,6\pm 0,7$	$3,2\pm 0,2$
	1800	100	$130,8\pm 28,8$	$18,3\pm 0,8$	$3,2\pm 0,2$

exposición de resultados). Según se observa en la tabla 4.2, a 1600 °C no se alcanza un grado de densificación apropiado con independencia de que se añadan o no CNTs. Lógicamente, como ya cabía esperar el grado de densificación final alcanzado aumenta conforme aumenta la temperatura de SPS porque la difusión es un proceso activado térmicamente, y a 1700 °C se obtienen ya materiales densos en ambos casos (es decir, tanto sin como con ref-CNTs). Esta temperatura de completa densificación es unos 400 °C inferior a la que se necesita para que polvos nanocristalinos de  $\beta$ -SiC alcancen una densificación del 98% mediante SPS estado sólido sin aditivos de sinterización, a una presión uniaxial similar de 70 MPa aunque con un tiempo de mantenimiento mayor de 30 minutos minutos<sup>88</sup>. Como es lógico, este suavizado tan importante de las condiciones de SPS logrado aquí se debe a que en este caso la densificación por SPS ocurre asistida por fase líquida

En cuanto al tamaño de grano, como era previsible se observa en la tabla 4.2 que al aumentar la temperatura de SPS se produce un mayor crecimiento de grano, aunque en todos los casos se consigue retener en mayor o en menor medida la escala nanométrica de los polvos de partida. Además, comparando los materiales sin y con CNTs fabricados a la misma temperatura de SPS se observa que los que contienen CNTs exhiben tamaños de grano más pequeños, lo que indica que los CNTs dificultan el crecimiento de los granos de SiC. Esta observación tiene su lógica porque la presencia de CNTs localizados en las fronteras de grano representa de por sí un obstáculo en las etapas clásicas de solución, difusión y reprecipitation que se dan durante la sinterización de materiales con fase líquida. De hecho, esto es algo que ya se ha observado también con anterioridad en esta misma Tesis Doctoral en los cerámicos con matrices submicrométricas de SiC reforzadas con nanopartículas de grafito<sup>89</sup>.

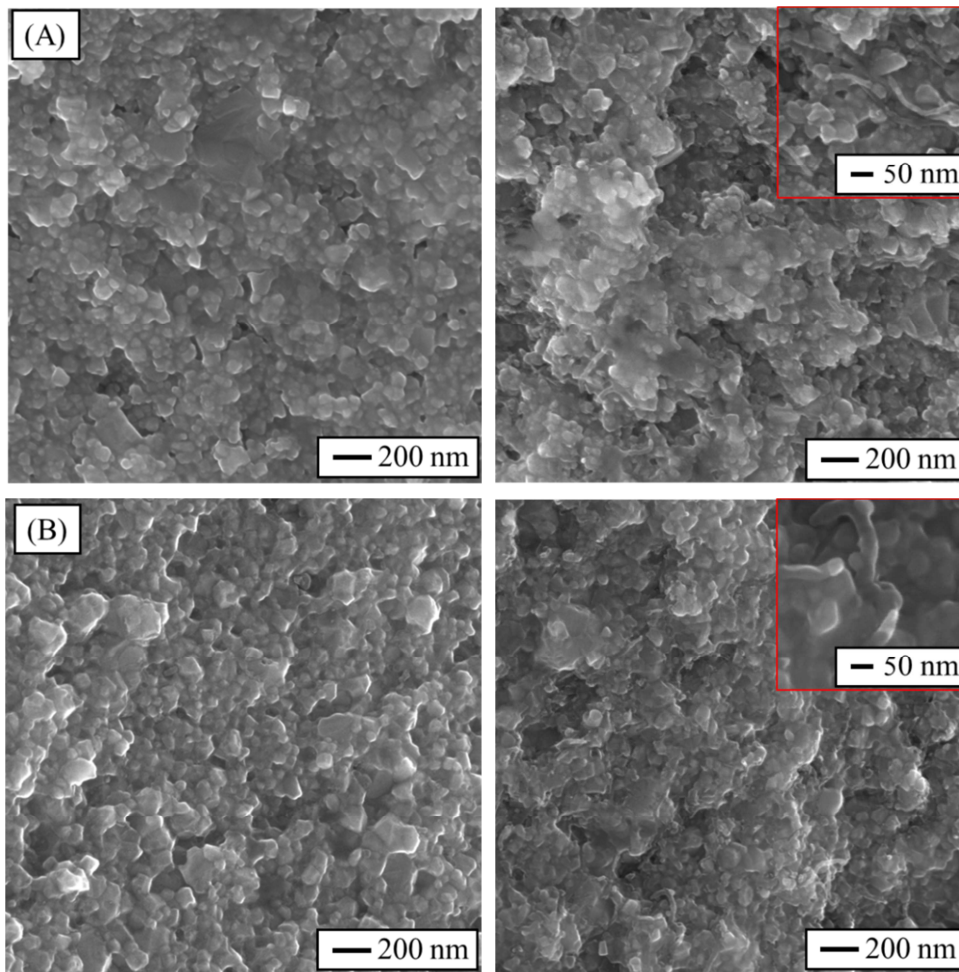
Por otra parte, en el caso de los materiales de nano-SiC+nano-YAG se observa en la tabla 4.2 que la dureza aumenta conforme lo hace la temperatura de SPS hasta alcanzarse los 1700 °C, donde parece estilizarse y ya puede decirse que no cambia para temperaturas superior. Esta tendencia se explica atendiendo simplemente a los grados de densificación que se consiguen a las diferentes temperaturas de SPS

porque se espera que la dureza aumente al reducirse gradualmente la porosidad residual y que se estabilice una vez que el material sea totalmente denso si su microestructura cambia poco con el aumento de la temperatura de modo que la contribución por efecto Hall-Petch no es muy relevante. En el caso de los cerámicos de nano-SiC+nano-YAG+ref-CNTs también se observa en la tabla 4.2 que la dureza aumenta con el aumento del grado de densificación, pero a diferencia de lo que ocurría en los cerámicos sin CNTs en este caso la dureza no se estabiliza al alcanzarse la temperatura de SPS de 1700 °C de densificación completa sino que disminuye progresivamente al sobrepasarla. La explicación más probable es que por encima de 1700 °C los CNTs se degradan ya que se conoce que tienden a degradarse a altas temperaturas, pero en cualquier caso es ciertamente un aspecto que merece la pena confirmar más adelante. Finalmente, también puede observarse en la tabla 4.2 que la dureza de los materiales con CNTs es menor que la de los materiales sin CNTs fabricados bajo idénticas condiciones de SPS, lo que se atribuye principalmente a la menor dureza de los CNTs en relación al SiC.

En lo que respecta a la tenacidad a fractura, en la tabla 4.2 se observa que en ambos materiales varía relativamente poco dentro del rango de temperaturas estudiado. La tenacidad de los materiales sin CNTs es aparentemente mayor a temperaturas de SPS por debajo de los de 1700 °C, pero esto se debe simplemente a un artefacto experimental inducido por la porosidad residual porque bajo indentación Vickers se consume entonces parte de energía mecánica en densificar al material en lugar de propagar la fisura. Por encima de los 1700 °C se observa que la tendencia se invierte, de modo que la tenacidad aumenta ligeramente. Dado que a esas temperaturas de SPS los materiales sin CNTs son ya densos, entonces este aumento de tenacidad se debe al mayor tamaño de los granos de SiC que promueven una mayor deflexión y entonces una propagación más tortuosa de las fisuras. Esta última tendencia de la tenacidad no se observa en los materiales con ref-CNTs, lo que indica que en este caso el tamaño exacto de los granos de SiC es un efecto de segundo orden frente al de los CNTs. Lo que también resulta muy destacable es que los materiales con CNTs tienen bajo las mismas condiciones de sinterización por SPS una mayor tenacidad que los sin CNTs, lo que lógicamente se atribuye a que los CNTs actúan

como puentes o “ligamentos” entre los granos a la vez que dificultan la propagación de las fisuras.

En la figura 4.52 se muestran micrografías de MEB de la superficie de fractura de los materiales de nano-SiC+nano-YAG sin y con ref-CNTs, respectivamente, a tres temperaturas de SPS diferentes. Como puede observarse, en todos los casos los materiales presentan nanogranos de SiC equiaxiados, y el modo de fractura es esencialmente de tipo intergranular. Los materiales preparados a partir de mezclas de polvos con CNTs exhiben CNTs dispersos entre la matriz de granos de SiC. Lógicamente, se observa también que el grado de densificación aumenta con la



**Figura 4.52.** Micrografías de MEB de la superficie de fractura de las muestras de nano-SiC+nano-YAG sin (izquierda) y con ref-CNTs (derecha), para las temperaturas de SPS de (A) 1600 °C, (B) 1700 °C y (C) 1800 °C.



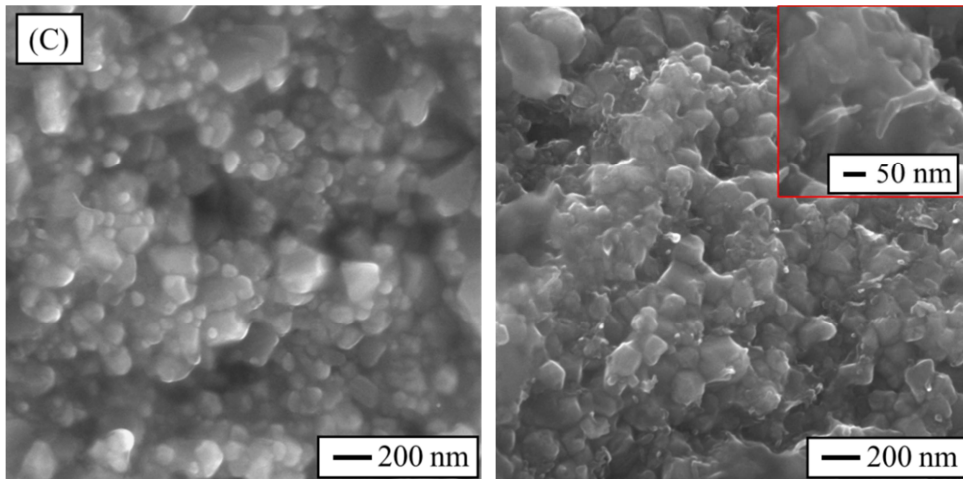


Figura 4.52. Continuación.

temperatura de SPS desde los 1600 °C hasta los 1700 °C, y que el tamaño medio de grano de aumenta gradualmente conforme lo hace la temperatura.

La figura 4.53 muestra el difractograma de rayos X de la muestra de nano-SiC+nano-YAG sin ref-CNTs, donde se puede apreciar la existencia de los picos característicos del  $\beta$ -SiC y otros dos picos de menor intensidad que se atribuyen a los defectos planares típicos de este politipo del SiC. Algo que llama no obstante más la

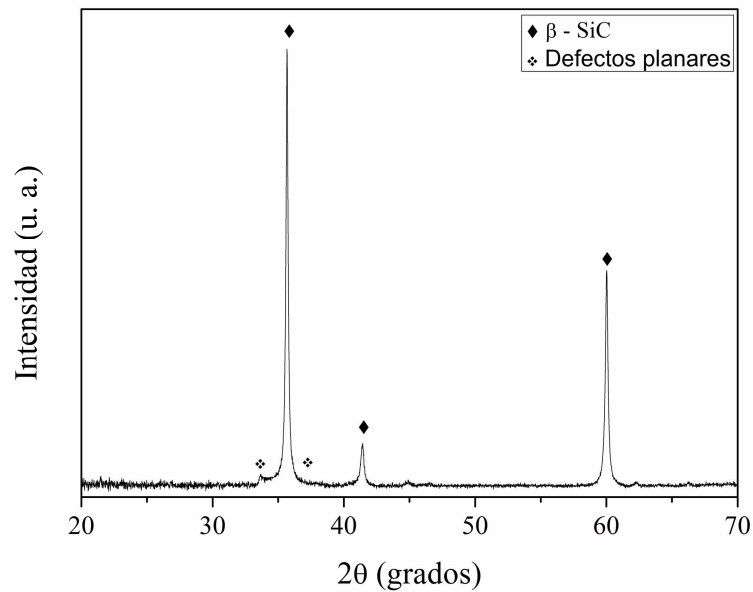
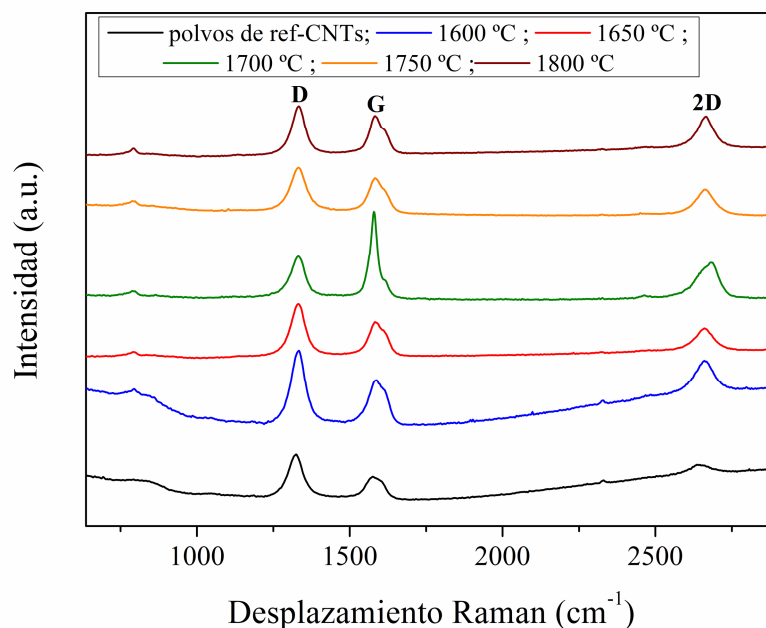


Figura 4.53. Difractograma de rayos X para la muestra de nano-SiC+nano-YAG con SPS a 1700 °C.

atención es la ausencia de picos atribuibles al YAG. Esta observación, junto con la falta de picos de intensidad relevante atribuibles a otros óxidos cristalinos y las micrografías de MEB que muestran la formación de fase líquida, indican que la fase intergranular secundaria es esencialmente amorfa. Este hecho no es inusual, y podría atribuirse a la combinación de dos factores, y en particular al enfriamiento ultrarrápido tras la sinterización por SPS y a que el relativamente alto contenido de SiO<sub>2</sub> proveniente del nano-SiC desplaza la composición de fase secundaria al campo de difícil cristalización en el sistema ternario Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Otro aspecto que se ha comentado que necesita de un análisis en profundidad es la cristalinidad de los CNTs con los tratamientos de SPS. En la figura 4.54 se muestran los espectros Raman del ref-CNTs en su condición de partida (es decir, en los polvos recién recibidos) y los de las muestras de nano-SiC+nano-YAG+ref-CNTs fabricadas por SPS a diferentes temperaturas. Como puede observarse, existe una banda de baja intensidad en torno a los 802 cm<sup>-1</sup> que es característica del β-SiC, y que por lo tanto confirma la información extraída mediante difracción de rayos X (ver figura 4.53) de que no se produce la transformación de politipos β→α durante el SPS.



**Figura 4. 54.** Espectro Raman de los polvos de ref-CNTs de partida y de las muestras de nano-SiC+nano-YAG+ref-CNTs a diferentes temperaturas de SPS.

También se puede observar en la figura que en el rango entre los 1000 y 3000  $\text{cm}^{-1}$  existen tres bandas características de los materiales carbonosos. Una es la banda D (localizada a  $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ ), que se origina debido al desorden estructural; en principio esta banda no aparece en una estructura carbonosa perfecta, pero la pérdida de simetría translacional en la red bidimensional (esto es, la presencia de defectos estructurales tales como heteroátomos, vacantes, fronteras de grano) y la amorfización inducen su aparición tanto más intensa como mayor son esos defectos. Otra es la banda G (localizada a  $\sim 1595 \text{ cm}^{-1}$ ), que es la vibración fundamental (primer orden) de elongación tangencial del enlace C-C en las especies carbonosas. Y la tercera es la banda 2D (localizada a  $\sim 2717 \text{ cm}^{-1}$ ), que es un sobretono (segundo orden) del modo D pero que puede aparecer incluso en la ausencia de defectos o amorfización porque también está condicionada por deformaciones. De este modo, es común emplear los cocientes de intensidades  $I_D/I_G$  e  $I_{2D}/I_D$  para evaluar la “cristalinidad” (o en otras palabras, la calidad estructural) de las especies carbonosas. En particular, cuanto menor sea el cociente  $I_D/I_G$  (idealmente lo más próximo a cero) y mayor sea el cociente  $I_{2D}/I_D$ , mayor es la calidad de los CNTs. De la figura 4.53 se puede inferir que los CNTs de partida presentan una gran cantidad de defectos ya que la banda D tiene mayor intensidad que la banda G. Al aumentar la temperatura de SPS hasta 1700 °C se observa que aumenta la intensidad de banda G, disminuye la de la D, y aumenta la intensidad de la banda 2D, tendencias que se atribuyen entonces al aumento de la cristalinidad de los CNTs. Sin embargo, al sinterizar a temperaturas superiores a 1700 °C se invierten las tendencias descritas anteriormente, de donde se infiere que los CNTs comienzan a degradarse.

Para poder realizar un análisis cuantitativo, en lugar del análisis meramente cualitativo expuesto anteriormente, en la tabla 4.2 se presentan ahora los valores de los cocientes de intensidades de las diferentes bandas presentes en cada uno de los espectros Raman. Como puede observarse, a medida que aumenta la temperatura de SPS el cociente  $I_D/I_G$  primero disminuye mientras que el cociente  $I_{2D}/I_D$  aumenta, hasta que se alcanza una cierta temperatura de SPS a partir de la cual se invierten esas tendencias. En particular, esta temperatura de inversión es de 1700 °C, y además es la única temperatura de SPS de las investigadas en las que el cociente  $I_D/I_G$  está por

debajo de uno, siendo de hecho bastante pequeño (0,47), y que el cociente  $I_{2D}/I_D$  se aproxima más a 1 que es la condición de elevada cristalinidad en el caso de los CNTs. Por lo tanto, la información de interés que puede extraerse es que a medida que aumenta la temperatura de SPS hasta los 1700 °C aumenta gradualmente la cristalinidad de los CNTs, y que por encima de esos 1700 °C los CNTs empiezan ya a degradarse lo que es un aspecto que hay que tratar de evitar<sup>90</sup>.

**Tabla 4.2.** Comparación de intensidades de las diferentes bandas en el espectro Raman.

Condición	$I_D/I_G$	$I_{2D}/I_D$
Polvo de partida	2,11	0,23
SPS a 1600 °C	1,72	0,39
SPS a 1650 °C	1,66	0,40
SPS a 1700 °C	0,47	0,88
SPS a 1750 °C	1,27	0,65
SPS a 1800 °C	1,34	0,57

De lo expuesto hasta aquí puede inferirse una directriz de procesado de claro interés práctico, y que en particular es que la temperatura de SPS más apropiada para estos nanocomposites de SiC con CNTs es la de 1700 °C. Esta elección no se justifica atendiendo exclusivamente a la cristalinidad de los CNTs dispersos por la matriz de SiC, sino en realidad se basa en una combinación de características más amplia que incluye también al grado de densificación, a los tamaños de nanograno, y a los valores de dureza y tenacidad. Así pues, el resto de los nanocerámicos de SiC reforzados con los otros tipos de CNTs se va a procesar por SPS de ahora en adelante exclusivamente a la temperatura de 1700 °C. La preparación de las correspondientes mezclas homogéneas de polvos ya es algo que se ha descrito en detalle en secciones anteriores, y el ciclo de sinterización por SPS es el mismo que el usado para los cerámicos de nano-SiC+nano-YAG+ref-CNTs, por lo que no se van a dar de nuevo más detalles de estos dos aspectos. En la tabla 4.3 se presentan las características microestructurales y mecánicas más relevantes de todo el conjunto resultante de compuestos de SiC con diferentes tipos de CNTs. Como puede observarse, todos ellos

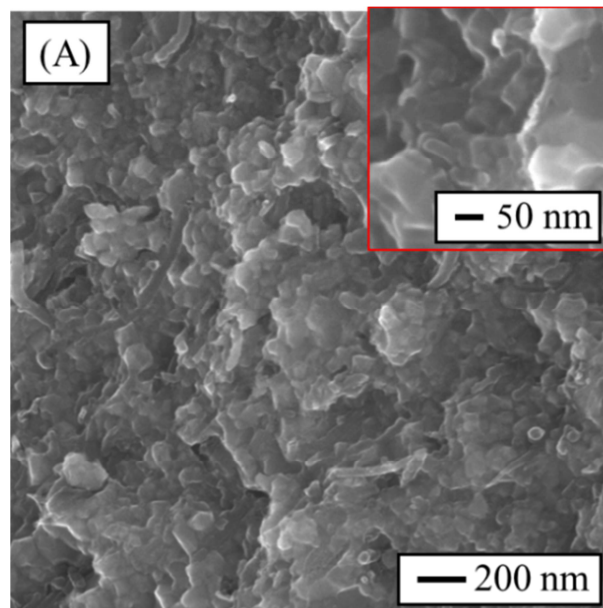
pueden considerarse como materiales densos porque las densidades son superiores al 98.5% de la teórica, por lo que parece que el tipo de CNTs empleado no parece condicionar la densidad del material resultante si la dispersión de fases se hizo de manera apropiada como se ha hecho aquí mediante procesado coloidal acuoso. Del mismo modo, el tamaño de grano de SiC también es muy similar en todos los casos cuando se considera la dispersión de valores, y lo que es también muy relevante, el tamaño medio está siempre dentro de nanoescala. Por otro lado, en lo referente a la dureza y tenacidad tampoco se aprecian diferencias muy significativas, si bien parece que el cerámico con fino-CNTs exhibe un mejor balance de propiedades mecánicas, y es también el que a nivel microestructural tiene un tamaño de grano menor.

**Tabla 4.3.** Características microestructurales de materiales obtenidos utilizando diferentes tipos de CNTs.

Tipo de CNTs	Densidad relativa $\pm 0,6$ (%)	Tamaño de grano (nm)	Dureza (GPa)	Tenacidad (MPa·m <sup>1/2</sup> )
fino-CNTs	100	63,5±23,1	19,8±0,5	3,2±0,2
ref-CNTs	100	65,1±28,3	19,9±0,6	3,2±0,3
grueso-CNTs	99,7	71,4±29,8	19,8±0,7	2,9±0,3
largo-CNTs	99,2	75,2±24,3	19,9±0,9	3,0±0,2
nfg-CNTs	98,9	74,9±28,1	19,4±1,1	2,9±0,4
acido-CNTs	100	69,9±31,8	19,4±9,8	2,8±0,3
g-CNTs	99,3	66,4±37,6	19,9±0,9	2,8±0,2

Como puede observarse, todos ellos tienen grados de densificación muy similares y cercanos al teórico, por lo que el tipo de CNTs empleado no parece afectar a la densificación del material resultante. Del mismo modo, el tamaño de grano de SiC también es muy similar en todos los casos cuando se considera la dispersión de los valores, y lo que es también muy relevante, están siempre dentro de la nanoescala. Por otro lado, en lo que se refiere a la dureza y tenacidad tampoco se aprecian diferencias muy significativas, si bien parece que los cerámicos con fino-CNTs o con ref-CNTs exhiben indistintamente el mejor balance de propiedades mecánicas, y son también los que a nivel microestructural tienen un tamaño de nanograno de SiC más pequeño.

Para concluir, en la figura 4.55 se muestran micrografías de MEB representativas de la superficie de fractura de todos los cerámicos nanoestructurados de SiC reforzados con CNTs fabricados por SPS en las condiciones óptimas (es decir, a una temperatura de 1700 °C), salvo el compuesto preparado con ref-CNTs que no se muestra porque ya se presentó anteriormente en la figura 5.52B (derecha). Como puede observarse, al igual que ocurría con el cerámico preparado con ref-CNTs, en todos los casos se observa que la fractura es también del tipo intergranular, y que la microestructura consiste en una matriz de nanogranos equiaxiados de SiC dentro de una fase intergranular secundaria óxida donde además los CNTs están bien dispersos. Así pues, como ya cabía esperar, en todos los casos la densificación por SPS ocurre asistida por fase líquida. Conviene mencionar de manera explícita que no se consideró necesario registrar ni los difractogramas de rayos X ni los espectros Raman de todos estos composites de SiC con CNTs porque cabe anticipar que el tipo particular de CNTs no condicione la ocurrencia o no de transformación  $\beta \rightarrow \alpha$  de modo que los granos serán de  $\beta$ -SiC y que todos los CNTs sobreviven a la temperatura de SPS de 1700 °C.



**Figura 4.55.** Micrografías de MEB representativas de la superficie de fractura de los compuestos de nano-SiC+nano-YAG con (A) fino-CNTs, (B) grueso-CNTs, (C) largo-CNTs, (D) nfg-CNTs, (E) ácido-CNTs y (F) g-CNTs, fabricados por SPS a 1700 °C.

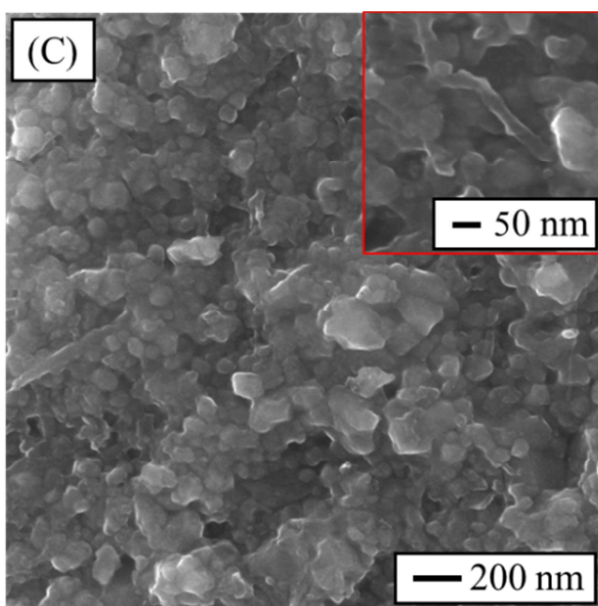
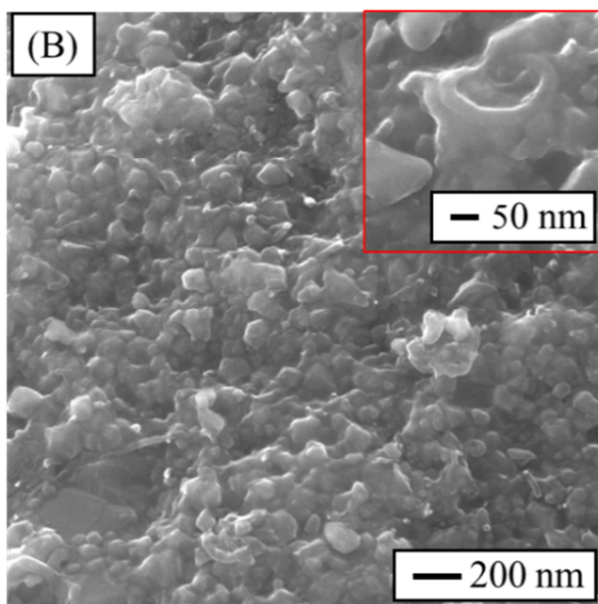
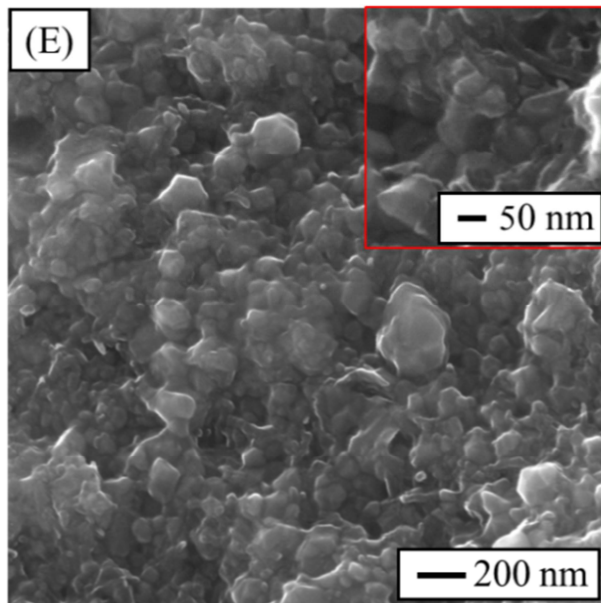
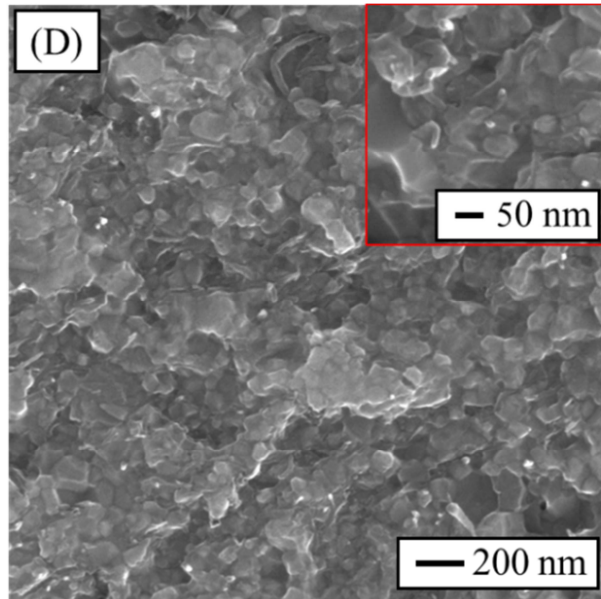


Figura 4.55. Continuación.



*Figura 4.55. Continuación.*



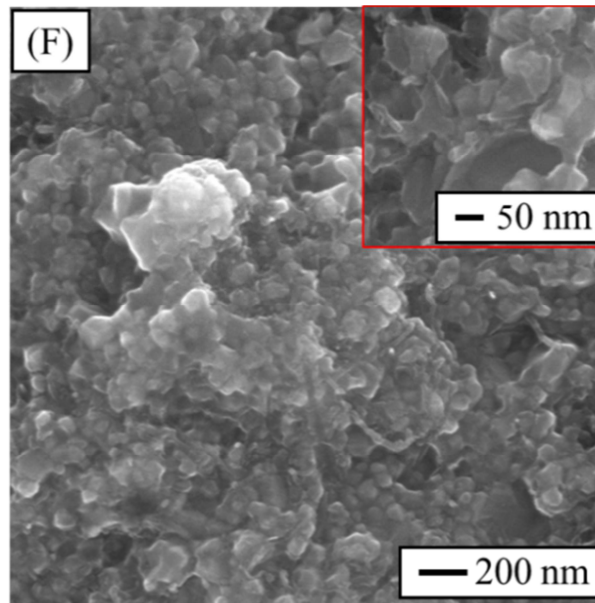


Figura 4.55. Continuación.

## 4.6. Resistencia al desgaste por deslizamiento lubricado de nanocompuestos de SiC con CNTs

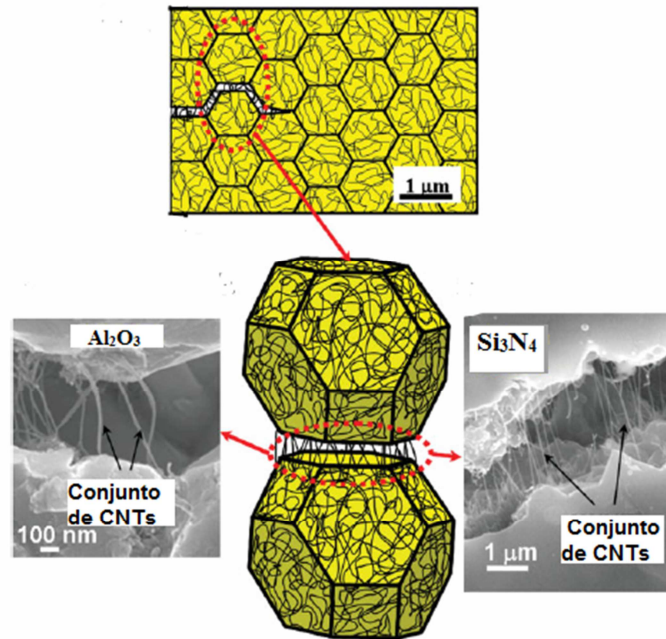
### 4.6.1. Justificación.

Los materiales empleados en aplicaciones estructurales están en muchas ocasiones sometidos a tensiones de contacto con fricción que potencialmente pueden ocasionar su daño estructural en la forma de desgaste. Además, aunque este escenario suele ser mucho más común en las aplicaciones estructurales, en muchos casos también se da en aplicaciones funcionales. Tal es la magnitud de este problema hoy día que de hecho se considera que el desgaste constituye una de las causas principales de la degradación de los componentes ingenieriles en servicio en la industria, y produce unas pérdidas económicas muy importantes como consecuencia del fallo de piezas, de la reducción de sus períodos de vida útil, de paradas de equipos para mantenimiento o reposición, o simplemente del mayor gasto energético requerido para compensar la degradación sufrida. Teniendo esto en mente no sorprende en absoluto que una parte importante de los recursos mundiales se esté destinando

actualmente a paliar los efectos nocivos del desgaste de una u otra forma. Esto ciertamente ha motivado un gran interés por llevar a cabo investigaciones destinadas a mejorar la resistencia al daño por contacto y desgaste de materiales conocidos de interés tecnológico, e incluso centradas en la búsqueda de nuevos candidatos que prometan unas mejores propiedades mecánicas de contacto y tribológicas. El campo de los materiales cerámicos no es ninguna excepción en este sentido, y puede decirse que en la actualidad existe una gran demanda de "materiales cerámicos masivos para aplicaciones avanzadas de mecánica de contacto y tribológicas, con mejorada tenacidad". Fabricar estos materiales no es sin embargo algo que sea trivial, sino que por el contrario sigue contribuyendo un reto de procesado que en buena medida pasa por reforzar la microestructura clásica de los típicos cerámicos policristalinos<sup>91</sup>.

El refuerzo de la microestructura de los cerámicos para hacerlos más resistentes al desgaste puede conseguirse siguiendo, entre otras posibilidades, las estrategias básicas desarrolladas ya para mejorar la tenacidad en el régimen de fisuras largas (mecanismos de refuerzo de la tenacidad). Sin embargo, desafortunadamente, dificultar el crecimiento y propagación de las fisuras cortas en frontera de grano, que son las responsables del desgaste, no es una tarea tan evidente como hacerlo en el régimen de figuras largas. A este respecto se ha propuesto recientemente como posible estrategia que se consigan nuevas arquitecturas de fronteras de granos mediante la dispersión en ellas de CNTs "flexibles" y de grosores nanométricos, tal como se ilustra a modo de ejemplo en la figura 4.56. En particular, se ha propuesto que el mecanismo de refuerzo subyacente es que conforme la fisura avanza intergranularmente los CNTs enrollados en las fronteras de grano localizados en la cola de la fisura se despliegan, y se estiran completamente en tanto en cuanto sus extremos estén anclados o embebidos en las fronteras de grano. El avance de la fisura se presupone intergranular y no transgranular porque los CNTs debilitan las fronteras de grano<sup>92,93</sup>. De este modo los CNTs activan un mecanismo de puentado entre las superficies de fractura de la fisura que dificulta su propagación, y se dificulta la descohesión y arranque de los granos. Lógicamente, conforme la fisura avanza puede llegar un momento en el que los puentes de CNTs muy alejados de la punta de fisura fallen bien porque se arranquen completamente o se separen parcialmente de las

fronteras de grano. En palabras más simples puede decirse que los CNTs actúan como si fuesen "ligamentos" entre los granos<sup>94</sup>.



**Figura 4.56.** Esquema de la propagación intergranular en los compuestos de matriz cerámica reforzados con CNTs. Se presentan también varias micrografías de MEB de fisuras en dos compuestos diferentes.

Con estas breves premisas en mente parece razonable que en la presente Tesis Doctoral se aborde ahora también el estudio de la resistencia al desgaste por deslizamiento lubricado de los nuevos nanocerámicos de SiC reforzados con CNTs fabricados anteriormente mediante SPS. El conjunto de materiales sin y con CNTs que se ha preparado es sin embargo demasiado amplio como para que se pueda estudiar por completo desde el punto de vista tribológico, que ya de por sí son ensayos muy tediosos y que consumen mucho tiempo. Así pues, los resultados de la sección anterior van a servir para escoger el cerámico compuesto reforzado con aquellos CNTs que conducían al balance más apropiado de características microestructurales (es decir, densificación y tamaño de nanograno de SiC) y mecánicas (es decir, dureza y tenacidad). Como es lógico, como material de referencia para el estudio tribológico se utilizará un cerámico fabricado bajo idénticas condiciones de SPS pero sin la introducción de refuerzos de CNTs.

### 4.6.2. Metodología experimental específica.

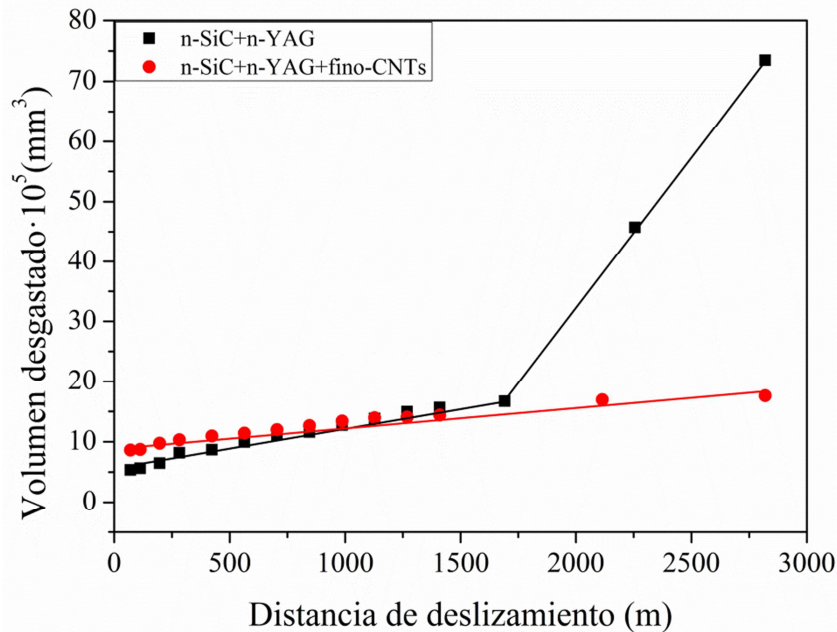
Para realizar este estudio tribológico se han escogido y utilizado dos de los materiales fabricados por SPS en el apartado anterior. Debido a que lo que se pretende es evaluar el efecto de la adición de los CNTs en la resistencia al desgaste por deslizamiento lubricado se escogieron para la caracterización tribológica a los materiales de nano-SiC+nano-YAG tanto sin y como con fino-CNTs, ambos fabricados en las condiciones de SPS óptimas (en particular, 75 MPa de presión uniaxial y 5 minutos de mantenimiento a 1700 °C).

Los dos materiales escogidos se caracterizaron tribológicamente mediante la realización de ensayos de desgaste por deslizamiento lubricado bajo inmersión total en aceite de parafina. Los ensayos se realizaron en condiciones de temperatura y humedad ambientales a una carga de 150 N y a una velocidad de rotación de la bola de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de 100 rpm, y duraron hasta alcanzar un tiempo de ensayo total acumulado de 1.000 minutos. Una vez finalizados los ensayos de desgaste se caracterizaron microestructuralmente las zonas desgastadas usando para ello varias de las técnicas analíticas descritas ya con anterioridad en el Capítulo 3.

### 4.6.3. Observaciones experimentales y análisis.

En las figuras 4.52 y 4.55 del apartado anterior ya se presentaron las micrografías de MEB de las superficies de fractura de los materiales de nano-SiC+nano-YAG sin y con fino-CNTs escogidos para este estudio tribológico comparativo, y se comentaron con la suficiente extensión de cara a inferir aspectos microestructurales por lo que no se van a volver ni a presentar ni a discutir de nuevo aquí. De igual modo, en la sección anterior también se dieron y explicaron ya los valores de dureza y tenacidad de indentación de estos dos cerámicos sin y con CNTs. Así pues, para evitar ser repetitivos, en lo que sigue a continuación el núcleo central de este estudio tribológico se va a limitar tan sólo a describir y explicar los aspectos novedosos de desgaste, utilizando lógicamente para ello la información microestructural y de propiedades mecánicas obtenida anteriormente en tanto en cuanto sea necesaria para justificar las posibles diferencias observadas experimentalmente en la resistencia al desgaste.

La figura 4.57 muestra las curvas de desgaste por deslizamiento lubricado para los dos materiales objeto de este estudio tribológico comparativo. Conviene mencionar que en este caso se presenta directamente el volumen desgastado frente a la distancia de deslizamiento en lugar de la típica representación semilogarítmica del tamaño de la huella de desgaste frente al tiempo de deslizamiento que se ha venido usado con anterioridad para otros cerámicos policristalinos. Como es lógico, esto en cualquier caso no va a afectar a las conclusiones del estudio tribológico, pero desde luego va a permitir un cálculo más convencional de las velocidades de desgaste. Como puede observarse en la figura, existen diferencias tanto cualitativas como cuantitativas muy evidentes en la respuesta tribológica de ambos materiales. En



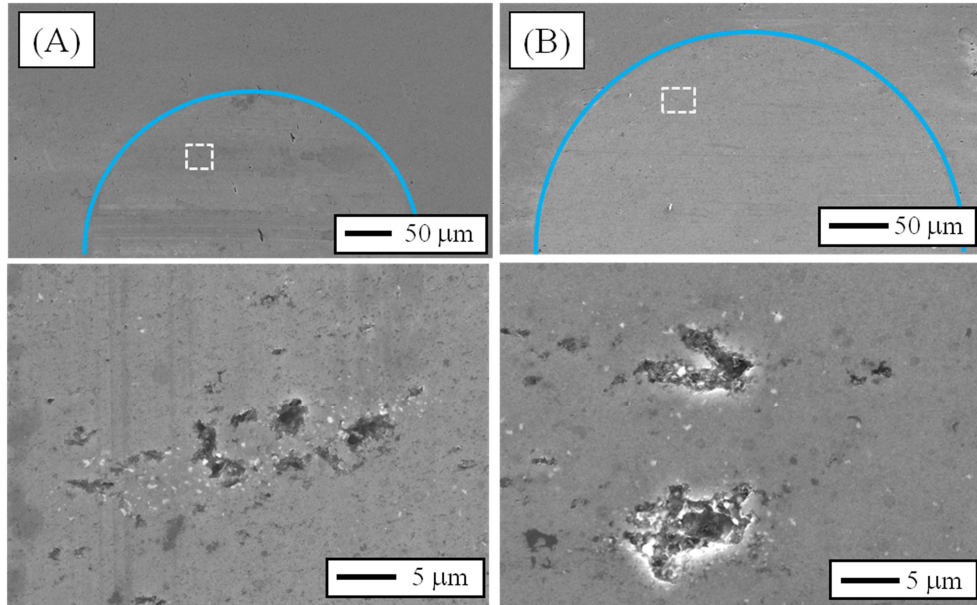
**Figura 4.57.** Curvas de desgaste por deslizamiento lubricado para los dos materiales estudiados, uno sin y el otro con CNTs.

particular, en primer lugar llama la atención que la curva de desgaste del cerámico sin CNTs está constituida por la combinación de dos tramos lineales de desgaste, el primero de ellos con una velocidad de desgaste claramente menor que el segundo, mientras que la curva del cerámico con CNTs está formada por un único tramo lineal. En el caso del material sin CNTs, la transición entre tramos de desgaste ocurre a

aproximadamente unos 1.690 metros de distancia total deslizada. En segundo lugar, también se observa en la figura que para distancias cortas de deslizamiento el cerámico sin CNTs se ha desgastado menos, escenario que no obstante se va gradualmente invirtiendo hasta que al cabo de unos 1.000 metros de deslizamiento es ya el cerámico con CNTs el que se ha desgastado menos. Coincidiendo con la transición que se observa en el cerámico sin CNTs, la diferencia en volumen desgastado entre ambos materiales comienza de hecho a ser ya muy marcada a partir de unos 1.690 metros de deslizamiento acumulados. Más allá de esta información cualitativa, a nivel cuantitativo los ajustes lineales a los datos de desgaste de la figura 4.57 permite calcular que la velocidad de desgaste del cerámico sin CNTs es de  $20,4 \cdot 10^{-10} \text{ mm}^3/\text{m}\cdot\text{N}$  hasta los 1690 metros deslizados, y de unas siete veces mayor alcanzando los  $142,3 \cdot 10^{-10} \text{ mm}^3/\text{m}\cdot\text{N}$  de ahí en adelante. El cerámico con CNTs se desgasta sin embargo a velocidad menor de  $9,7 \cdot 10^{-10} \text{ mm}^3/\text{m}\cdot\text{N}$  en todo el intervalo de distancias de deslizamiento cubiertas en el presente estudio. Así pues, de estos datos se puede concluir que el cerámico con CNTs se desgasta inicialmente en un factor 2,1 veces menos rápido que su homólogo sin CNTs, y después unas 14,7 veces más lento. Estos cálculos son una prueba más que evidente del gran efecto beneficioso que tiene la incorporación de CNTs de cara a mejorar la resistencia al desgaste de estos nanocerámicos de SiC.

La figura 4.58 es una composición de micrografías de MEB donde puede apreciarse el daño inducido por el desgaste tanto a escala macroscópica como microscópica, a la conclusión de los ensayos tribológicos. Es conveniente mencionar en este momento que las micrografías ópticas que también se tomaron revelaron la presencia de marcas en la forma de “arañazos” o surcos que recorrían todo el interior de la huella de un extremo a otro, y que se atribuyen al daño por deformación plástica debido a la abrasión provocada por las asperezas. En las micrografías de MEB de la figura 4.58 también se puede apreciar con claridad que dentro de las huellas de desgaste existen zonas con evidentes signos de arranque de material a nivel superficial y sub-superficial. La mera comparación visual de las micrografías permite no obstante concluir que la pérdida de material es mucho menos llamativa en el caso del material con CNTs, aunque ciertamente el fenómeno ocurre en ambos casos. En

otras palabras, se observa que tanto la extensión como la severidad del daño inducido bajo idénticas condiciones de desgaste son claramente menores en el cerámico compuesto con CNTs, lo que constituye una prueba adicional del efecto beneficioso de la adición de CNTs en la resistencia al desgaste de estos tribocerámicos que hay que sumar propiamente a las curvas de desgaste ya presentadas en la figura 4.57.



**Figura 4.58.** Micrografías de MEB representativas de las huellas de desgaste al final de los ensayos tribológicos en los nanocerámicos de SiC (A) con CNTs y (B) sin CNTs.

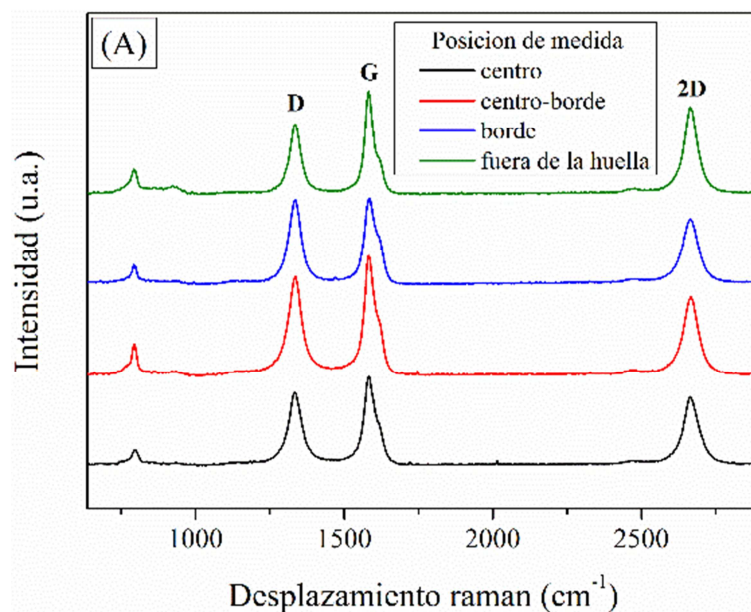
Como ya se realizó en el apartado 4.3, a continuación se va a analizar estos resultados y observaciones de desgaste por deslizamiento lubricado. Parece lógico pensar que el hecho de que el cerámico con CNTs exhiba una huella de desgaste mayor que el cerámico sin CNTs para tiempos de deslizamiento muy cortos, está reflejado simplemente que su menor dureza de  $19,8 \pm 0,5$  GPa frente a  $21,7 \pm 0,7$  GPa le hace que sea menos resistente (que no necesariamente menos tolerante) al daño por contacto y a la deformación plástica. Sin embargo, atendiendo exclusivamente a esos valores de dureza Vickers cabría entonces esperar también que el cerámico con CNTs se desgastara a una velocidad mayor que su homólogo sin CNTs, ya que la menor dureza debería reflejarse en una mayor velocidad de acumulación de dislocaciones y entonces también de las correspondientes tensiones de tracción inducidas por

plasticidad. Esto es algo que no obstante no se observa experimentalmente en las curvas de desgaste de la figura 4.57. Por el contrario, las curvas de desgaste indican de hecho que el cerámico con CNTs se desgasta a una velocidad constante de unos  $9,7 \cdot 10^{-10} \text{ mm}^3/\text{m}\cdot\text{N}$  en todo el intervalo de distancias de deslizamiento cubiertas en el presente estudio, que es una velocidad de desgaste claramente menor que las velocidades de desgaste de  $20,4 \cdot 10^{-10}$  y  $142,3 \cdot 10^{-10} \text{ mm}^3/\text{m}\cdot\text{N}$  que exhibe el cerámico sin CNTs para distancias de deslizamiento moderadas y más largas, respectivamente. Esos tres valores de velocidades de desgaste son en cualquier caso muy bajos (del orden de magnitud de  $10^{-8} \text{ mm}^3/\text{m}\cdot\text{N}$  o inferiores), lo que indica que se trata de un desgaste suave según la catalogación ingenieril que ocurre principalmente por microabrasión. Parece entonces razonable pensar que la mayor resistencia al desgaste del cerámico con CNTs se debe necesariamente a una combinación particular de varios efectos, tal y como se va a explicar a continuación.

En primer lugar, un efecto es la posible lubricación impuesta por los CNTs que reduciría el coeficiente de fricción, y por lo tanto la severidad de las condiciones de contacto deslizante. Para explorar esta posibilidad se han medido los coeficientes de fricción de los cerámicos con y sin CNTs a tiempos de deslizamiento moderados y largos. En particular, se ha determinado experimentalmente que el cociente de fricción a 40 y 800 minutos de tiempo de deslizamiento (o lo que es lo mismo, a  $\sim 113$  y a  $\sim 2.256$  metros deslizados) es de 0,18 y 0,24 para el cerámico sin CNTs y sin embargo el coeficiente de fricción permanece prácticamente constante en un valor de 0,12 para el cerámico con CNTs. Estos resultados confirman que los CNTs inducen un efecto de lubricación adicional al impuesto ya de por sí por el aceite de parafina, lo que justifica parcialmente la mejor resistencia al desgaste del compuesto con CNTs. Esto es además consistente con datos de desgaste previos obtenidos en cerámicos de SiC que contienen nanopartículas de grafito o partículas laminares de BN dispersas en la microestructura<sup>47,89</sup>, donde se observaron efectos de lubricación similares. Para elucidar la razón subyacente de esta lubricación adicional se han registrado espectros Raman en el compuesto con CNTs tanto en la zona no sometida a desgaste como en tres zonas diferentes dentro de la huella residual de desgasta (en particular en el centro, en el borde, y entre el centro y el borde). En la figura 4.59 se comparan todos



los espectros Raman medidos experimentalmente. Como puede verse, en los cuatro casos se registra un pico de baja intensidad localizado a  $\sim 802\text{ cm}^{-1}$ , que es característico del  $\beta$ -SiC y que por lo tanto se descarta la ocurrencia de transformación



**Figura 4.59.** Espectros Raman para el compuesto con CNTs tomados en tres posiciones diferentes de las huellas finales de desgaste (en particular en su centro, mitad, y borde) y también fuera de la huella.

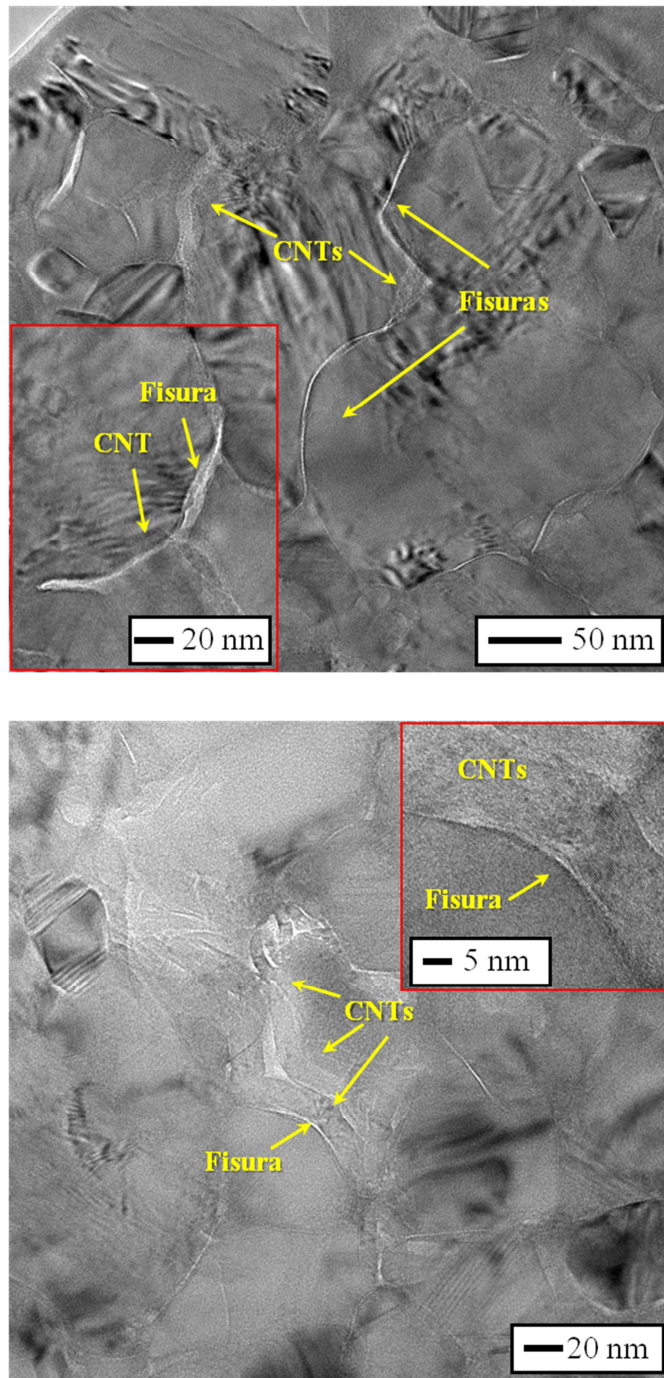
de politipos  $\beta \rightarrow \alpha$  bajo la acción del contacto con fricción. En los espectros Raman también pueden observarse los tres picos característicos de los materiales carbonosos cuyo origen se explicó ya anteriormente en detalle en la sección 4.4. No obstante, el cálculo de los cocientes de intensidades  $I_D/I_G$  e  $I_{2D}/I_D$  efectuado y que se muestra en la tabla 4.4 muestra la existencia de diferencias relevantes entre esos espectros Raman.

**Tabla 4.4.** Comparación de intensidades de las diferentes bandas en el espectro Raman.

Material	Posición de la medida	$I_D/I_G$	$I_{2D}/I_D$
fino-CNTs	fuera de la huella	0,68	1,21
	borde de la huella	0,99	0,74
	centro-borde de la huella	0,85	0,78
	centro de la huella	0,83	0,92

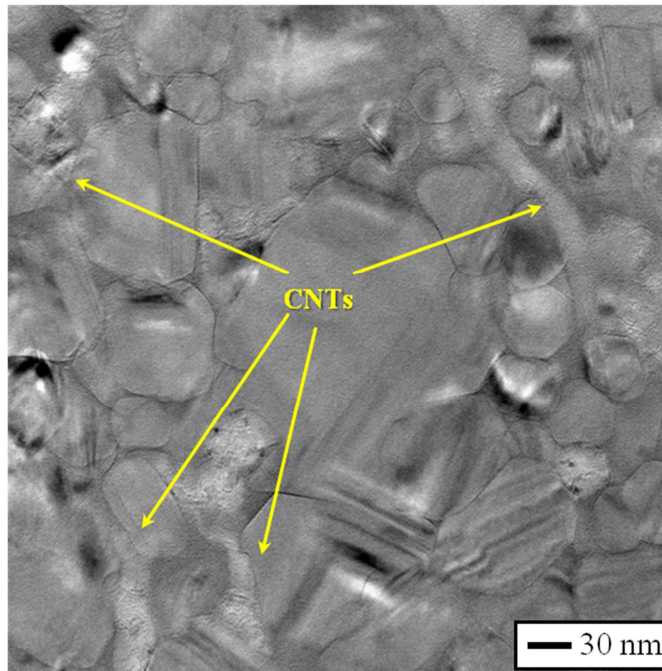
Una de ellas es que el cociente  $I_D/I_G$  es siempre menor y el  $I_{2D}/I_D$  mayor en las zonas no sometidas a desgaste que en las desgastadas. Además, otra diferencia que puede también observarse es que dentro de la huella de desgaste el cociente  $I_D/I_G$  aumenta mientras que el  $I_{2D}/I_D$  disminuye en la dirección que va desde el centro de la huella hasta su borde. La implicación que emana de estas tendencias en los cocientes  $I_D/I_G$  e  $I_{2D}/I_D$  es que durante el contacto con fricción los CNTs se grafitizan parcialmente, lo que justificará la disminución en el coeficiente de fricción. Además, el hecho de que este efecto de grafitización sea más pronunciado en los extremos de la huella de desgaste que en el centro sugiere que los escombros de desgaste generados se estarían de algún modo acumulando en mayor medida en el contorno del contacto. Este efecto no es nuevo y de hecho ya se ha observado con anterioridad en cerámicos de  $Si_3N_4$  con CNTs mediante espectroscopía Raman, y observaciones detalladas de MEB ciertamente revelaron una formación de tribocapa lubricante más evidente en los extremos del contacto con presencia de virutas más ricas en CNTs<sup>95</sup>.

En segundo lugar, parece también razonable pensar que los CNTs contribuyen al aumento de la resistencia al desgaste porque además refuerzan la microestructura dificultando el arranque de los nanogranos de SiC, lo que aumentaría la resistencia al desgaste de manera directa y también indirectamente al reducir la cantidad de abrasivo residual de SiC bajo el contacto. Cabe recordar en este sentido que se ha propuesto y demostrado que el arranque de grano durante este tipo de desgaste se produce debido a la propagación y coalescencia de las microfisuras generadas en las fronteras de grano cuando las tensiones de tracción inducidas por la acumulación de dislocaciones superan ya a la tenacidad de las fronteras de grano. Para confirmar esta posibilidad de refuerzo microestructural se han realizado observaciones detalladas de las zonas sub-superficiales bajo el contacto deslizante en los cerámicos con CNTs; para ello se ha preparado una sección transversal dentro de la huella de contacto utilizando un microscopio electrónico con haz de iones focalizados, que seguidamente se ha observado mediante MET. En la figura 4.60 se muestran varias micrografías representativas de MET tomadas bajo el contacto. Como puede observarse en el compuesto con CNTs existen fisuras en las fronteras de grano,



**Figura 4.60.** Micrografías de MET tomadas a diferentes magnificaciones cerca de la superficie desgastada de la sección transversal de la huella de desgaste del cerámico con CNTs. En las micrografías se han indicado explícitamente algunos CNTs, y la localización de algunas de las fisuras transgranulares. Los cuadros adjuntos muestran detalles de interés a magnificaciones mayores.

pero parece claro que los CNTs dificultan su propagación y coalescencia. Esto resulta en una mayor resistencia al desgaste porque para que ocurra el arranque del material eventualmente se necesita que las microfisuras hayan coalescido suficientemente tanto horizontal como verticalmente hasta la superficie. Conviene mencionar que el desgaste por deslizamiento es un fenómeno limitado a la superficie y la sub-superficie del material, y que en consecuencia a profundidades suficientemente alejadas de la superficie de contacto no se observaron esas fisuras tal y como se muestra en la micrografía de MET de la figura 4.61.



**Figura 4.61.** Micrografía de MET tomadas a una profundidad suficientemente alejada de la superficie desgastada de la sección transversal de la huella de desgaste del cerámico con CNTs. En la micrografía se han indicado explícitamente algunos CNTs.

Finalmente, conviene mencionar que otra posible contribución a la mejora de la resistencia al desgaste podría provenir del hecho de que los CNTs tienen conductividades térmicas extremadamente altas a temperatura ambiente y por encima<sup>96-98</sup>. En particular, esta conductividad térmica es al menos un orden de magnitud mayor que la del SiC sinterizado con fase líquida de YAG<sup>98</sup>, por lo que en principio parecería potencialmente posible que los CNTs también contribuyeran a

aliviar y disipar parte del calor generado en el contacto con fricción aumentando así la resistencia al desgaste. No obstante, no cabe esperar que este efecto, de existir, juegue un papel predominante frente a los comentados anteriormente por dos razones. Una de ellas es que los ensayos tribológicos se realizaron con las probetas sumergidas totalmente en aceite de parafina, lo que ya de por sí debe aliviar el calentamiento inducido por fricción. Y la otra es que los CNTs no parecen estar formando una red interconectada que permita disipar el calor muy lejos de la zona de contacto.

Para concluir hay que mencionar que la directriz de procesado que surge de manera clara del presente estudio de desgaste comparativo es que sin duda la introducción de CNTs en matrices cerámicas nanoestructuradas va a permitir, si se hace correctamente, el desarrollo de nuevos cerámicos avanzados más duraderos para su uso en aplicaciones tribológicas.

## **4.7. Procesado coloidal acuoso de nanocerámicos de SiC reforzados con diferentes materiales carbonáceos.**

### **4.7.1. Justificación.**

Como ya se ha comentado anteriormente, hoy día existe un gran interés en introducir segundas fases bien dispersas en la microestructura de los cerámicos policristalinos avanzados. La idea es que, si se añaden en la concentración óptima y tienen las propiedades apropiadas, se puede conseguir reforzar o funcionalizar a las matrices cerámicas dotando de esta manera al material compuesto de una combinación particular de propiedades que difícilmente se alcanzaría de otra manera. Ni que decir tiene que una de las familias más atractivas de esas segundas fases la constituyen actualmente los derivados del carbono, donde se enmarcan por ejemplo los nanotubos de carbono (CNTs), las nanofibras de carbono (CNFs), las nanopartículas de diamante, el negro de humo y el grafeno<sup>55,99-102</sup>. Ya se ha comentado anteriormente de manera explícita en esta Tesis Doctoral el interés por los CNTs y por las nanopartículas de diamante, y de algún modo a partir de los dos

estudios tribológicos llevados a cabo aquí también se puede deducir el interés existente por las CNFs y por el negro de humo. Con respecto al grafeno tan sólo hace falta mencionar que este material bidimensional tiene un conjunto de propiedades, incluidas las mecánicas, sin precedentes hasta ahora, hasta tal punto que se espera que permitan el desarrollo de materiales compuestos “revolucionarios, fascinantes” con potenciales aplicaciones que hasta hace poco eran inimaginables.

Sin embargo, desafortunadamente todavía se está en un momento en el que la fabricación de compuestos cerámicos con derivados del carbono como fase dispersa tiene importantes limitaciones. Como ya se ha venido diciendo anteriormente en esta Tesis Doctoral, las dificultades provienen principalmente de conseguir que la fase carbonácea se disperse de manera uniforme dentro de la matriz cerámica y que además no se degrade con la sinterización a altas temperaturas. Por lo tanto, parece razonable y se entiende que todavía se necesiten llevar a cabo estudios detallados de procesado y sinterización en este tipo de materiales compuestos<sup>103,104</sup>.

Dispersar de manera correcta estas fases carbonáceas en matrices cerámicas es especialmente complejo de hacer de manera respetuosa con el medio ambiente en medio acuoso porque todas ellas tienen una gran tendencia a aglomerarse debido tanto a su inherente hidrofobicidad como a sus elevadas superficies específicas. No obstante, en secciones anteriores se ha demostrado ya que el procesado coloidal acuoso es un método muy efectivo para conseguir una correcta dispersión en agua de CNTs y nanopartículas de diamante en matrices cerámicas de SiC. Si se considera que las CNFs, el negro de humo y el grafeno tienen una naturaleza química similar a la de los CNTs y nanodiamante cabe entonces esperar que el procesado coloidal acuoso también sea igual de efectivo en estos casos, aunque lógicamente esto es algo que merece la pena confirmar experimentalmente. Hay que mencionar que como alternativa en otros estudios se ha considerado la posibilidad de preparar cerámicos reforzados con materiales carbonáceos por la ruta de la heterocoagulación<sup>105,106</sup>, no propiamente la de dispersión. Esta alternativa es de hecho muy apropiada si lo que se pretende es promover la formación mediante interacciones electrostáticas de una capa de una fase nanométrica dispersa sobre la superficie de partículas de tamaño

considerablemente superior o con morfologías muy diferentes, que por ejemplo faciliten después la obtención de nuevas fases por reacciones núcleo-superficie tras el correspondiente tratamiento térmico. La heterocoagulación no es sin embargo muy efectiva cuando las partículas de la matriz y de la fase secundaria no tienen tamaños o morfologías muy diferente, en cuyo caso suele conducir a la indeseable formación de aglomerados.

Con todas estas premisas en mente, a continuación en este estudio se va investigar la dispersión mediante procesado coloidal acuso de nanopartículas de SiC y de YAG nanoparticulado como su aditivo de sinterización con fase líquida junto con diferentes fases carbonáceas como posible refuerzo. Como se deduce de lo expuesto anteriormente no parece factible utilizar el método de heterocoagulación porque en este caso todos los materiales (matriz, aditivos de sinterización y fases reforzantes) presentan tamaños de partícula muy similares e incluso forma en algunos casos, por lo que se ha escogido optimizar las condiciones de dispersión de las diferentes fases de cara a obtener mezclas homogéneas de polvos. Como complemento del estudio de procesado coloidal acuso se presentarán también resultados preliminares de densificación de estos nanocompuestos de SiC con materiales carbonáceos mediante SPS asistida por fase líquida.

#### **4.7.2. Metodología experimental específica.**

Los materiales utilizados en este estudio son polvos nanocristalinos de  $\beta$ -SiC como matriz y de YAG como aditivo su sinterización con fase líquida, así como diferentes materiales de carbono como fases reforzantes. En particular, se trata de polvos comerciales de ref-CNTs, grafeno, negro de humo y diamante. El procedimiento seguido fue el que se ha venido usando hasta ahora, y es el que se resume de nuevo a continuación. En primer lugar se evaluó la estabilidad coloidal de las diferentes fases en suspensiones diluidas con respecto al pH y al contenido de dispersante, utilizando PAA para el nano-YAG, el nano-diamante y el negro de humo, y PKV para el SiC. Para el grafeno y para los ref-CNTs no se utilizaron dispersantes porque experimentalmente se observó en ambos casos que no era necesario añadirlos. Las condiciones experimentales de preparación y medida fueron las mismas que las

ya descritas ampliamente en el Capítulo 3. Seguidamente se prepararon suspensiones concentradas manteniendo en todos los casos una relación en peso 9:1 de SiC:YAG, y utilizando un porcentaje de fase reforzante del 7% en volumen con respecto a los sólidos totales. El contenido en sólidos totales fue del 5% en volumen, y el tiempo de aplicación de ultrasonidos fue una variable de procesado. Todas las suspensiones se prepararon fijando constante la relación agua:etanol en 9:1 en volumen, y en medio básico a pH de ~10 durante todo el proceso que se consiguió con la adición de HTMA. Las suspensiones se obtuvieron siguiendo un protocolo de adición secuencial y las medidas reológicas se realizaron implementando en el reómetro un ciclo simple. Estos dos aspectos se han descrito ya con suficientemente extensión anteriormente tanto en el Capítulo 3 como en otras secciones de esta Tesis Doctoral, por lo que no se volverán a repetir de nuevo. Las suspensiones con las propiedades reológicas más apropiadas se liofilizaron para obtener mezclas homogéneas de los diferentes polvos.

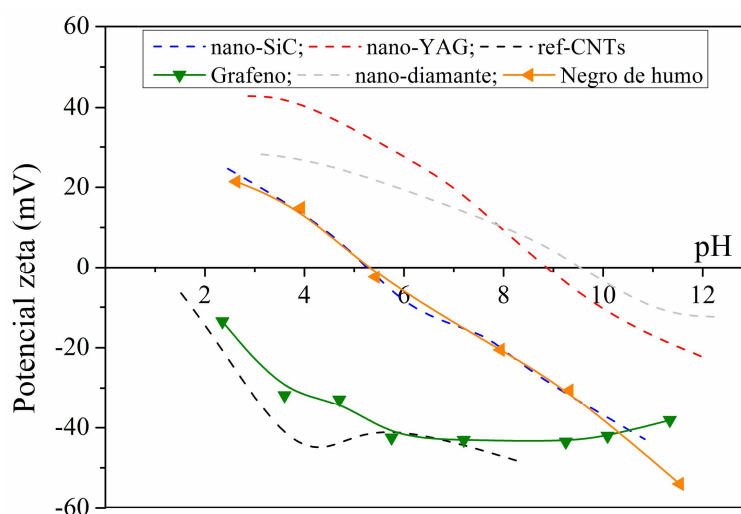
Posteriormente, los polvos resultantes de la liofilización se densificaron mediante SPS. En particular, las condiciones concretas de SPS escogidas consistieron de una temperatura máxima de 1700 °C, una rampa de calentamiento de 100°C·min<sup>-1</sup>, una estancia a la máxima temperatura de 5 min, una presión uniaxial de 75 MPa, y atmósfera de vacío. Los materiales compuestos así obtenidos se ensayaron mecánicamente para determinar su dureza y tenacidad (empleando cargas de 98N en los ensayos de indentación Vickers), y también se caracterizaron microestructuralmente usando algunas de las técnicas ya descritas en el Capítulo 3.

#### **4.7.3. Observaciones experimentales y análisis.**

Como ya se ha mencionado anteriormente, en primer lugar se estudió la estabilidad coloidal de las suspensiones individuales diluidas de cada una de especies utilizadas. En apartados anteriores de esta Tesis Doctoral se han presentado y discutido ya los resultados del estudio de la estabilidad coloidal del nano-SiC, nano-YAG, nano-diamante y ref-CNTs, por lo que lo razonable ahora es restringir las medidas experimentales y la discusión explícita a los potenciales zeta del grafeno y del negro de humo que son las dos especies que faltan por analizar para el estudio



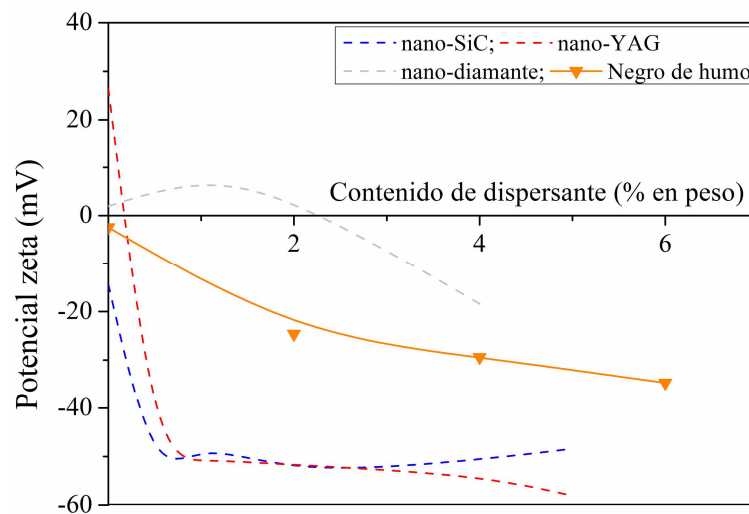
comparativo. En la figura 4.62 se muestra la variación del potencial zeta como función del pH para las suspensiones individuales de los polvos cerámicos y de los distintos materiales carbonáceos utilizados en este estudio. Como puede observarse, el grafeno presenta el mismo comportamiento ya observado previamente en los ref-CNTs en el sentido de que tiene su superficie cargada negativamente en todo el rango de pH investigado. Así pues, puede deducirse que el grafeno es coloidalmente estable en todo el rango de pH, y que por lo tanto no es necesario introducirle dispersantes sobre todo teniendo en cuenta que su potencial zeta es lo suficientemente negativo (unos -40 mV) a pH básico. En cuanto al negro de humo, puede observarse que presenta su PIE a pH de ~5,5, y que de hecho su curva de potencial zeta es cualitativa y cuantitativamente muy similar a la del nano-SiC. Esta observación parece en principio algo sorprendente, pero en realidad se entiende bien considerando que el nano-SiC presentaba carbón amorfo libre en su superficie procedente de su proceso de síntesis de modo que su superficie estaba sólo parcialmente pasivada<sup>61</sup> y exhibía por tanto un comportamiento más parecido al carbón amorfo, y por lo tanto al negro de humo, que al SiO<sub>2</sub>.



**Figura 4.62.** Evolución del potencial zeta en función del pH para las suspensiones diluidas de los diferentes polvos de partida.

Como es lógico, una vez estudiada la estabilidad de las suspensiones individuales diluidas con respecto al pH se procedió a evaluar el efecto del contenido

de dispersante. En este caso se estudió tan sólo el comportamiento coloidal del negro de humo en función del contenido de dispersante porque o bien esto ya es algo que se ha elucidado para el resto de polvos (como es el caso del nano-SiC, nano-YAG, y nano-diamante), o bien ya se ha concluido que no se requiere del uso de dispersantes (como es el caso de los ref-CNTs y del grafeno) ya que tienen de por sí suficiente estabilidad coloidal. En la figura 4.63 se compara la variación del potencial zeta de las suspensiones diluidas de nano-SiC, nano-YAG, nano-diamante y negro de humo en función del contenido de dispersante utilizado para aumentar la estabilidad coloidal de la correspondiente suspensión. De los estudios anteriores ya se concluyó



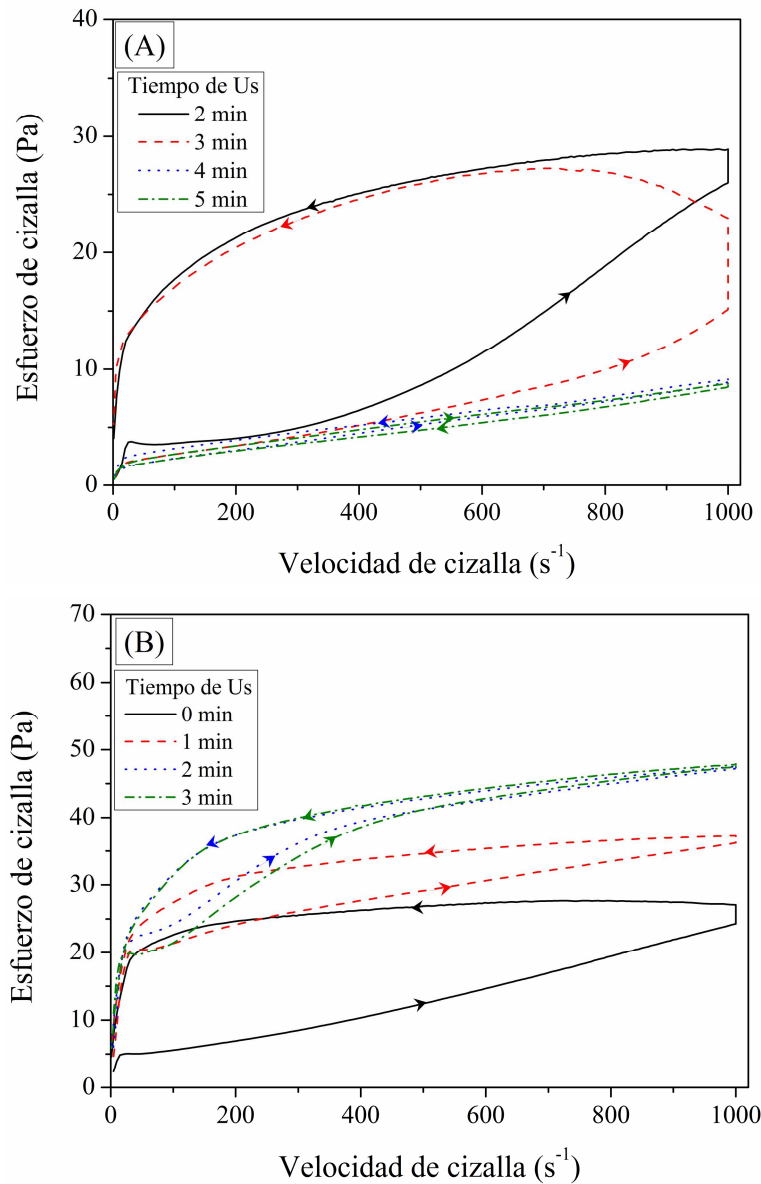
**Figura 4.63.** Evolución del potencial zeta en suspensiones diluidas para los algunos de los materiales en función del contenido de defloculante (PKV para el nano-SiC y PAA para nano-YAG, nano-diamante y negro de humo).

que los contenidos óptimos de dispersantes eran del 4% en peso de PKV para el nano-SiC, del 2% en peso de PAA para el nano-YAG y del 4% en peso de PAA para el nanodiamante. En cuanto al negro de humo se puede observar en la figura que su potencial zeta presenta una dependencia importante con el contenido de dispersante. En particular, el potencial zeta parte de un valor ligeramente negativo que va aumentando en valor absoluto hasta que a un 4% en peso de PAA se alcanza un valor de potencial zeta que ya varía menos. Con esta información se decidió preparar las suspensiones concentradas añadiendo un 4% en peso de PAA para el negro de humo

porque aunque en principio podrían usarse cantidades menores parece razonable usar una concentración de dispersante mayor para su estabilización dado que su superficie específica es de hecho grande (es decir,  $107 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Tras haber determinado las condiciones de dispersión más apropiadas en suspensiones diluidas se ha procedido, siguiendo la metodología empleada en el resto de esta Tesis Doctoral, al estudio reológico de las suspensiones concentradas. En la figura 4.64 se muestran las curvas de flujo de las suspensiones concentradas multicomponente de nano-SiC+nano-YAG preparadas con los diferentes refuerzos carbonáceos. El tiempo de aplicación de ultrasonidos es una variable de procesado de cara a determinar las condiciones de preparación que conducen a un mejor comportamiento reológico. Algunas de estas curvas de flujo ya se han presentado con anterioridad a lo largo de esta Tesis Doctoral, pero se ha considerado conveniente volver a presentarlas para facilitar así la comparación directa del comportamiento reológico de la suspensión de nano-SiC+nano-YAG en función del tipo de refuerzo. Por ejemplo, la suspensión con ref-CNTs ya se estudió en profundidad en el apartado 4.4, y se encontró que para su dispersión óptima se requería de la aplicación de 1 min de sonicación entre cada uno de los materiales con un ciclo continuo de amplitud 1. Sin embargo, en el caso de los otros tres refuerzos carbonáceos utilizados (es decir, nano-diamante, óxido de grafeno y negro de humo) es necesario cambiar el modo de dispersión de las diferentes fases. En particular, se ha observado experimentalmente que al dispersar los CNTs no aparecen problemas derivados de la aplicación de ultrasonidos, mientras que por el contrario en el caso del óxido de grafeno sí que se observó que la suspensión sufría reaglomeración en lugar de dispersión al utilizar un ciclo continuo de ultrasonidos. Sin embargo, como ya han comentado con anterioridad otros autores<sup>104</sup>, cuando se utiliza un ciclo pulsado de amplitud 0,5 se consigue una adecuada dispersión del óxido de grafeno, siendo también necesario un minuto de sonicación entre cada etapa al igual que en el caso anterior de los CNTs. En el caso del nano-diamante y el negro de humo también se decidió seguir el mismo procedimiento que el usado para el grafeno, pero con una variación tal y como se explica a continuación. Como ya se observó en el apartado 4.2, los aglomerados de nano-diamante se pueden romper con la sonicación, y lo mismo es ciertamente

previsible que ocurra con el negro de humo. Por lo tanto, cuando se añaden el nano-diamante o el negro de humo se intentarán romper los aglomerados aplicando dos minutos de ultrasonidos con ciclo pulsado. Como es lógico, una vez que se ha conseguido romper parcialmente los aglomerados se añadirá seguidamente el dispersante para que rodee a las partículas resultantes y evitar así que éstas se vuelvan



**Figura 4.64.** Curvas de flujo de las suspensiones concentradas de nano-SiC+nano-YAG con (A) ref-CNTs, (B) nano-diamante, (C) grafeno y (D) negro de humo, función del tiempo de sonicación.

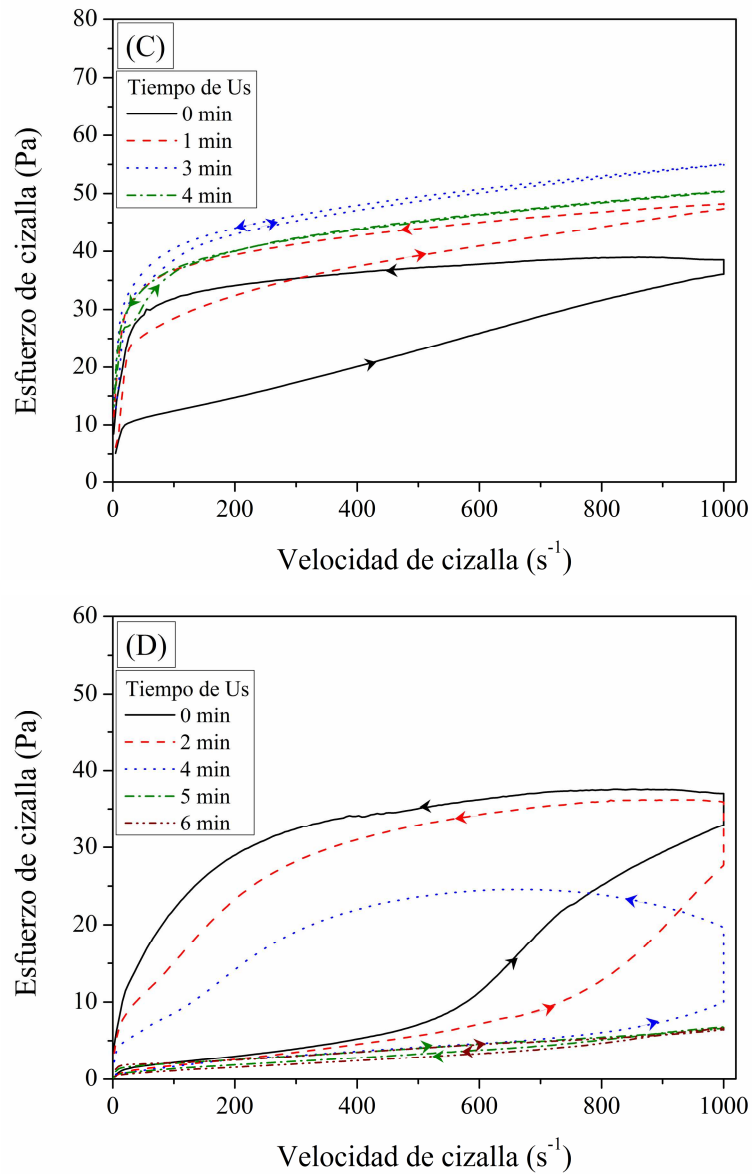


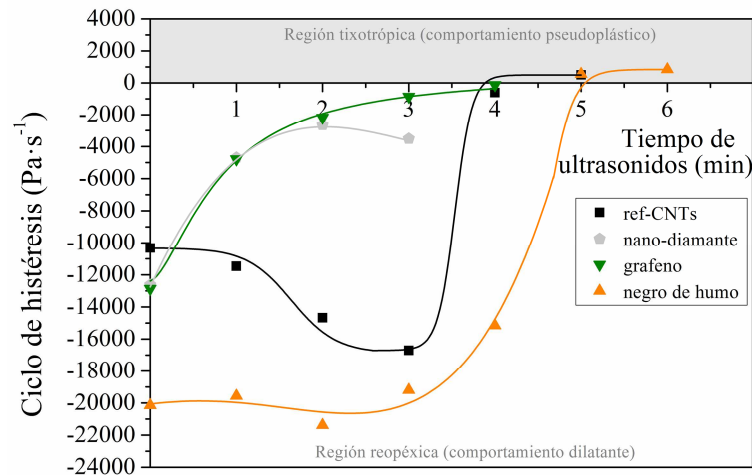
Figura 4.64. Continuación.

a reaglomerar. Es conveniente mencionar que, dado que el nano-diamante y el negro de humo están muy aglomerados en su estado inicial, si se añadiera el dispersante desde el inicio éste recubriría y estabilizaría a los aglomerados, impidiendo de este modo que las nano-partículas primarias que los constituyen se dispersen apropiadamente con la sonicación.

Como puede observarse en la figura 4.64, el tipo de refuerzo carbonáceo afecta cualitativa o cuantitativamente a las curvas de flujo de la suspensión resultante. En particular, en primer lugar se observa que el comportamiento reológico de las suspensiones con CNTs o con negro de humo es cualitativamente similar. Así pues, puede concluirse que una vez que se alcanza un determinado tiempo de sonicación tanto los CNTs como las partículas de negro de humo se interponen como barreras físicas entre los nanoaglomerados de SiC y YAG, de modo que la suspensión exhibe un comportamiento pseudoplástico con muy poca tixotropía. A nivel cuantitativo la diferencia más significativa que existe entre ambos casos es que para que se produzca el cambio desde comportamiento dilatante a pseudoplástico con negro de humo es necesario la aplicación de mayores tiempos de homogeneización por ultrasonidos, aunque no se puede descartar que en realidad esto se deba simplemente a que se aplicó un ciclo pulsado. Por otra parte, las suspensiones con CNTs o con negro de humo tienen viscosidades muy similares para el mismo tiempo de sonicación, aunque la viscosidad es algo más baja en el caso del negro de humo. Por el contrario, puede observarse en la figura 4.64 que las suspensiones con óxido de grafeno o con nano-diamante no llegan a pasar del comportamiento dilatante al pseudoplástico, aunque sí que se observa en general una disminución de la reopexia al aumentar el tiempo de sonicación. Por otra parte, también es evidente que los dos tipos de suspensiones se vuelven más viscosas al aumentar el tiempo de aplicación de ultrasonidos, que es una tendencia que se observa típicamente cuando se trabaja con partículas no equiaxidas (como es el caso del grafeno pero sorprendentemente no es el caso del nano-diamante).

Dado que se han observado diferencias relevantes en las curvas de flujo parece entonces aconsejable realizar una mejor evaluación de las propiedades reológicas a través de una cuantificación más exhaustiva de los ciclos de histéresis. En la figura 4.65 se muestran los valores de esos ciclos de histéresis como función del tiempo de aplicación de ultrasonidos para todas las suspensiones preparadas en este estudio comparativo. Como puede observarse, en los cuatro casos (suspensiones con CNTs, nano-diamante, grafeno o negro de humo) la dependencia funcional es compleja y no lineal. De nuevo es evidente, tal y como se mencionó anteriormente,

que las suspensiones con CNTs o con negro de humo exhiben un comportamiento reológico similar entre sí en términos de evolución del ciclo de histéresis, puesto que ocurre una inversión del comportamiento con el tiempo de sonicación para finalmente

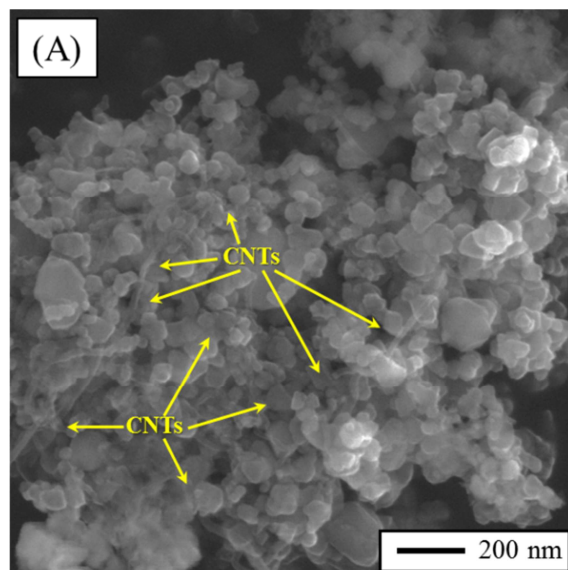


**Figura 4.65.** Dependencia del ciclo de histéresis con el tiempo de ultrasonidos para las suspensiones concertadas multicomponente de nano-SiC+nano-YAG con los 4 tipos de refuerzos carbonáceos diferentes.

llegar a alcanzarse unos valores de tixotropía muy bajos. El cambio parece ser más gradual en el caso del negro de humo, pero la tixotropía final alcanzada es esencialmente la misma. Así pues, tanto con CNTs como con negro de humo es posible evitar la aglomeración de las suspensiones. Por otra parte, las suspensiones con grafeno o con nano-diamante también exhiben un comportamiento reológico similar entre sí en términos de la evolución del ciclo de histéresis, observándose en ambos casos que la reopexia decrece de manera más o menos exponencial con el aumento del tiempo de ultrasonidos, aunque también es cierto que en el caso del nano-diamante llega un momento en el que tendencia parece invertirse de modo que la reopexia aumenta de nuevo con la sonicación continuada. Puede también observarse que con los refuerzos de grafeno y de nano-diamante no se han llegado a preparar, con los tiempos de sonicación usados, suspensiones que tengan un comportamiento reológico pseudoplastico, aunque por lo menos como aspecto positivo sí que se observa que se pueden preparar suspensiones muy poco reopéxicas especialmente en el caso del refuerzo con grafeno.

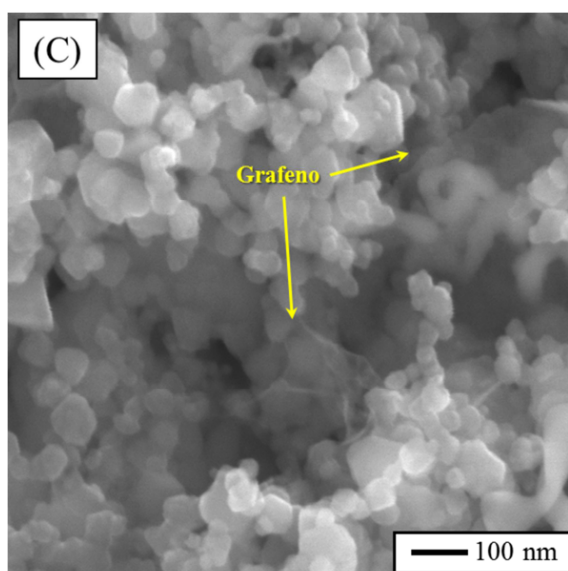
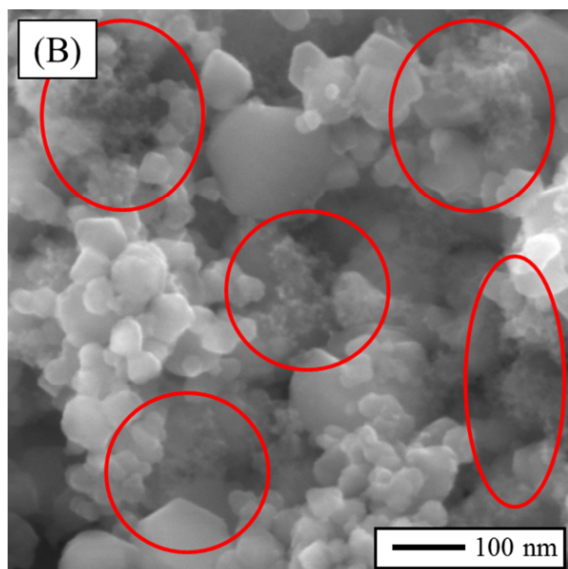
Como ya se ha mencionado y puede concluirse de la observación de la figura 4.65, aunque las suspensiones con los diferentes refuerzos carbonáceos no tienen todas el mismo comportamiento reológico sí que puede decirse que existen unas condiciones de preparación con unos tiempos de sonicación determinados para los que la reopexia o la tixotropía prácticamente desaparecen. La importancia de este hecho es que indica que es posible preparar suspensiones en las que las tres fases están bien dispersas entre sí y en las que no se forma una estructura que modifique las propiedades reológicas.

Como continuación evidente del estudio se escogieron para su liofilización las suspensiones con propiedades reológicas optimizadas, ya que son las que se espera que tengan una mejor dispersión de las tres fases. Lógicamente, el objetivo que se persigue es poder obtener mezclas de polvos homogéneas. Para comprobar el alcance de la dispersión de las fases en cada mezcla de polvos se tomaron micrografías de MEB, y en la figura 4.66 se muestran algunas de las más representativas en cada caso. Como puede observarse, en los cuatro casos existe un buen estado de dispersión de las diferentes fases. Conviene mencionar que ciertamente es más complicado llegar a distinguir en esas micrografías a las partículas de negro de humo de lo que lo es para

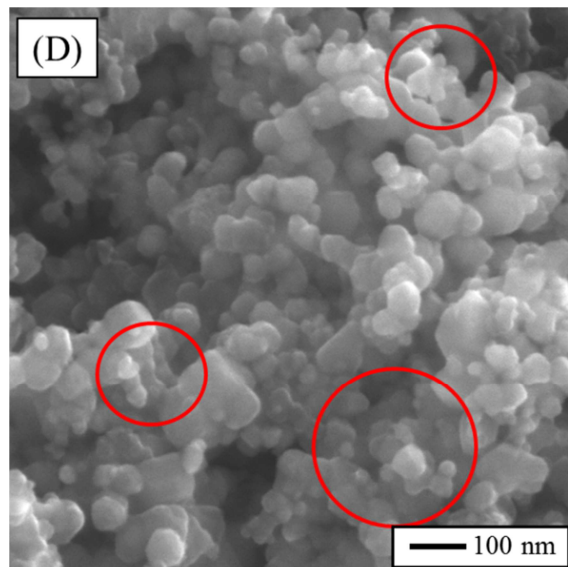


**Figura 4.66.** Micrografías de MEB de las mezclas de polvos obtenidas por liofilización de las suspensiones concentradas con mejores propiedades reológicas cuando el refuerzo carbonáceo es (A) CNTs, (B) nano-diamante, (C) grafeno y (D) negro de humo.





*Figura 4.66. Continuación*



*Figura 4.66. Continuación.*

los CNTs, nano-diamante o grafeno porque presenta una forma redondeada y un tamaño similar a las partículas de nano-SiC y nano-YAG. No obstante, sí que se pueden observar en la correspondiente micrografía de MEB que hay partículas más pequeñas y redondeadas alrededor de otras algo más grandes, y para las que las imágenes de MEB adicionales tomadas en modo de electrones retrodispersados indicaron que se trataba de hecho de partículas del negro de humo.

Una vez se acaba de confirmar que el estado de dispersión de las mezclas de polvos es adecuado, lo razonable es abordar ahora su densificación mediante SPS en vacío bajo las condiciones que parecen más óptimas que tal y como se ha descrito en el apartado 4.5 son un temperatura máxima de 1700 °C, una rampa de calentamiento de 100°C·min<sup>-1</sup>, una estancia a la máxima temperatura de 5 min y una presión uniaxial de 75 MPa. En la tabla 4.5 se presentan las características microestructurales y mecánicas más relevantes de los materiales compuestos con diferentes refuerzos carbonáceos resultantes del SPS. Como puede observarse, los materiales con CNTs, grafeno y negro de humo densificaron completamente, mientras que el material con nano-diamante alcanzó una densidad algo menor (del 96%) que tampoco puede considerarse como muy baja. En cuanto a la microestructura, tal y como ya se observó que ocurría en el caso de los materiales con diferentes CNTs, de nuevo ahora

con los diferentes tipos de refuerzos también se observa que todos ellos presentan un tamaño medio de grano de SiC muy similar y por supuesto dentro de la escala nanométrica. Aunque es difícil hacer ninguna distinción entre ellos porque la dispersión de tamaños es grande, sí que al menos parece que el material con nano-diamante tiene un tamaño de grano menor. Este mayor refinamiento microestructural indica que ha habido una menor difusión bajo idénticas condiciones de SPS, lo que por otra parte es enteramente consistente con la menor densificación que se consiguió. En cualquier caso, estos tamaños de grano son inferiores al del correspondiente material sin refuerzo carbonoso, lo que indica que la fase carbonosa constituye un obstáculo a la difusión durante el SPS asistido por fase líquida.

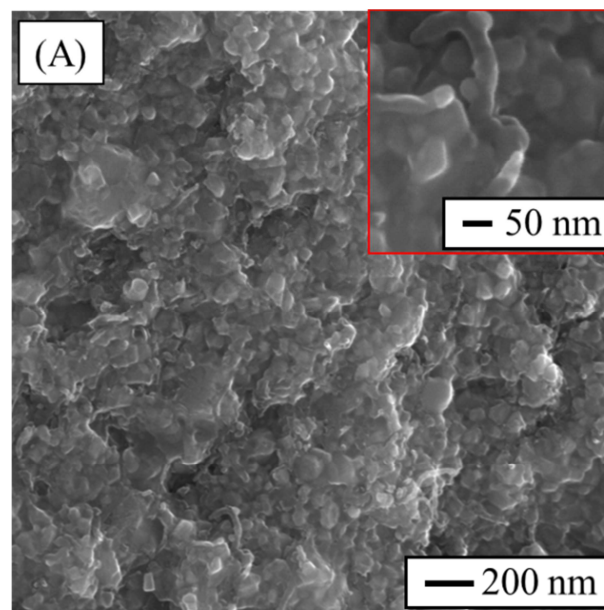
**Tabla 4.5.** Características microestructurales y mecánicas de los materiales compuestos de SiC obtenidos utilizando diferentes tipos de refuerzos carbonáceos.

Material	Densidad relativa $\pm 0,6$ (%)	Tamaño de grano (nm)	Dureza (GPa)	Tenacidad (MPa·m <sup>1/2</sup> )
CNTs	100	65±28	19,9±0,6	3,2±0,3
nano-diamante	96	61±22	17,6±1,3	3,0±0,3
grafeno	99	67±23	19,9±0,9	3,3±0,3
negro de humo	99	63±19	20,5±1,8	2,5±0,4

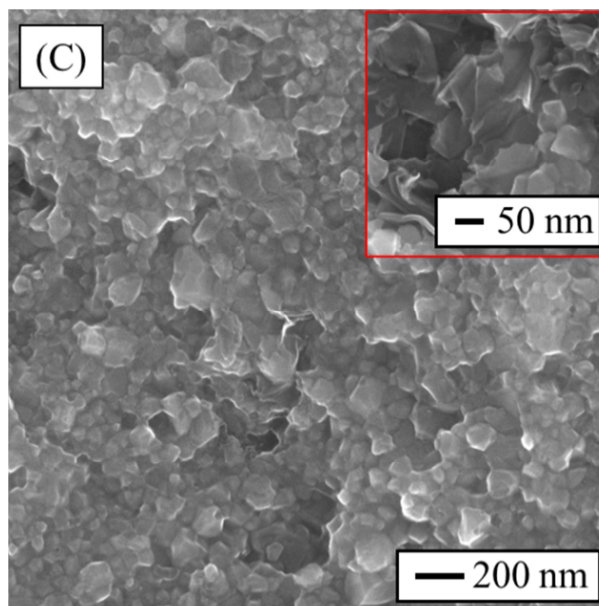
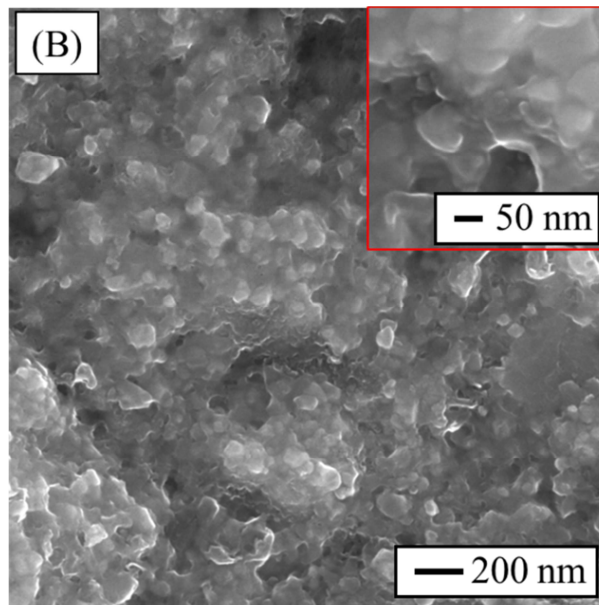
En relación a las propiedades mecánicas, como puede observarse en la tabla 4.5 el material reforzado con nano-diamante es más blando que el resto pero no es el más tenaz a pesar de que tiene algo de porosidad residual. Los dos materiales con refuerzos de alto factor de aspecto (es decir, con CNTs y grafeno) tienen la misma dureza de unos 20 GPa y, como ya cabía esperar, son los más tenaces. Por último, el material reforzado con negro de humo es el más duro de todos ellos y en consecuencia es el más frágil de todos con una tenacidad que es tan sólo ligeramente superior a la de 2,2 MPa·m<sup>1/2</sup> del material de referencia sin ningún tipo de refuerzo (ver tabla 4.2). En definitiva lo que puede concluirse es que todos los materiales presentan propiedades mecánicas relativamente parecidas, con durezas en todos los casos inferiores a la del correspondiente material sin reforzar porque la fase carbonosa es más blanda que el SiC, pero con tenacidades algo más altas

especialmente en algunos casos. Por lo tanto, en base a resultados tribológicos previos mostrados en esta misma Tesis Doctoral, puede anticiparse que el mayor refinamiento del tamaño de grano, el buen balance de propiedades mecánicas y la dispersión homogénea en la microestructura de una fase carbonosa deberían dotar a estos materiales compuestos de unas mejores propiedades tribológicas en relación al material sin refuerzo. No obstante, ciertamente esto es algo que merece la pena confirmar en el futuro realizando ensayos de desgaste exhaustivos.

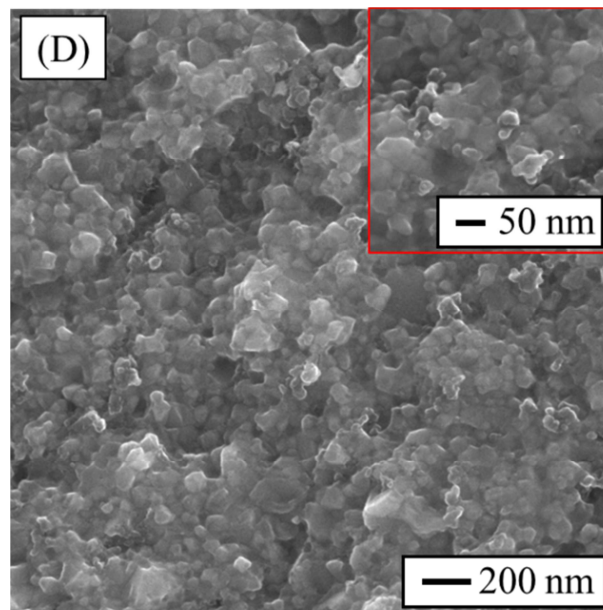
Para concluir, en la figura 4.67 se muestran micrografías de MEB representativas de la superficie de fractura de los cuatro cerámicos nanoestructurados de SiC reforzados con fases carbonosas. Como puede observarse, al igual que ocurría con el cerámico preparado con ref-CNTs y cuya microestructura se discutió en detalle en el apartado 4.5, en todos los casos la fractura es del tipo intergranular y la microestructura consiste en una matriz de nanogranos equiaxiados de SiC dentro de una fase intergranular secundaria óxida donde además la fase carbonosa está bien dispersa. Así pues, como era lógico esperar, en todos los casos la densificación por SPS ocurre asistida por fase líquida.



**Figura 4.67.** Micrografías de MEB de la superficie de fractura de los nano-materiales compuestos reforzados con (A) CNTs, (B) nano-diamante, (C) grafeno y (D) negro de humo.



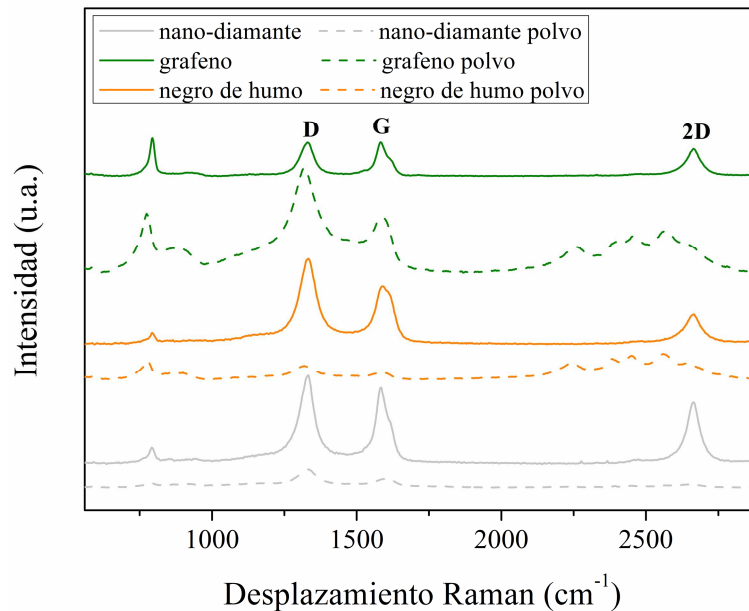
*Figura 4.67. Continuación.*



**Figura 4.67.** Continuación.

El último aspecto microestructural que queda pendiente de confirmar es la cristalinidad de las fases carbonosas con el tratamiento de SPS. En la figura 4.68 se muestran los espectros Raman de las fases carbonosas de nano-diamante, grafeno y negro de humo en su condición de partida (es decir, en los polvos recién recibidos) y los de los correspondientes materiales masivos de nano-SiC+nano-YAG con esos refuerzos fabricados por SPS. En el caso de los CNTs no se va a presentar ni discutir porque es algo que ya se hizo con suficiente extensión en una sección anterior de esta Tesis Doctoral. Como puede observarse, los tres materiales masivos exhiben las bandas típicas de los materiales carbonáceos. Con respecto al caso del nano-diamante, es conocido que su espectro Raman teórico debe presentar una única banda de gran intensidad y muy estrecha localizada a  $\sim 1332 \text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a su hibridación  $\text{sp}^3$ . Sin embargo, también se sabe que al reducir el tamaño de los cristales de diamante a la nanoescala de algún modo se distorsiona la red, y el reflejo que esto tienen en el espectro Raman es que la banda de hibridación  $\text{sp}^3$  se desplaza hacia valores menores (en unidades de  $\text{cm}^{-1}$ ) y aparece una banda adicional localizada a unos  $1620 \text{ cm}^{-1}$  que se debe a carbón superficial enlazado en modo  $\text{sp}^2$ . Esto es ciertamente lo que se observa en el espectro Raman del polvo de nano-diamante, con

bandas localizadas a  $\sim 1332$  y  $1582\text{ cm}^{-1}$ . En el correspondiente material masivo se observan sin embargo tres bandas muy bien definidas con una de ellas localizada a



**Figura 4.68.** Espectros Raman de los polvos carbonosos de partida y de los correspondientes materiales compuestos masivos después del SPS.

$\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ . Estas son precisamente las bandas que cabía esperar encontrar para el grafito. Así pues, se puede inferir que como ya cabía anticipar el nano-diamante se ha grafitizado durante el SPS. En el caso del grafeno se puede observar que los polvos de partida exhiben la típica sucesión de bandas esperada para el óxido de grafeno. Al comparar con el correspondiente material masivo se puede ver que algunas bandas de la región de altos  $\text{cm}^{-1}$  desaparecen, lo que está reflejando que el óxido de grafeno se ha reducido con el SPS. Y en relación al negro de humo es conveniente indicar que se observa una tendencia similar a la observada para el óxido de grafeno, aunque las relaciones de intensidad entre las bandas cambian algo probablemente debido a las diferencias entre la morfología de las láminas de óxido de grafeno y nano-partículas de negro de humo. Parece entonces que en realidad el tratamiento de SPS no es perjudicial en el caso de los composites de nano-SiC+nano-YAG reforzados con CNTs, óxido de grafeno y negro de humo, pero si en el caso del nano-SiC+nano-YAG reforzado con nano-diamante para el que no es posible retener

nanodiamante porque se grafitiza. A falta de realizar estudios tribológicos parece entonces poco razonable introducir nano-diamante en lugar de negro de humo porque teniendo finalmente en ambos casos bien dispersa en la microestructura una fase reforzante de nano-partículas de grafito, desde luego el procesado con negro de humo es menos tedioso y el coste de los materiales se reduce<sup>107</sup>.

## **4.8. Estudio preliminar de sinterización flash en SiC con YAG procesado coloidalmente.**

### **4.8.1. Justificación.**

Tradicionalmente la comunidad ceramista ha venido usando la sinterización sin presión o el prensado en caliente, tanto uniaxial como isostático, para la densificación de componentes a partir de polvos previamente o no compactados. Durante la última década han surgido sin embargo nuevas técnicas de sinterización que hoy día gozan de mucha popularidad, y cuyos exponentes más relevantes son sinterización asistida por campo eléctrico (FAST) o por descarga eléctrica pulsada (SPS) y la sinterización por microondas. Estas técnicas ofrecen una serie de ventajas sobre las técnicas más convencionales, y en particular permiten una sinterización mucho más rápida debido a la posibilidad de usar rampas de calentamiento y enfriamiento mucho más pronunciadas y tiempos de sinterización mucho menores, así como temperaturas de sinterización también muy inferiores. Esto a su vez se traduce en una serie de diferencias microestructurales, y en particular un menor crecimiento del grano que ha allanado el camino hacia la fabricación de una amplia variedad de cerámicos nanoestructurados que no imposibles de fabricar con las técnicas de sinterización tradicionales<sup>108,109</sup>. Recientemente ha surgido una nueva técnica de sinterización ultrarrápida sin presión llamada “sinterización flash”, que por ejemplo ha demostrado que puede usarse para densificar a cerámicos de YTZP en menos de 5 segundos con temperaturas de sinterización de 850 °C<sup>110</sup>. Sin duda, el desarrollo de esta técnica podría conducir a un importante ahorro en los costes de la producción cerámica a nivel industrial, y en principio sin limitaciones de forma o tamaño de las piezas.



La idea de la sinterización flash consiste en la aplicación directa de corriente continua o alterna<sup>111</sup> a través del cuerpo cerámico durante su calentamiento en un horno. Una vez alcanzado un cierto umbral de temperatura se produce un aumento repentino no lineal de la corriente, que induce a su vez a una subida ultrarápida de la temperatura (el así llamado flash) de modo que el cuerpo cerámico densifica casi instantáneamente en unos pocos segundos. Medidas de la temperatura externa mediante un pirómetro han sugerido que la temperatura del cerámico durante la sinterización flash no es lo suficientemente alta como para poder provocar el transporte de masa observado en un período de tiempo tan corto de tan sólo unos cuantos segundos<sup>112</sup>. Por lo tanto, se ha propuesto que en la sinterización flash se podrían estar activando otros mecanismos adicionales, así como el calentamiento por efecto Joule<sup>112,113</sup>.

Hasta la fecha se han llevado a cabo de manera satisfactoria experimentos de sinterización flash en varios materiales cerámicos, tales como por ejemplo el YTZP<sup>110</sup>, YSZ<sup>114</sup>, alúmina dopada con magnesia<sup>115</sup>, titanato de estroncio<sup>116</sup>, óxido de cobalto y magnesio<sup>117</sup> y cerato de bario dopado con gadolinio<sup>118</sup>. Todos estos materiales tienen algo en común, y es que se trata de hecho de cerámicos óxidos con conductividad iónica o electrónica. Sin embargo, por el contrario los estudios de sinterización flash son mucho más limitados o incluso inexistentes en la familia de los cerámicos más covalentes, y que se caracterizan por tanto desde el punto de vista de su conductividad por ser bien aislantes o bien semiconductores (como por ejemplo el SiC, B<sub>4</sub>C, etc.).

Con estas premisas en mente, el objetivo de esta parte de la Tesis Doctoral es llevar a cabo un estudio preliminar de sinterización flash en cerámicos de SiC con aditivos formadores de fase líquida. Se trata en esencia de extraer al menos unas primeras directrices sobre la posible sinterización de este cerámico de tanto interés tecnológico con esta técnica. En particular, se pretende estudiar la influencia que tienen en la sinterización variables de procesado tales como el tamaño de partícula de partida (submicrométrico o nanométrico), la proporción de aditivos de sinterización, y el método de dispersión de los aditivos formadores de fase líquida.

### 4.8.2. Metodología experimental específica.

Se realizaron tres estudios de sinterización flash diferentes, pero todos en cerámicos de SiC. En primer lugar se evaluó el efecto del tamaño de partícula de partida, utilizando para ello polvos de  $\beta$ -SiC y YAG tanto submicrométricos como nanométricos. En segundo lugar se investigó la influencia de la proporción de aditivos de sinterización, usando para ello mezclas de polvos de  $\beta$ -SiC nanométrico con diferentes concentraciones de YAG nanométrico. Y por último se determinó el efecto del método de preparación coloidal de las mezclas de polvos, y para ello se emplearon dos conjuntos de polvos de  $\beta$ -SiC submicrométrico y YAG nanométrico, uno de ellos dispersado a pH básico y el otro heterocoagulado a pH intermedio. Tanto en el primer como en el tercer estudio se mantuvo la relación constante de 90% en peso de  $\beta$ -SiC y 10% en peso de YAG, mientras que en el segundo caso se utilizaron concentraciones de YAG de entre el 5 y el 20% en peso. Todas las suspensiones se prepararon usando como medio líquido una mezcla de agua:etanol en relación 9:1 en volumen. La evaluación de la estabilidad coloidal de las suspensiones diluidas y de las propiedades reológicas de las suspensiones concentradas se realizó tal y como ya se ha descrito en apartados anteriores, y por lo tanto no se repetirá de nuevo aquí. Las suspensiones con propiedades reológicas optimizadas se liofilizaron para mantener así la estructura desarrollada durante el procesado coloidal acuoso, y las mezclas de polvos resultantes se caracterizaron usando algunas de las técnicas descritas ya en el Capítulo 3.

Las mezclas homogéneas de polvos obtenidas mediante liofilización se compactaron isostáticamente a una presión de 150 MPa para obtener así cilindros de entre 6 y 8 mm de anchura, que a continuación se cortaron en verde para obtener cilindros más pequeños de una altura de 5 mm que son los que se emplearon para la sinterización. La sinterización flash se realizó en atmósfera de Ar a una temperatura del horno fijada a 900 °C, y aplicando una corriente de 13 A y un voltaje variable dependiendo de la muestra en verde utilizada; una vez conseguida la sinterización flash ésta se mantuvo durante 50 s. Además, la sinterización se realizó colocando en alineamiento vertical tres de los cilindros en verde mencionados anteriormente, desechando después los dos de los extremos y conservando el del centro para su

posterior caracterización microestructural usando las técnicas ya descritas en el Capítulo 3.

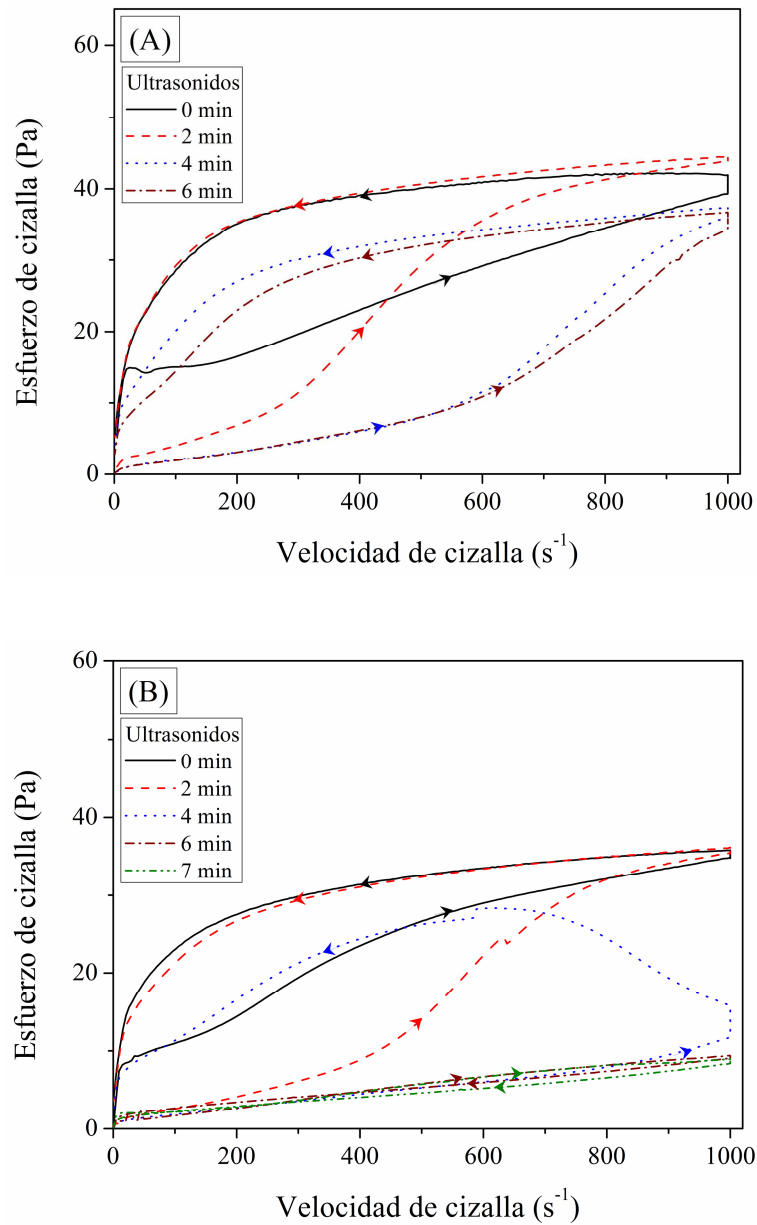
### 4.8.3. Observaciones experimentales y análisis.

Como es evidente del propio desarrollo de esta Tesis Doctoral, este novedoso estudio de sinterización flash se centra también en cerámicos de  $\beta$ -SiC con YAG como aditivo de sinterización con fase líquida. Por ello, es evidente que lo primero que se requiere es conseguir una mezcla homogénea de los diferentes polvos de partida de SiC y YAG. Como ya se ha demostrado con gran extensión en apartados anteriores, el procesado coloidal acuoso es una técnica adecuada para conseguir esas mezclas homogéneas de polvos cerámicos, y por lo tanto en lo que viene a continuación se van describir los aspectos de procesado más relevantes de las mezclas que se utilizarán.

Como se acaba de mencionar en la sección de metodología experimental específica, se van a realizar tres estudios de sinterización flash diferentes. El primero de ellos se lleva a cabo sobre mezclas de polvos bien nanométricos o bien submicrométricos de  $\beta$ -SiC+YAG, cuyo procesado coloidal acuoso no se va a presentar de nuevo porque no difiere de otros estudiados en detalle ya en los apartados anteriores. Ciertamente, a este respecto conviene mencionar que desde el punto de vista del procesado coloidal acuoso se ha observado que el  $\beta$ -SiC submicrométrico se comporta de la misma manera que el  $\alpha$ -SiC submicrométrico, con idénticas curvas de potencial zeta y reológicas.

Para el segundo estudio de sinterización flash de  $\beta$ -SiC nanométrico con diferentes proporciones de YAG nanométrico se prepararon tres mezclas de polvos diferentes. En particular, al nano-SiC se le añadió un 5, 10 o 20 % en peso de nano-YAG. Como es lógico, los estudios de las suspensiones diluidas individuales de los nanopolvos de  $\beta$ -SiC y YAG y de la suspensión concentrada con 10 % en peso de nano-YAG efectuados en secciones anteriores siguen siendo válidos, lo que justifica que ahora el interés se centre tan sólo en el estudio de las suspensiones concentradas con un 5 y un 20 % en peso de nano-YAG. Así pues, en la figura 4.69 se muestran las

correspondientes curvas de flujo de estas mezclas de nano-polvos preparadas a un contenido en sólidos totales del 5% volumen usando una concentración en peso de dispersante del 4% de PKV para el  $\beta$ -SiC y un 2% de PAA para el YAG. Como puede

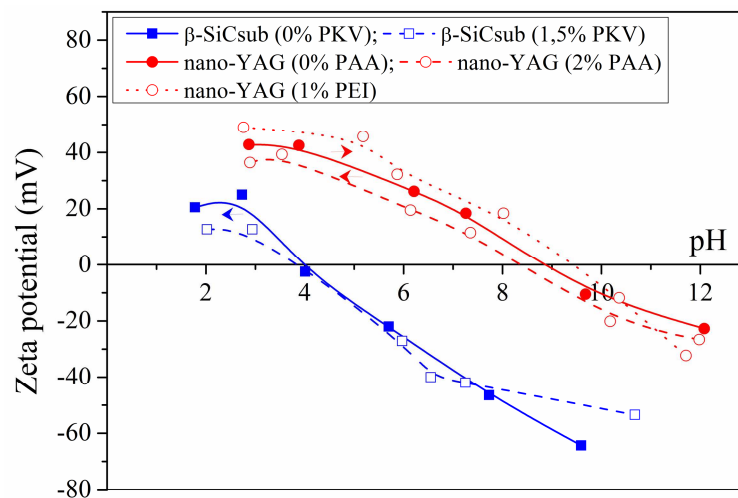


**Figura 4.69.** Curvas de flujo de las suspensiones concentradas de nano-SiC con un (A) 5 % y (B) 20 % en peso de nano-YAG, como función del tiempo de sonicación.

observarse en la figura, las curvas de flujo de la suspensión con tan sólo un 5% en peso de nano-YAG presentan, para los tiempos de sonicación usados, el mismo comportamiento dilatante que ya se observó para la suspensión con un 10% en peso de YAG y que se ha comentado en extensión en el apartado 4.4. Esto era en cualquier caso algo esperable. Una diferencia cuantitativa es sin embargo que la suspensión con menor contenido de nano-YAG presenta una reopexia mayor y una velocidad crítica de coagulación menor para la misma condición de sonicación. En principio estas observaciones sugieren que el nano-YAG ayuda a prevenir la coagulación del nano-SiC, de modo que al aumentar el contenido de nano-YAG mejora la reología de las suspensiones multi-componente. Por el contrario, en la figura 4.69 también puede observarse que al aumentar el tiempo de sonicación la suspensión con un 20% en peso de nano-YAG sí que consigue pasar de un comportamiento dilatante a uno pseudoplástico, y que llega a tener incluso una tixotropía casi inexistente. Esta tendencia es la que ya se ha observado en otras suspensiones cuando se les añade algunos refuerzos carbonosos como son por ejemplo los CNTs y el negro de humo, sólo que en este caso son las nanopartículas de YAG las que actúan como barreras evitando la coagulación del nano-SiC.

Para el tercer estudio de sinterización flash de  $\beta$ -SiC submicrométrico como matriz y YAG nanométrico como aditivo de sinterización con fase líquida se prepararon suspensiones por dos procedimientos de procesado coloidal acuoso diferente. En particular, el primero de ellos es la dispersión a pH básico porque en estas condiciones las superficies de las partículas de SiC y YAG están ambas cargadas negativamente, mientras que el segundo de ellos usa un pH intermedio para que la carga superficial de esos dos tipos de partículas sea diferente y de ese modo se produzca intencionadamente su heterocoagulación. A continuación se van entonces a evaluar las curvas de potencial zeta con respecto al pH de las suspensiones diluidas de los dos polvos utilizados, tanto sin como con dispersante que en particular será un 1,5% en peso de PKV para el  $\beta$ -SiC submicrométrico y un 2% en peso de PAA o un 1% en peso de PEI para el YAG nanométrico. En la figura 4.70 se muestran las curvas de potencial zeta medidas experimentalmente. Como puede apreciarse en la figura, al añadir un 1,5% en peso de PKV al  $\beta$ -SiC su curva de potencial zeta se

desplaza tan sólo muy ligeramente hacia PIE menores, de modo que el  $\beta$ -SiC submicrométrico tiene carga superficial negativa a pH por encima de 4. En cuanto al YAG nanométrico, puede observarse que al añadir un 2% en peso de PAA el PIE se desplaza hacia un pH menor de modo que el rango de valores de pH para el que el nano-YAG tiene carga superficial negativa es mayor. Con estos datos es evidente que si se prepara la suspensión multicomponente a pH de  $\sim 10$  tanto las partículas submicrométricas de  $\beta$ -SiC como las nanopartículas de YAG van a tener su superficie cargada negativamente y por lo tanto se dispersarán por efecto de la repulsión tanto estérica como electrostática. Esto no es algo nuevo, y es de hecho lo que se ha

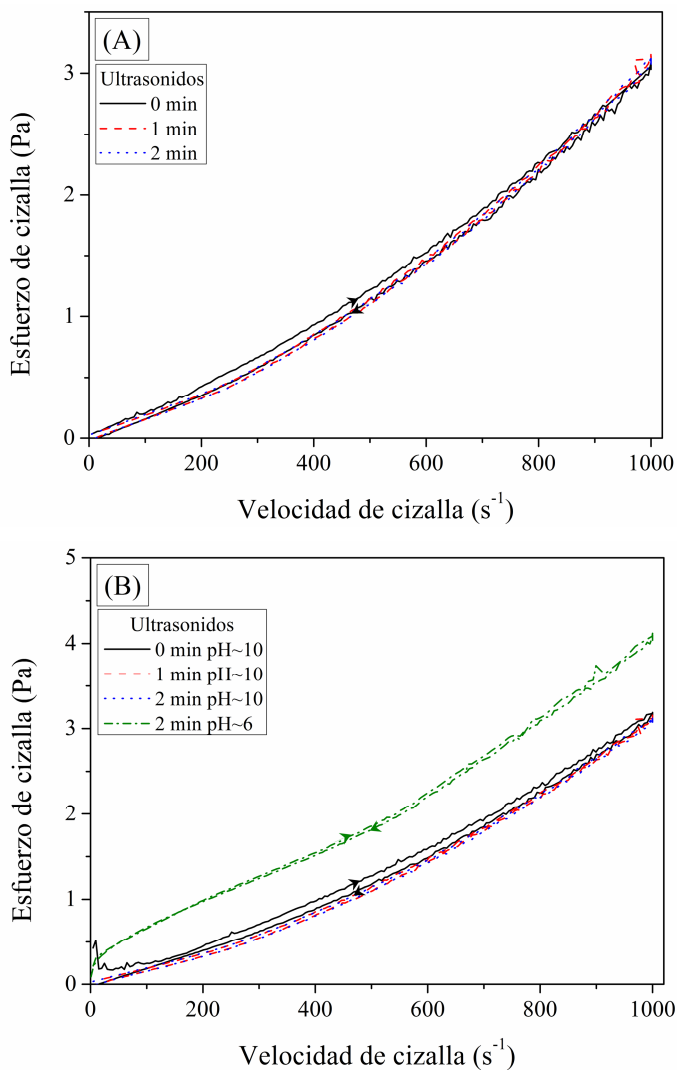


**Figura 4.70.** Curvas de potencial zeta con respecto al pH para las suspensiones diluidas del  $\beta$ -SiC submicrométrico y del YAG nanométrico, sin y con la adición de dispersante.

que se ha venido haciendo hasta ahora a lo largo de toda esta Tesis Doctoral. Sin embargo, al añadir un 1% en peso de PEI al nano-YAG su curva de potencial zeta se desplaza hacia un PIE mayor de modo que el rango de valores de pH para el que la superficie de las nanopartículas de YAG está cargada positivamente es ahora más extenso. De esta información se infiere pues que si se redujera el pH de la suspensión a un valor de entre 4 y 9,5 una vez que se han dispersado las dos fases sería entonces posible inducir intencionadamente un efecto de heterocoagulación.

En la figura 4.71 se muestran las curvas de flujo de las suspensiones concentradas de  $\beta$ -SiC submicrométrico y YAG nanométrico medidas

experimentalmente a pH básico y a un pH intermedio de  $\sim 6$ . Como puede observarse (figura 4.71A), las curvas de flujo de la suspensión preparada a pH de  $\sim 10$  con un 5% en volumen de sólidos totales, con un 1,5% en peso de PKV para el  $\beta$ -SiC y un 2% en peso de PAA para el YAG evidencian una viscosidad extremadamente baja con independencia de cuál sea el tiempo de ultrasonidos aplicado. No obstante, a pesar de



**Figura 4.71.** Curvas de flujo de las suspensiones concentradas de  $\beta$ -SiC submicrométrico y YAG nanométrico a (A) pH básico y a (B) pH intermedio.

su viscosidad tan baja sí que se observa también que el valor de la tixotropía disminuye gradualmente con la aplicación de ultrasonidos, pero desde un valor de

partida muy bajo en la suspensión sin sonicar. Por lo tanto, se puede decir de manera segura que los polvos de  $\beta$ -SiC submicrométrico y YAG nanométrico están muy homogéneamente dispersos. Por otra parte, puede además verse (figura 4.71B) que las curvas de flujo de la suspensión preparada a pH de  $\sim 10$  con un 5% en volumen de sólidos totales, con un 1,5% en peso de PKV para el  $\beta$ -SiC y un 1% en peso de PEI para el YAG tienen las mismas características que las que se acaban de mencionar para cuando el dispersante del nano-YAG es un 2% en peso de PAA. Sin embargo, se observa un aumento de la viscosidad con disminución de la tixotropía cuando se reduce el pH de suspensión optimizada con 2 min de sonicación hasta  $\sim 6$  añadiendo una disolución acuosa de HCl. Esto es un signo de ocurrencia de la heterocoagulación del  $\beta$ -SiC y YAG, lo que es del todo razonable dado que en este escenario la superficie de las partículas de  $\beta$ -SiC está cargada negativamente mientras que las del YAG lo están positivamente de modo que se atraen mutuamente. La consecuencia de esta unión superficial es que de este modo las partículas de  $\beta$ -SiC tienen nanopartículas de YAG adheridas a su superficie, que es de hecho lo que se perseguía conseguir ahora usando esta variante de procesado coloidal acuoso.

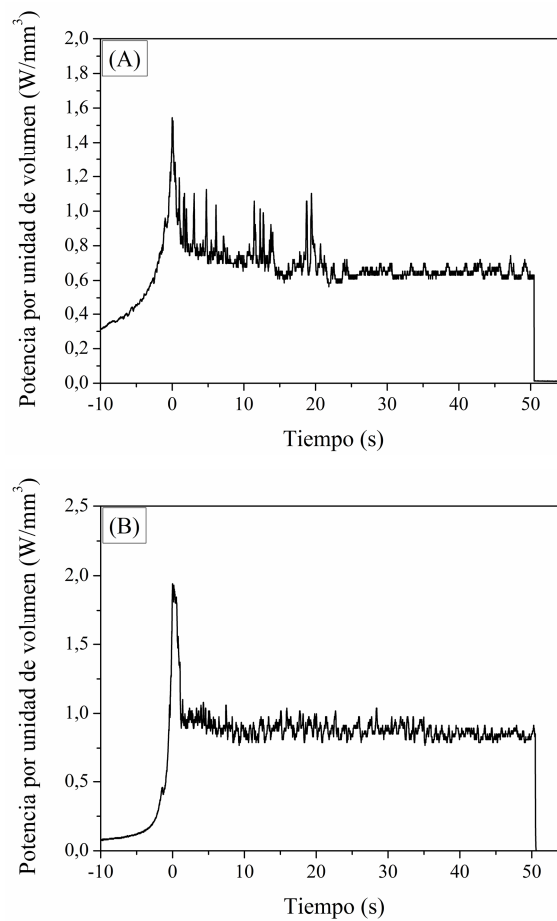
Una vez que se ha conseguido preparar un amplio conjunto de diferentes suspensiones multicomponente de SiC y YAG en cada uno de los casos con propiedades reológicas optimizadas, éstas se liofilizaron para obtener las mezclas de polvos con las que prepararon las pastillas en verde para los tres estudios de sinterización flash que se habían planteado y cuyos resultados se presentan y describen a continuación.

- ***Estudio del efecto del tamaño de partícula de partida en la sinterización flash.***

Como ya se comentó anteriormente, en primer lugar se va a evaluar el posible efecto del tamaño de partícula de los polvos de partida en la sinterización flash, usando para ello mezclas de polvos nanométricos o submicrométricos compuestas del 90% en peso de  $\beta$ -SiC más 10% en peso de YAG. En la figura 4.72 se muestra la potencia por unidad de volumen frente al tiempo, tomado como instante cero el momento en el que ocurre la sinterización flash, para una corriente límite de 13 A



tanto para el compacto de polvos nanométrico como para el submicrométrico. Conviene mencionar que cada material suele necesitar un voltaje diferente para que se produzca la sinterización flash porque en este caso se trabaja en modo de control de voltaje que se cambia a modo de control de corriente justo al producirse la sinterización flash. Como puede observarse en la figura 4.72, en los dos materiales se consigue que ocurra la sinterización flash. Esto se pone de manifiesto por la aparición de un pico de potencia, que después cae hasta una cierta potencia de mantenimiento durante el resto del tratamiento térmico. No obstante, también es evidente de la observación de la figura 4.72 que tanto el valor de la potencia asociado al pico de sinterización flash como la potencia de mantenimiento son mayores para los tamaños



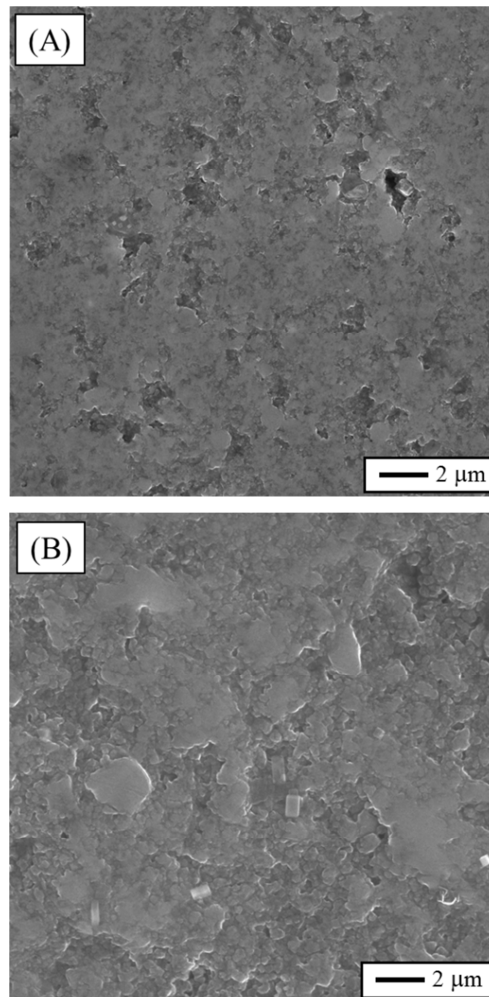
**Figura 4.72.** Potencia por unidad de volumen frente al tiempo para una corriente límite de 13 A para los compactos hechos con polvos (A) nanométricos y (B) submicrométricos, y con 10% en peso de YAG.

de partícula de los polvos de partida submicrométricos en relación a los nanométricos. En particular, lo primero indica que el voltaje requerido para inducir la sinterización flash es diferente porque la corriente estaba fijada. Así, en el caso de los polvos nanométricos se necesitan 55 voltios para producir la sinterización flash, mientras que en el caso de los polvos submicrométricos se necesitan 75 voltios. Las correspondientes potencias de mantenimiento eran de 0,64 y 0,93 W/mm<sup>3</sup>, respectivamente. Una diferencia notable entre ambos conjuntos de polvos radica en la composición química superficial de las partículas de SiC porque como ya se comentó en el apartado 4.4. las partículas del polvo de nano-SiC presentan carbón libre en su superficie. Es razonable pensar que este carbón libre superficial sea el que dote principalmente al compacto hecho de nano-SiC de una mayor conductividad eléctrica, actuado como “electrodos internos” de modo que se requiera un menor voltaje para inducir la sinterización flash en relación al SiC submicrométrico. Además, el menor tamaño de partícula del polvo de nano-SiC y su correspondiente mayor superficie específica inducen un mejor empaquetamiento de las partículas de modo que existe una mayor superficie de contacto. La combinación de ambos efectos es que en el compacto hecho de nano-SiC existe una mejor y mayor conectividad eléctrica que en el compacto hecho del SiC submicrométrico.

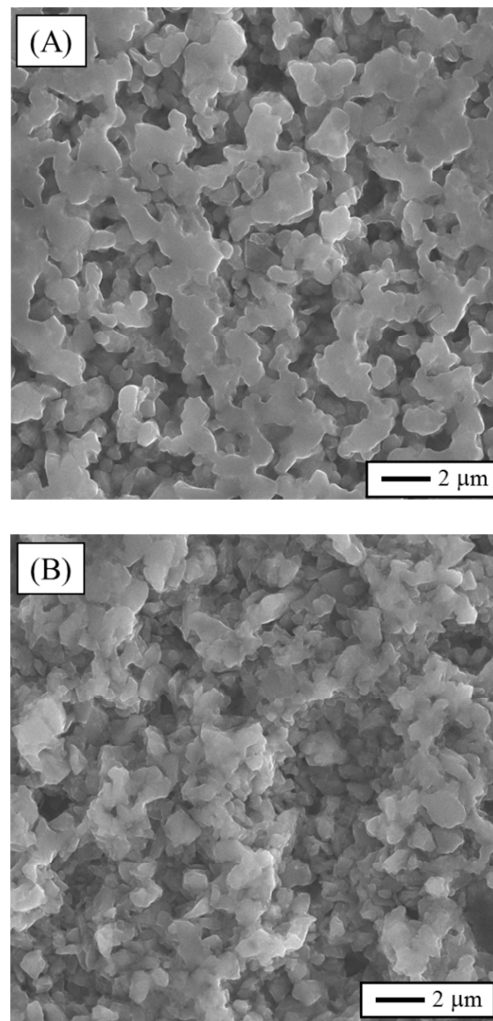
Tras la sinterización flash se procedió a medir la densidad de las muestras usando el método de Arquímedes, y se observó que no eran densas. En consecuencia, se decidió preparar y pulir secciones transversales que permitieran examinar la microestructura desde el contorno de la muestra hacia su interior porque estudios anteriores de sinterización flash en SiC han indicado que la mayor densidad se alcanza en el centro de la muestra<sup>119</sup>. En la figuras 4.73 y 4.74 se muestran las micrografías de MEB de la superficie pulida para ambos materiales en el centro de la muestra y en un extremo, respectivamente. Como puede observarse al comparar micrografías de un mismo juego de muestras, es evidente que ambos son más porosos en los extremos que en el centro, lo que parece indicar que se ha desarrollado un gradiente de porosidad decreciente desde el extremo hasta el centro del compacto. Además, como se deduce a comparar micrografías de diferente juego de muestras también es llamativo que este gradiente de porosidad es menos acusado en el caso del

compacto hecho con polvos nanométricos, y que de hecho este compacto ha densificado más que el de los polvos submicrométricos.

En cuanto al tipo de porosidad observada en el extremo de las muestras, merece la pena comentar que según se deduce de las micrografías de MEB se trataría de porosidad más bien aislada en el caso del compacto hecho de polvos nanométricos y sin embargo de porosidad abierta e interconectada en el caso del compacto hecho de polvos submicrométricos. Estas observaciones sugieren a su vez que al emplear los polvos nanométricos al menos se ha alcanzado el régimen de sinterización final, mientras que al emplear los polvos submicrométricos no se ha pasado del régimen de



**Figura 4.73.** Micrografías de MEB en el (A) centro y (B) extremo del compacto fabricado a partir de polvos de SiC y YAG nanométricos, con 10% en peso de YAG.

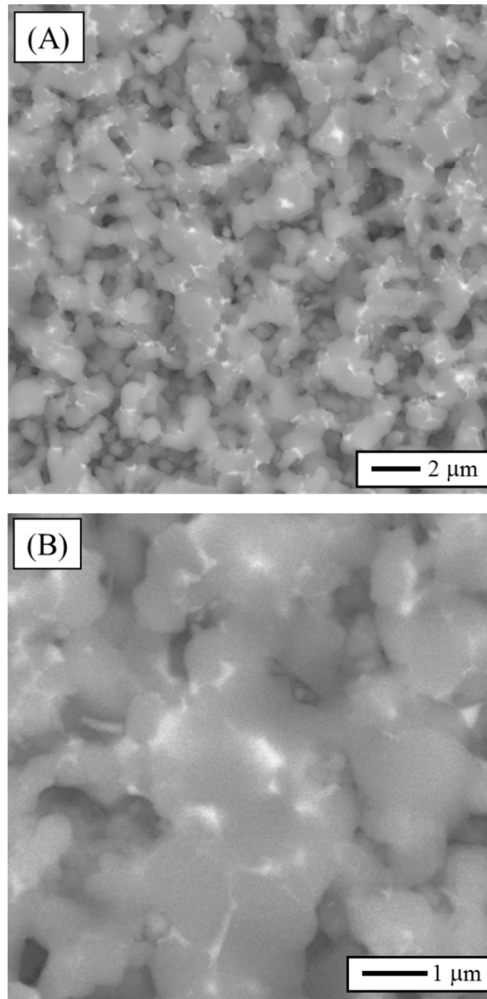


**Figura 4.74.** Micrografías de MEB en el (A) centro y (B) extremo del compacto fabricado a partir de polvos de SiC y YAG submicrométricos, con 10% en peso de YAG.

sinterización intermedio. A este respecto conviene recordar que el régimen de sinterización intermedio es aquel en el que la distribución de poros transforma desde porosidad abierta hasta porosidad cerrada, y típicamente se asume que comienza cuando la densidad alcanza aproximadamente el 70% de la teórica (por debajo se está dentro del estado de sinterización temprano; el régimen de sinterización final es aquel en el que se elimina la porosidad cerrada, y normalmente se considera que comienza cuando la densidad alcanza aproximadamente el 90% de la teórica. En cualquier caso, la tendencia observada es consistente con lo que se esperaba encontrar porque se sabe

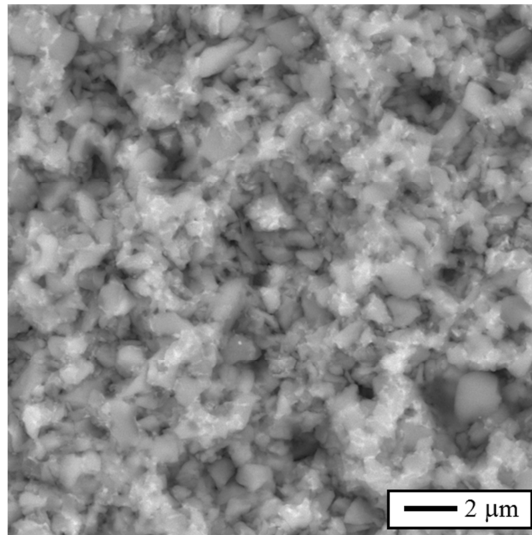
que la cinética de sinterización mejora con el refinamiento de los polvos de partida, y además la densidad en verde puede también ser mayor.

Es importante indicar también que las observaciones de MEB con electrones retrodispersados tomadas en el centro de las muestras, como las que se muestran a modo de ejemplo en la figura 4.75, indican que las partículas de YAG fundieron formando una fase intergranular secundaria, de donde puede deducirse que la temperatura alcanzada durante la sinterización flash es apropiada al menos en esa zona para la sinterización con fase líquida a pesar de que la temperatura del horno se



**Figura 4.75.** Micrografías de MEB de electrones retrodispersados a (A) moderados y (B) altos aumentos tomadas en el centro del compacto hecho de polvos de SiC y YAG submicrométrico, con 10% en peso de YAG.

fijó tan sólo en 900 °C. También parece que el YAG ha fundido en los extremos del compacto, ya que tal y como se muestra en la figura 4.76 las observaciones de MEB parecen que descartan la presencia de YAG particulado. Así pues, todos los resultados apuntan a que el gradiente de porosidad se debe entonces a que la temperatura alcanzada durante la sinterización flash propiamente no es uniforme a lo largo de la sección transversal del compacto, sino que por el contrario disminuye desde el centro hasta el exterior. Esto ciertamente condiciona la densificación, por



**Figura 4.76.** Micrografía de MEB de electrones retrodispersados a moderados aumentos tomada en el extremo del compacto hecho de polvos de SiC y YAG submicrométricos, con 10% en peso de YAG.

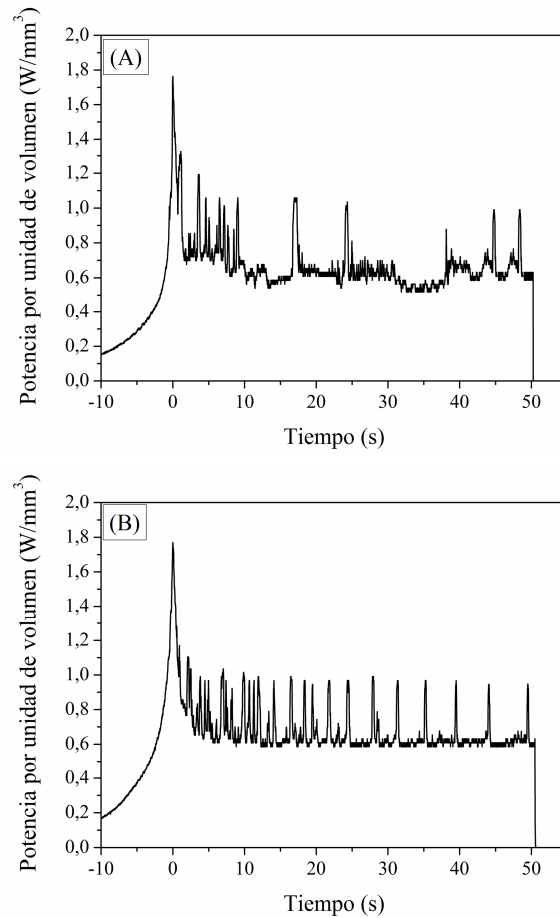
ejemplo afectando a la viscosidad de la fase líquida. La explicación más razonable es que este gradiente de temperatura está provocado por la rápida pérdida de calor hacia la atmosfera que envuelve a la muestra y hacia los conductores de grafito, que son zonas que podrían llegar a estar incluso a una temperatura casi 1000 °C por debajo con respecto al centro de la muestra durante la sinterización flash<sup>119</sup>. Ciertamente, esto es algo que merece la pena investigar en más detalle en el futuro. En cualquier caso, esta pérdida de calor es algo que ciertamente también ocurre en la más utilizada técnica de SPS, y es la razón por la que en ese caso las matrices de grafito se suelen cubrir a su vez con lana de grafito para minimizar la magnitud del efecto en la medida de lo posible.

La conclusión que se extrae de esta parte del estudio es que, al igual que ocurre con la sinterización convencional (sin presión y prensado en caliente) y no convencional mediante SPS, también el refinamiento de los polvos de partida facilita la sinterización flash del SiC asistida por fase líquida. No obstante, para lograr el objetivo deseado de su completa densificación sería necesario utilizar una fuente de alimentación que proporcione una mayor corriente y por lo tanto una mayor potencia. Además, será necesario optimizar las condiciones de sinterización flash para evitar en la medida de lo posible que aparezcan gradientes microestructurales.

- ***Estudio del efecto de la cantidad de fase líquida en la sinterización flash.***

Como ya se comentó anteriormente, en segundo lugar se va a evaluar el posible efecto del contenido de aditivos formadores de fase líquida en la sinterización flash usando para ello mezclas de polvos nanométricos compuestas del 95-5, 90-10 y 80-20% en peso de  $\beta$ -SiC-YAG. Se han escogido las mezclas de polvos nanométricos porque el estudio anterior ha demostrado que su sinterización flash es mejor que la de los submicrométricos. En la figura 4.77 se muestra la potencia por unidad de volumen frente al tiempo, de nuevo tomado como instante cero el momento en el que ocurre la sinterización flash y para una corriente límite de 13 A, para los compactos de polvos nanométricos con 5 y 20% en peso de YAG. La correspondiente figura para el compacto con 10% en peso de nano-YAG se ha presentado ya anteriormente, y es la figura 4.72A (que no se va a mostrar otra vez). De nuevo puede observarse que en los tres casos es posible conseguir la sinterización flash, pero para ello se necesita un voltaje diferente. En particular, esos voltajes son de 70, 55, y 60 voltios para los contenidos de nano-YAG del 5, 10 y 20% en peso, respectivamente. Las correspondientes potencias de mantenimiento eran de 0,64, de 0,60 y de 0,60 W/mm<sup>3</sup>, respectivamente, que pueden considerarse que son de hecho las mismas. Así pues, la tendencia que parece poder inferirse es que es más fácil producir la sinterización flash conforme aumenta el contenido de nano-YAG en la mezcla de nanopolvos, aunque una vez conseguido la sinterización flash el contenido de nano-YAG ya no condiciona más su mantenimiento a pesar de que el voltaje de inicio de sinterización flash fuera diferente. Conviene mencionar que en principio parece razonable atribuir

la mayor facilidad para conseguir la sinterización flash al hecho de que el YAG es un compuesto con una buena conductividad iónica.

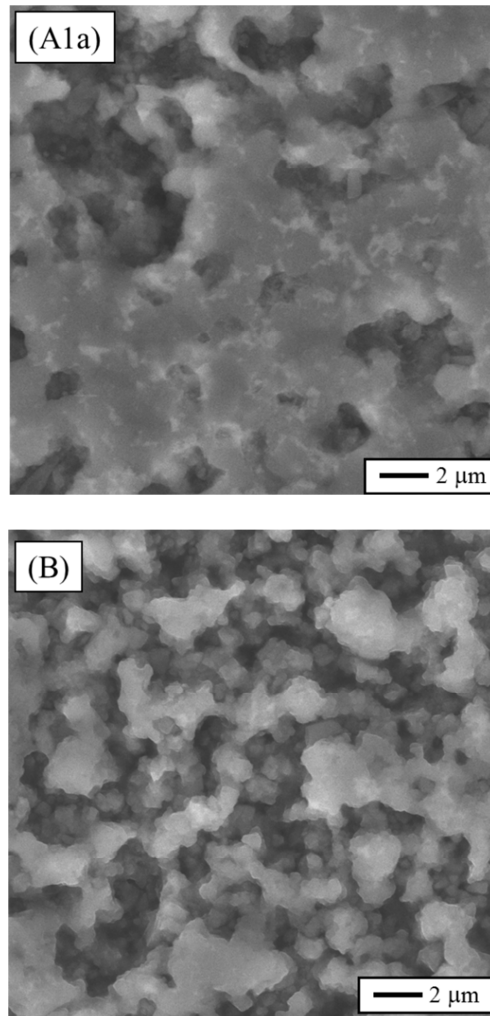


**Figura 4.77.** Potencia por unidad de volumen frente al tiempo para una corriente límite de 13 A para los compactos de nano- $\beta$ -SiC con (A) 5% en peso y (B) 20% en peso de nano-YAG.

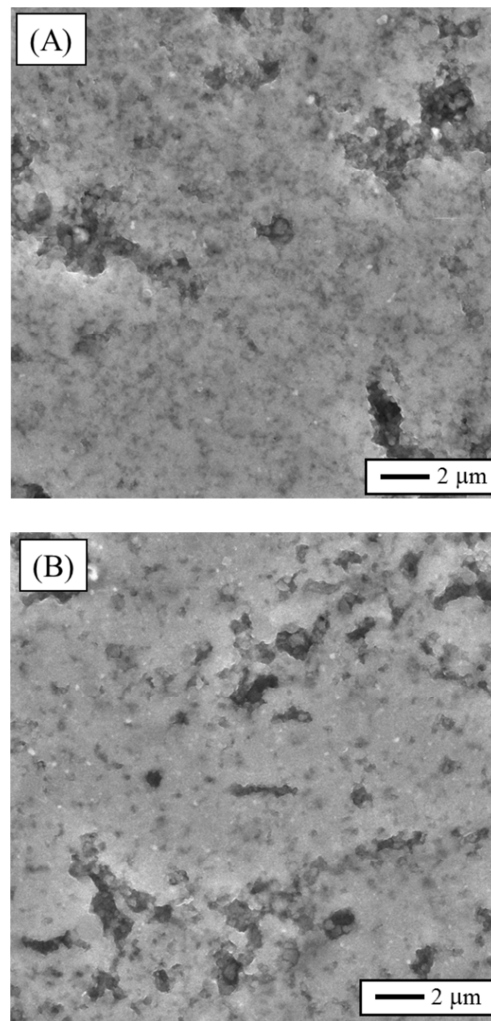
Como se realizó anteriormente, ahora también se van a examinar mediante MEB las superficies pulidas de las muestras sinterizadas tanto en su centro como en el extremo. Las micrografías de los compactos con 95-5 y 80-20% en peso de  $\beta$ -SiC-YAG se muestran en las figuras 4.78 y 4.79, respectivamente, mientras que la del compacto con 90-10% en peso de  $\beta$ -SiC-YAG ya se mostraron en la figura 4.73. La comparación de esas micrografías indica que el grado de densificación aumenta con el aumento del contenido de YAG. De hecho, mientras que la muestra con un 10 y 20% en peso de YAG alcanzaron niveles de densificación aceptables, la del 5% en



peso de YAG es muy porosa incluso en su centro. Hay evidencias de formación de fase líquida en todos los casos, que es lo lógico puesto que el aditivo de sinterización es el mismo (es decir, YAG). Así pues, los resultados parecen consistentes con lo que en principio cabe esperar para una sinterización con fase líquida de tiempo muy corto en la que existe poca densificación por solución-reprecipitación. De este modo, la densificación está limitada a los mecanismos de formación del líquido y reajuste de las partículas sólidas, y ambos dependen ciertamente de la cantidad de aditivos formadores de fase líquida. En particular, en el caso de contenidos bajos de aditivos se forma lo que se conoce como una “microestructura de líquido desconectado” en la



**Figura 4.78.** Micrografías de MEB en el (A) centro y (B) extremo del compacto fabricado a partir de polvos de SiC y YAG nanométricos en relación en peso 95-5%.



**Figura 4.79.** Micrografías de MEB en el (A) centro y (B) extremo del compacto fabricado a partir de polvos de SiC y YAG nanométricos en relación en peso 80-20%.

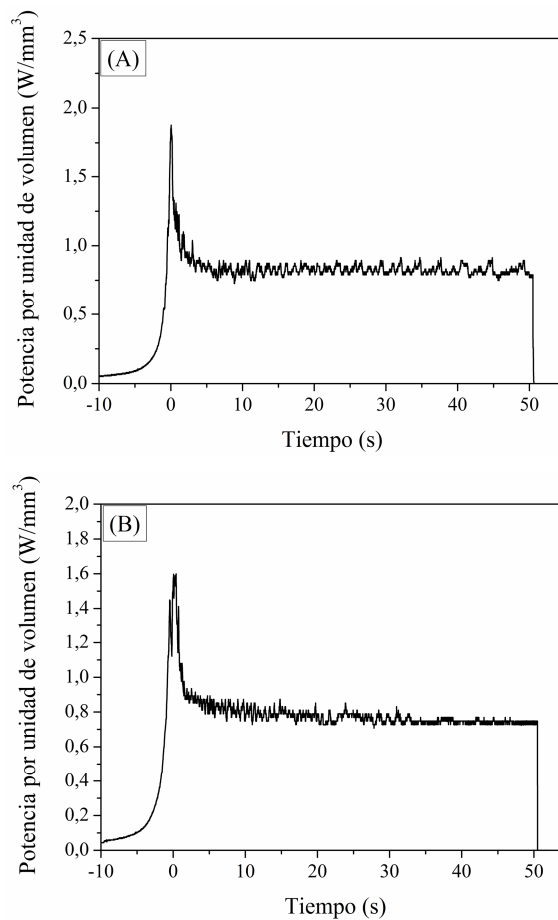
que el insuficiente líquido formado queda atrapado en los intersticios del esqueleto sólido. Así pues, el líquido se forma en regiones muy locales del compacto, y no se derrama de manera eficiente para llenar otros poros ni mojar a otras partículas. De este modo, ni los mecanismos de llenado de poros ni de reajuste de las partículas sólidas se ven favorecidos. Por el contrario, en el caso de contenidos altos de aditivos se forma una “microestructura de líquido conectado”, de modo que no sólo hay más líquido disponible para el llenado de poros, sino que además el líquido se puede derramar con facilidad distribuyéndose de manera más eficiente por todo el

compacto. Esto a su vez hace que el mojado de las partículas sea más eficiente, de modo que también lo es la densificación por reajuste inducida por las correspondientes fuerzas capilares de atracción generadas. En todos los casos la cantidad de fase líquida está por debajo de la requerida de aproximadamente el 35% en volumen para alcanzar la completa densificación sólo por formación y distribución del líquido, por lo que para seguir eliminando porosidad se necesita de los procesos de solución-reprecipitación. Esta etapa ya no se ve afectada por la cantidad de fase líquida porque el tiempo de mantenimiento de la sinterización flash fue el mismo en los tres casos (es decir, 50 segundos), y estudios anteriores han demostrado que en el caso del SiC sinterizado con YAG en atmósfera de argón la cinética de la solución-reprecipitación está dictada por la fase de reacción en la intercara sólido-líquido y no por la fase de difusión<sup>1</sup>.

- ***Estudio de la forma de dispersión de los aditivos en la sinterización flash del SiC submicrométrico.***

Los estudios anteriores indican que los polvos de partida submicrométricos densifican comparativamente peor mediante sinterización flash que los polvos nanométricos, y que un 5% en peso de YAG es insuficiente para alcanzar un grado de densificación aceptable. Por lo tanto, parece ahora razonable investigar si la sinterización flash del SiC submicrométrico mejora al usar un 10% en peso de aditivos de YAG nanométricos en lugar de submicrométricos, y si es más apropiado dispersar las nanopartículas de YAG entre las partículas submicrométricas de SiC o si por el contrario es más conveniente inducir su heterocoagulación. En la figura 4.80 se muestra la potencia por unidad de volumen frente al tiempo, de nuevo tomado como instante cero el momento en el que ocurre la sinterización flash y para una corriente límite de 13 A, para los compactos de polvos dispersados o heterocoagulados. La correspondiente figura para el compacto con 10% en peso de YAG submicrométrico se ha presentado ya anteriormente, y es la figura 4.72B (que no se va a mostrar otra vez). Como puede observarse en la figura 4.80, tanto en los polvos dispersados como en los heterocoagulados se consigue la sinterización flash. No obstante, puede también verse que la sinterización flash se consigue más fácilmente en los polvos

heterocoagulados porque el voltaje de inicio es de 60 voltios frente a los 70 voltios de los polvos dispersados, y además la potencia de mantenimiento es también menor (0,75 frente a 0,83 W/mm<sup>3</sup>). En este caso comparativo tan sólo difiere la manera en que se prepararon las mezclas que polvos de SiC y YAG, cuya composición y características son por lo demás las mismas. Así pues, la mejor sinterización flash se debe atribuir necesariamente al contacto más íntimo entre las partículas submicrométricas de SiC y las nanopartículas de YAG conseguido al inducir su heterocoagulación. De hecho, los resultados sugieren que con la heterocoagulación se logra un mejor circuito eléctrico. En cualquier caso, la sinterización flash del SiC submicrométrico con YAG nanométrico se consigue, sea cual sea el método usado

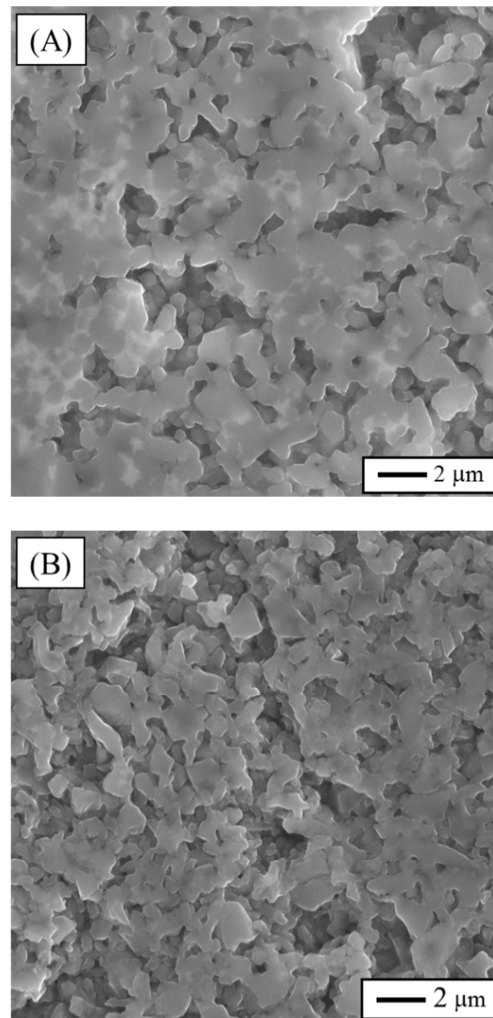


**Figura 4.80.** Potencia por unidad de volumen frente al tiempo para una corriente límite de 13 A para los compactos de  $\beta$ -SiC submicrométrico con 10% en peso de YAG nanométrico preparados a partir de mezclas de polvos (A) dispersadas y (B) heterocoaguladas.

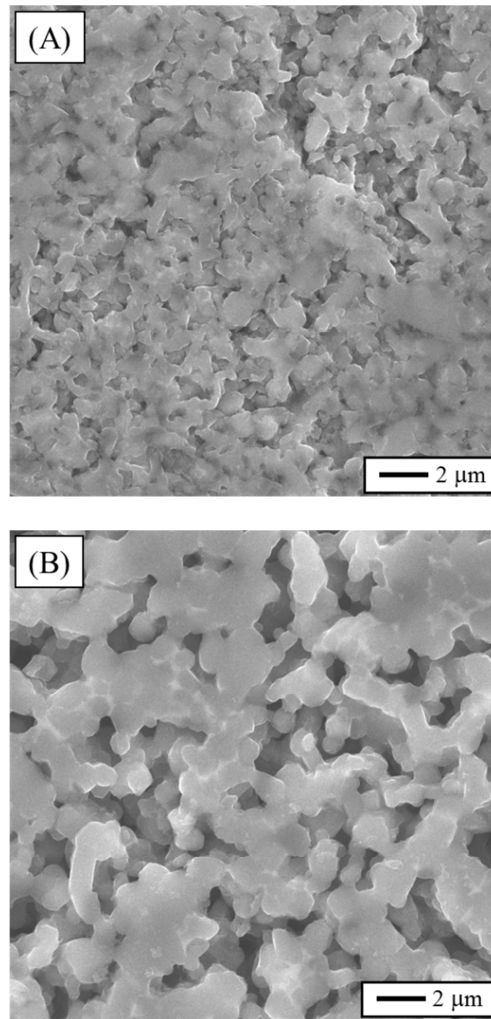
para preparar esas mezclas de polvos, más fácilmente que la del SiC submicrométrico con YAG submicrométrico, que como ya se ha indicado anteriormente requería de un voltaje mayor de inicio de 75 voltios y una potencia mayor de mantenimiento de  $0,93 \text{ W/mm}^3$ . Probablemente esto se debe a que al usar nano-YAG se consigue una combinación de efectos beneficiosos sobre el circuito eléctrico. En particular, se lograría una mejor densidad en verde porque las nanopartículas de YAG pueden empaquetarse en las uniones triples entre las partículas submicrométricas de SiC. Además, el YAG se distribuiría de manera más uniforme entre las partículas de SiC porque su concentración es la misma pero su tamaño de partícula es un orden de magnitud más pequeño. Y por último, al reducir el tamaño de partícula del YAG se dispone de una mayor superficie con alta conductividad iónica.

Para finalizar, de nuevo ahora también se van a examinar mediante MEB las superficies pulidas de las muestras sinterizadas tanto en su centro como en el extremo. Las micrografías de los compactos hechos con mezclas de polvos de SiC submicrométrico y YAG nanométrico dispersadas o heterocoaguladas se muestran en las figuras 4.81 y 4.82, respectivamente, mientras que la del compacto homólogo hecho de SiC y YAG submicrométricos ya se mostraron en la figura 4.74. La comparación de todas esas micrografías indica que el grado de densificación aumenta apreciablemente al usar nano-YAG en vez de YAG submicrométrico, y también algo, pero poco más, al heterocoagular el nano-YAG a las partículas submicrométricas de SiC, aunque ciertamente ni en el mejor de los casos se alcanzó la completa densificación. Como es lógico, estas tendencias son consistentes con las curvas de potencia medidas durante la sinterización flash, y de nuevo pueden justificarse aludiendo a la distribución o localización del YAG en la microestructura del compacto de polvos. En particular, cabe esperar que una sinterización de tan corta duración como es el caso de la sinterización flash resulte en una mayor densificación cuanto más uniforme sea la distribución de las partículas formadoras de la fase líquida porque los fenómenos dominantes son el llenado de poros y el reajuste de las partículas. Esta es la tendencia que ciertamente se observa al comparar los dos casos en los que se usó YAG nanométrico con el caso en el que se usó YAG submicrométrico. Con respecto a los casos de la dispersión o heterocoagulación del

nano-YAG, las diferencias en densificación no pueden en principio justificarse en términos de una distribución más uniforme de los formadores de fase líquida a escala de la microestructura porque ambos casos incluyeron la misma etapa de dispersión. Recordar que la heterocoagulación se indujo después de la dispersión. De la curvas de potencia de la figura 4.80 se puede deducir que hay un mejor contacto eléctrico al heterocoagular, y de la composición de los compactos se deduce que el nano-YAG no es la fase conectada porque es de hecho la fase minoritaria. Esto parece sugerir que



**Figura 4.81.** Micrografías de MEB en el (A) centro y (B) extremo del compacto de  $\beta$ -SiC submicrométrico con 10% en peso de YAG nanométrico preparado a partir de mezclas de polvos dispersadas.



**Figura 4.82.** Micrografías de MEB en el (A) centro y (B) extremo del compacto de  $\beta$ -SiC submicrométrico con 10% en peso de YAG nanométrico preparado a partir de mezclas de polvos heterocoaguladas.

con la heterocoagulación se consiguió mejorar algo el empaquetamiento del nano-YAG en la matriz de SiC, lo que a su vez debió favorecer la densificación. Además, la heterocoagulación de las partículas puede haber favorecido también la nucleación del líquido y su derrame por las fronteras de grano y contactos entre partículas. Salvando las diferencias, de algún modo esto recuerda al caso de lo que se conoce como “sinterización con fase líquida supersolidus”, en la que la fase líquida se forma dentro de las partículas y el reajuste se ve favorecido. En cualquier caso, estos son aspectos que ciertamente merece la pena investigar en más detalle en el futuro.

## 4.9. Referencias

- 1 H Ye, VV Pujar, NP Padture. "Caorsening in liquid-phase-sintered  $\alpha$ -SiC". *Acta Materialia*. 1999; **47**(2): 481-487.
- 2 EJ Winn, WJ Clegg. "Role of the powder bed in the densification of silicon carbide sintered with yttria and alumina additions". *Journal of American Ceramic Society*. 1999; **82**(12): 519-523.
- 3 RR Rao, HN Roopa, TS Kannan. "Effect of pH on the dispersability of silicon carbide powders in aqueous media". *Ceramics International*. 1999; **81**(2): 289-294.
- 4 MI Nieto, R Moreno, A Salomoni, I Stamenkovic. "Aqueous pressure casting improves manufacturing of SiC parts. *American Ceramic Society Bulletin*. 1998; **77**(11): 62-66.
- 5 Q Huang, W Li, M Gu, P Chen, H Zhang, Y Jin. "Effect of blend ratio on rheological properties of aqueous SiC suspensions". *Journal of European Ceramic Society*. 2004; **24**(7): 2157-2161.
- 6 W Li, P Chen, M Gu, Y Jin. "Effect of TMAH on rheological behavior of SiC aqueous suspension. *Journal of European Ceramic Society*. 2004; **24**(14): 3679-3684.
- 7 W Li, Q Zhang, M Gu, Y Jin. "Effect of temperatura on rheological behavior of silicon carbide aqueous suspensi3n. *Ceramics International*. 2006; **32**(7): 761-765.
- 8 J Zhang, Q Xu, F Ye, Q Lin, D Jiang, M Iwasa. "Effect of citric acid on the adsorption behavior of polyethulene imine (PEI) and the relevant stability of SiC slurries". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2006; **276**(1-3): 168-175.
- 9 Y Zhang, J Binner. "Effect of dispersants on the rheology of aqueous silicon carbide suspensions". *Ceramics International*. 2008; **34**(5): 1381-1386.
- 10 X Guo, H Yang, X Zhu, Z Lin, L Zhang. Rheological properties and spray-dying behaviors of nano-SiC based aqueous slurry. *Mechanics of Materials*. 2012; **46**: 11-15.



- 11 O Borrero-López, A Pajares, AL Ortiz, F Guiberteau. “Hardness degradation in liquid-phase-sintered SiC with prolonged sintered. *Journal of European Ceramic Society*. 2007; **27**(11): 3359-3364.
- 12 O Borrero-López, AL Ortiz, F Guiberteau, NP Padture. “Effect of liquid-phase content on the contact mechanical properties of liquid-phase-sintered  $\alpha$ -SiC”. *Journal of European Ceramic Society*. 2007; **27**(6): 2521-2527.
- 13 E Sánchez-González, P Miranda, F Guiberteau, A Pajares. “Effect of microstructure on the mechanical properties of liquid-phase-sintered silicon carbide at pre-creep temperatures”. *Journal of European Ceramic Society*. 2011; **31**(6): 1131-1139.
- 14 H Xu, T Bhatia, SA Deshpande, NP Padture, AL Ortiz, FL Cumbreira. “Microstructural evolution in liquid-phase-sintered SiC: part I, effect of starting powder”. *Journal of American Ceramic Society*. 2001; **84**(7): 1578-1584.
- 15 SA Deshpande, T Bhatia, H Xu, NP Padture, AL Ortiz, FL Cumbreira. “Microstructural evolution in liquid-phase-sintered SiC: part II, effects of planar defects and seeds in the starting powder”. *Journal of American Ceramic Society*. 2001; **84**(7): 1835-1840.
- 16 AL Ortiz, T Bhatia, NP Padture, G Pezzotti. “Microstructural evolution in liquid-phase-sintered SiC: part III, effect of nitrogen-gas sintering atmosphere”. *Journal of American Ceramic Society*. 2002; **85**(7): 1835-1840.
- 17 P Tartaj, M Reece, JS Moya. “Electrokinetic behaviour and stability of silicon carbide nanoparticulate dispersions”. *Journal of American Ceramic Society*. 1998; **81**(2): 389-394.
- 18 RR Rao, HN Roopa, TS Kannan. “Effect of pH on the dispersability of silicon carbide powders in aqueous media”. *Ceramics International*. 1999; **25**(3): 223-230.
- 19 SRH Mello-Castanho, JLG Fierro, R Moreno. “Surface oxidation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> green compacts. Effect of sintering aids”. *Journal of European Ceramic Society*. 1997; **17**(2-3): 383-391.

- 20 GA Parks. "The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems". *Chemical Reviews*. 1965;**63**(2):177-198.
- 21 R Moreno, JS Moya, J Requena. "Electrochemistry of ceramic suspensions". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 1987; **26**(6): 355-365.
- 22 H Wang, L Gao, Z Shen, M Nygren. "Mechanical properties and microstructures of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 vol.% YAG composites". *Journal of European Ceramic Society*. 2001; **21**(6): 779-783.
- 23 H Xu, T Bhatia, SA Deshpande, NP Padture, AL Ortiz, FL Cumbreira. "Microstructural evolution in liquid-phase-sintering SiC: part I, effects of planar defects and sedes in the starting powder". *Journal of American Ceramic Society*. 2001; **84**(7): 1578-1584.
- 24 O Borrero-López, AL Ortiz, F Guiberteau, NP Padture. "Sliding-wear-resistant liquid-phase-sintered SiC processed using  $\alpha$ -SiC starting powders". *J Am Ceram Soc*. 2007;**90**(2):541-545.
- 25 VV Pujar, RP Jensen, NP Padture. "Densification of liquid-phase-sintered silicon carbide". *J Mater Sci Lett*. 2000;**19**(11):1011-1014.
- 26 O Borrero-López, AL Ortiz, E Ciudad, F Rodríguez-Rojas, F Guiberteau. "Microstructural evolution and contact mechanical properties of SiC ceramics prepared colloidally with low additive content". *Ceram Int*. 2012;**38**(7):5979-5986.
- 27 K Niihara. "New design concept of structural ceramics". *Journal of Ceramic Society Japan*. 1991; **99**(1154): 974-982.
- 28 X Wang, NP Padture, H Tanaka, AL Ortiz. "Wear-resistant ultra-fine-grained ceramics". *Acta Materialia*. 2005; **53**(2): 271-277.
- 29 YH Choa, A Nakahira, K Niihara. "Effects of second phase dispersions on microstructure and mechanical properties in MgO/SiC nanocomposites". *Computational Materials Science*. 1998; **7**(3): 249-257.
- 30 N Bamba, YH Choa, K Niihara. "Fabrication and mechanical properties of nanosized SiC particulate reinforced yttria stabilized zirconia composites". *Nanostructured Materials*. 1997; **9**(1-8): 497-500.

- 31 D Jiang, O Van der Biest, J Vleugels. “ZrO<sub>2</sub>-WC nanocomposites with superior properties”. *Journal of European Ceramic Society*. 2007; **27**(2-3): 1247–1251.
- 32 PD Ownby, RW Stewart. “Engineering properties of diamond and graphite”. In: Schneider Jr SJ, editor. Engineered materials handbook, vol. 4. New York. ASM International; 1991.
- 33 O Borrero-López, AL Ortiz, F Guiberteau, NP Padture. “Effect of liquidphase content on the contact mechanical properties of liquid-phase-sintered  $\alpha$ -SiC”. *Journal of European Ceramic Society*. 2007; **27**(6): 2521–2527.
- 34 O Borrero-López, AL Ortiz, F Guiberteau, NP Padture. “Effect of microstructure on sliding-wear properties of liquid-phase-sintered  $\alpha$ -SiC”. *Journal of American Ceramic Society*. 2005; **88**(8): 2159–2163.
- 35 VM Candelario, MI Nieto, F Guiberteau, R Moreno, AL Ortiz. “Aqueous colloidal processing of SiC with Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-forming sintering additives”. *Journal of European Ceramic Society*. 2013; **33**(10): 1685–1694.
- 36 AE Aleksenskiy, ED Eydelman. “Deagglomeration of detonation nanodiamonds”. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. 2011; **3**(1):68–74.
- 37 AM Panich, AE Aleksenskii. “Deaggregation of diamond nanoparticles studied by NMR”. *Diamond and Related Materials*. 2012; **27**(28): 45–48.
- 38 F Sánchez-Bajo, AL Ortiz, FL Cumbreira. “Novel analytical model for the determination of grain size distributions in nanocrystalline materials with low lattice microstrains by X-ray diffractometry”. *Acta Materialia*. 2006; **54**(1): 1–10.
- 39 JS Reed. “Principles of ceramics processing”. 2nd ed. New York. John Wiley & Sons; 1995.
- 40 A Krüger, F Kataoka, M Ozawa, T Fujino, Y Suzuki, AE Aleksenskii. “Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: identification and disintegration”. *Carbon*. 2005; **43**(8): 1722–1730.
- 41 S-J Cho, BJ Hockey, BR Lawn, SJ Bennison. “Grain-size and R-curve effects in the abrasive wear of alumina”. *Journal of American Ceramic Society*. 1989; **72**(7): 1249–1252.

- 42 O Borrero-López, AL Ortiz, AD Gledhill, F Guiberteau, T Mroz, LM Goldman. “Microstructural effects on the sliding wear of transparentmagnesium-aluminate spinel”. *Journal of European Ceramic Society*. 2012; **32**(12): 3143–3149.
- 43 SC Thompson, A Pandit, NP Padture, S Suresh. “Stepwise-gradedSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC ceramics with improved wear properties”. *Journal of American Ceramic Society*. 2002; **85**(8): 2059–2064.
- 44 O Borrero-López, AL Ortiz, F Guiberteau, NP Padture. “Effect of microstructure on sliding-wear properties of liquid-phase-sintered  $\alpha$ -SiC”. *Journal of American Ceramic Society*. 2005; **88**(8): 2159–2163.
- 45 O Borrero-López, AL Ortiz, F Guiberteau, NP Padture. “Effect of the nature of the intergranular phase on sliding-wear resistance of liquid-phase-sintered  $\alpha$ -SiC”. *Scripta Materialia*. 2007; **57**(6): 505–508.
- 46 E Ciudad, O Borrero-López, F Rodríguez-Rojas, AL Ortiz, F Guiberteau. “Effect of intergranular phase chemistry on the sliding-wearresistance of pressureless liquid-phase-sintered  $\alpha$ -SiC”. *Journal of European Ceramic Society*. 2012; **32**(2): 511–516.
- 47 A Motealleh, AL Ortiz, O Borrero-López, F Guiberteau. “Effect of hexagonal-BN additions on the sliding-wear resistance of fine-grained  $\alpha$ -SiC densified with Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> liquid phase by spark-plasma sintering”. *Journal of European Ceramic Society*. 2014; **34**(3): 565–574.
- 48 VM Candelario, F Guiberteau, R Moreno, AL Ortiz. “Aqueous colloidal processing of submicrometric SiC plus Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>with diamond nanoparticles”. *Journal of European Ceramic Society*. 2013; **33**(13–14): 2473–2482.
- 49 RM German. “Liquid phase sintering”. New York. US: Plenum Press; 1985.
- 50 M Belmonte, C Ramírez, J González-Julián, J Schneider, P Miranzo, MI Osendi. “The beneficial effect of graphene nanofillers on the tribological performance of ceramics”. *Carbon*. 2013; **61**: 431–435.
- 51 NP Padture. “Multifunctional composites of ceramics and single-walled carbon nanotubes”. *Advanced Materials*. 2009; **21**(17): 1767–1770.

- 52 BR Lawn. "Fracture of Brittle Solids". 2nd Ed Cambridge. UK: Cambridge University Press; 1993.
- 53 BR Lawn. "Fracture and deformation in brittle solids: a perspective on the issue of scale". *Journal of Materials Research*. 2004; **19**(1): 22–29.
- 54 X Wang, NP Padture, H Tanaka. "Contact-damage-resistant ceramic/single-wall carbon nanotubes and ceramic/graphite composites". *Nature Materials*. 2004; **3**(8): 539–544.
- 55 E Zapata-Solvas, D Gómez-García, A Domínguez-Rodríguez. "Towards physical properties tailoring of carbon nanotubes-reinforced ceramic matrix composites". *Journal of European Ceramic Society*. 2012; **32**(12): 3001–3020.
- 56 ZA Munir, DV Quach, M Ohyanagi. "Electric current activation of sintering: a review of the pulsed electric current sintering process". *Journal of American Ceramic Society*. 2011; **94**(1): 1–19.
- 57 M Oghbaei, O Mirzaee. "Microwave versus conventional sintering: a review of fundamentals, advantages and applications". *Journal of Alloys and Compounds*. 2010; **494**(1–2): 175–189.
- 58 M Cologna, B Rashkova, R Raj. "Flash sintering of nanograin zirconia in <5 s at 850°C". *Journal of American Ceramic Society*. 2010; **93**(11): 3556–3559.
- 59 RR Rao, HN Roopa, TS Kannan. "Effect of pH on the dispersability of silicon carbide powders in aqueous media". *Ceramics International*. 1999; **25**(3): 223–230.
- 60 P Tartaj, M Reece, JS Moya. "Electrokinetic behavior and stability of silicon carbide nanoparticulate dispersions". *Journal of American Ceramic Society*. 1998; **81**(2): 389–394.
- 61 VM Candelario, R Moreno, AL Ortiz. "Carbon nanotubes prevent the coagulation at high shear rates of aqueous suspensions of equiaxed ceramic nanoparticles". *Journal of European Ceramic Society*. 2014; **34**: 555–563.
- 62 R Moreno, A Salomoni, SM Castanho. "Colloidal filtration of silicon nitride aqueous slips. Part I: optimization of the slip parameters". *Journal of European Ceramic Society*. 1998; **18**(4): 405–16.

- 63 T Sakka, DD Bidinger, IA Aksay. "Processing of siliconcarbide–mullite–alumina nanocomposites". *Journal of American Ceramic Society*. 1995; 78(2): 479–86.
- 64 B Hornetz, HJ Michel, J Halbritter. "ARXPS studies of SiO<sub>2</sub>–SiC interfaces and oxidation of 6H SiC single crystal Si-(001) and C-(001) surfaces". *Journal of Materials Research*. 1994; 9(12): 3088–94.
- 65 CD Wagner, DE Passoja, HF Hillery, TG Kinisky, HA Six, WT Jansen, JA Taylor. "Auger and photoelectron line energy relationships in aluminum-oxygen and silicon-oxygen compounds". *Journal of Vacuum Science & Technology*. 1982; 21(4): 933–944.
- 66 JY You, F Gitzhofer, MI Boulos. "Induction plasma synthesis of ultrafine SiC powders from silicon and CH<sub>4</sub>". *Journal of Materials Science*. 1995; 30(22): 5589–5599.
- 67 M Vicent, E Sánchez, MI Santacruz, R Moreno. "Dispersion of TiO<sub>2</sub> nanopowders to obtain homogeneous nanostructured granules by spray-drying". *Journal of European Ceramic Society*. 2011; 31(8): 1413–1419.
- 68 R Moreno. "Reología de suspensiones cerámicas". Madrid. Consejo Superior de Investigaciones Científicas; 2005.
- 69 RG Larson. "The structure and rheology of complex fluids". New York. Oxford University Press; 1999.
- 70 RZ Ma, J Wu, BQ Wei, J Liang, DH Wu. "Processing and properties of carbon nanotubes–nano-SiC ceramic". *Journal of Materials Science*. 1998; 33(21): 5243–5246.
- 71 A Peigney, CH Laurent, E Flahaut, A Rousset. "Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites". *Ceramics International*. 2000; 26(6): 677–683.
- 72 X Wang, NP Pature, H Tanaka. "Contact-damage-resistant ceramic/single-wall carbon nanotubes and ceramic/graphite composites". *Nature Materials*. 2004; 3(8): 539–544.
- 73 NP Pature. "Multifunctional composites of ceramics and single-wall carbon nanotubes". *Advanced Materials*. 2009; 21(17): 1767–1770.

- 74 J Gonzalez-Julian, A Datye, K-H Wu, J Schneider, M Belmonte. “Robust and wear resistant in situ carbon nanotubes/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites with a high loading of nanotubes”. *Carbon*. 2014; **72**: 338–347.
- 75 K König, S Novak, A Ivekovic, K Rade, D Meng, AR Boccaccini, S Kobe. “Fabrication of CNT-SiC/SiC composites by electrophoretic deposition”. *Journal of European Ceramic Society*. 2010; **30**: 1131–1137.
- 76 F Deng, Q-S Zheng, L-F Wang, C-W Nan. “Effects of anisotropy, aspect ratio, and nonstraightness of carbon nanotubes on thermal conductivity of carbon nanotube composites”. *Applied Physics Letters*. 2007; **90**: 339–346.
- 77 J Cho, AR Boccaccini. “Ceramic and glass matrix composites containing carbon nanotubes”. *Materials Science Forum*. 2009; **606**: 61–77.
- 78 ET Thostenson, Z Ren, TW Chou. “Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review”. *Composites Science and Technology*. 2001; **61**: 1899–1912.
- 79 ET Thostenson, C Li, TW Chou. “Nanocomposites in context”. *Composites Science and Technology*. 2005; **65**: 491–516.
- 80 Z Xia, L Riester, WA Curtin, H Li, BW Sheldon, J Liang. “Direct observation of toughening mechanisms in carbon nanotube ceramic matrix composites”. *Acta Materialia*. 2004; **52**: 931–944.
- 81 JN Coleman, U Khan, WJ Blau, YK Gun’ko. “Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites”. *Carbon*. 2006; **44**: 1624–1652.
- 82 M Shaffer, IA Kinloch. “Prospects for nanotube and nanofibre composites”. *Composites Science and Technology*. 2004; **64**: 2281–2282.
- 83 C Arvanitelis, DD Jayaseelan, J Cho, AR Boccaccini. “Carbon nanotube–SiO<sub>2</sub> composites by colloidal processing”. *Advances in Applied Ceramics*. 2008; **107**: 155–158.
- 84 SI Cha, KT Kim, KH Lee, CB Mo, SH Hong. “Strengthening and toughening of carbon nanotube reinforced alumina nanocomposite fabricated by molecular level mixing process”. *Scripta Materialia*. 2005; **53**: 793–797.

- 85 Y Pan, P Zhu, X Wang, S Li. "Preparation and characterization of one-dimensional SiC-CNT composite nanotubes". *Diamond and related materials*. 2011; **20**: 310-313.
- 86 VM Candelario, R Moreno, Z Shen, AL Ortiz. "Aqueous colloidal processing of nano-SiC and its nano-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> liquid-phase sintering additives with carbon nanotubes". *Journal of European Ceramic Society*. 2015; **35**: 3363–3368.
- 87 F Rodríguez-Rojas, O Borrero-López, AL Ortiz, F Guiberteau. "Oxidation behavior of pressureless liquid-phase-sintered  $\alpha$ -SiC in ambient air at elevated temperatures". *Journal of Materials Research*. 2008; **23**(6): 1689-1700.
- 88 A Lara, AL Ortiz, A Muñoz, A Domínguez-Rodríguez. "Densification of additive-free polycrystalline  $\beta$ -SiC by spark-plasma sintering". *Ceramics International*. 2012; **38**: 45–53.
- 89 VM Candelario, O Borrero-López, F Guiberteau, R Moreno, AL Ortiz. "Sliding-wear resistance of liquid-phase-sintering SiC containing graphite nanodispersoids". *Journal of European Ceramic Society*. 2014; **34**: 2597-2602.
- 90 S Hussain, R Amade, E Bertran. "Study of CNTs structural evolution during water assisted growth and transfer methodology for electrochemical applications". *Materials Chemistry and Physics*. 2014; **148**(3): 914–922.
- 91 B Bhushan. "Modern tribology handbook". New York. CRC Press; 2001.
- 92 R Poyato, A Vasiliev, NP Pature, H Tanaka, T Nishimura. "Aqueous colloidal processing of single-wall carbon nanotubes and their composites with ceramics". *Nanotechnology*. 2006; **17**(6): 1770-1777.
- 93 AL Vasiliev, R Poyato, NP Pature. "Single-wall carbon nanotubes at grain boundaries". *Scripta Materialia*. 2007; **56**, 461-463.
- 94 NP Pature. "Multifunctional Composites of Ceramics and Single-Wall Carbon Nanotubes". *Advanced Materials*. 2009; **21**: 1767-1770.
- 95 J Gonzalez-Julian, J Schneider, P Miranzo, MI Osendi, M Belmonte. "Enhanced tribological performance of silicon nitride-based materials by



- adding carbon nanotubes”. *Journal of American Ceramic Society*. 2011; **94**: 2542-2548.
- 96 LS Sigl. “Thermal conductivity of liquid phase sintered silicon carbide”. *Journal of European Ceramic Society*. 2003; **23**: 1115-1122.
- 97 E Pop, D Mann, Q Wang, K Goodson, H Dai. “Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature”. *Nanoletters*. 2006; **6**(1): 96-100.
- 98 E Volz, A Roosen, W Hartung, A Winnacker. “Electrical and thermal conductivity of liquid phase sintered SiC”. *Journal of European Ceramic Society*. 2001; **21**: 2089-2093.
- 99 YA Kim, T Hayashi, M Endo, MS Dresselhaus. “Carbon nanofibers”. Berlin. Springer handbook of nanomaterials; 2007.
- 100M Monthieux, P Serp, E Flahaut, M Razafinimanana, C Laurent, A Peigney. “Introduction to carbon nanotubes”. Berlin. Springer handbook of nanomaterials; 2011.
- 101 ET Thostenson, ZF Rhen, TW Chou. “Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites”. *Composites Science and Technology*. 2001; **61**: 1899-1912.
- 102 WA Curtin, BW Sheldon. “CNT-reinforced ceramics and metals”. *Materials Today*. 2004; **7**: 44-49.
- 103 A Rincón, R Moreno, ASA Chinelatto, CF Gutierrez, E Rayón, MD Salvador, A Borrell. “Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3YTZP-Graphene multilayers produced by tape casting and spark plasma sintering”. *Journal of European Ceramic Society*. 2014; **34**: 2427-2434.
- 104 A Rincón, ASA Chinelatto, R Moreno. “Tape casting of alumina/zirconia suspensions containing graphene oxide”. *Journal of European Ceramic Society*. 2014; **34**: 1819-1827.

- 105 K Wang, Y Wang, Z Fan, J Yan, T Wei. "Preparation of grapheme nanosheet/alumina composites by spark plasma sintering". *Materials Research Bulletin*. 2011; **46**: 315-318.
- 106 N Garmendia, MI Santacruz, R Moreno, I Obieta. "Slip casting of nanozirconia/MWCNT composites using a heterocoagulation process". *Journal of European Ceramics Society*. 2009; **29**: 1939-1945.
- 107 J Hodkiewicz. "Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy". Madison. Thermo Fisher Scientific.
- 108 EA Olevsky, S Kandukuri, L Froyen. "Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: impact of high heating rates". *Journal of Applied Physics*. 2007; **102**: 114913-114919.
- 109 R Raj, M Cologna, JSC Francis. "Influence of externally imposed and internally generated electrical fields on grain growth, diffusional creep, sintering and related phenomena in ceramics". *Journal of the American Ceramic Society*. 2011; **94**: 1941-1965.
- 110 M Cologna, B Rashkova, R Raj. "Flash sintering of nanograin zirconia in <5 s at 850 °C". *Journal of the American Ceramic Society*. 2010; **93**: 3556-3559.
- 111 R Muccillo, M Kleitz, ENS Muccillo. "Flash welding in yttria stabilized zirconia". *Journal of the European Ceramic Society*. 2011; **31**: 1517-1521.
- 112 JSC Francis, M Colgna, R Raj. "Particle size effects in flash sintering". *Journal of the European Ceramic Society*. 2012; **32**: 3129-3136.
- 113 R Raj. "Joule heating during flash-sintering". *Journal of the European Ceramic Society*. 2012; **32**: 2293-2301.
- 114 M Cologna, ALG Prette, R Raj. "Flash sintering of cubic yttria-stabilized zirconia at 750 °C for possible use in SOFC manufacturing". *Journal of the American Ceramic Society*. 2011; **94**: 316-319.

- 115 M Cologna, SCJ Francis, R Raj. “Field assisted and flash sintering of alumina and its relationship to conductivity and MgO-doping”. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011; **31**: 2827–2837.
- 116 A Karakuscu, M Cologna, D Yarotski, J Won, R Raj, BP Uberuaga. “Defect structure of flash sintered strontium titanate”. *Journal of the American Ceramic Society*. 2012; **95**: 2531–6.
- 117 ALG Prette, M Colgna, V Sglavo, R Raj. “Flash-sintering of  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  spinel for solid oxide fuel cell applications”. *Journal of Power Sources*. 2011; **196**: 2061–2065.
- 118 R Muccillo, ENS Muccillo, M Kleitz. “Densification and enhancement of the grain boundary conductivity of gadolinium-doped barium cerate by ultra-fast flash grain welding”. *Journal of the European Ceramic Society*. 2012; **32**: 2311–2316.
- 119 E Zapata-Solvas, S Bonilla, PR Wilshaw, RI Todd. “Preliminary investigation of flash sintering of SiC”. *Journal of the European Ceramic Society*. 2013; **33**: 2811–2816.



## Conclusiones

En la presente Tesis Doctoral se han realizado una serie de estudios bien diferenciados pero a su vez claramente relacionados entre sí encaminados al objetivo global de avanzar en el desarrollo de nuevos y mejores cerámicos avanzados a base de SiC para su posible uso en aplicaciones tribológicas. A continuación se presentan las conclusiones más relevantes que pueden extraerse de cada uno de los estudios realizados.

- En relación al estudio comparativo de procesado coloidal acuoso de SiC submicrométrico sin y con varios aditivos de sinterización formadores de fase líquida de YAG, destaca que:
  1. Se pueden preparar suspensiones concentradas monocomponente o multicomponentes bien dispersas a base de partículas de SiC submicrométricas mediante la selección apropiada de sus condiciones de preparación, que en particular son: pH mayor de 5,5, contenidos de dispersante del 1,5% en peso de PKV para el SiC y más del 0,1% en peso de PAA para los óxidos, contenido en sólidos totales del 40% en volumen, y sonicación por al menos 1 minuto.
  2. Bajo las mismas condiciones de preparación las suspensiones multicomponentes de SiC con los aditivos óxidos presentan mejores propiedades reológicas que las suspensiones mono-componente de sólo SiC, ya que en general exhiben una viscosidad y tixotropía dos o más veces menor. Esto se atribuye a que las partículas de los óxidos aportan una contribución estérica a la estabilidad de las suspensiones.
  3. Una vez que se han sonicado suficientemente las suspensiones multicomponente de SiC con cada sistema de aditivos óxidos tienen un comportamiento reológico muy similar, exhibiendo viscosidades y tixotropías en los rangos 25-35 mPa·s y 400-1200 Pa/s, respectivamente.

4. Las suspensiones preparadas con la adición directa de YAG presentan un mejor comportamiento reológico que las suspensiones preparadas con la combinación de  $Y_2O_3$  y  $Al_2O_3$  en relación molar 3:5, ya que en general son menos viscosas. Esto se atribuye al peor estado de dispersión inicial de las partículas de  $Y_2O_3$ , y a su menor repulsión electrostática. Además, el colado de suspensiones de SiC con YAG conduce a compactos con una mayor densidad en verde.
  5. Las partículas de YAG son tan efectivas como la combinación de partículas de  $3Y_2O_3+5Al_2O_3$  en sinterización del SiC con fase líquida, y conducen a materiales masivos con el mismo tipo de microestructura y propiedades mecánicas a temperatura ambiente.
  6. Las suspensiones de SiC+YAG son más funcionales que las de SiC+ $Y_2O_3+Al_2O_3$  para el conformado húmedo de piezas complejas basadas en SiC porque las suspensiones se preparan con más facilidad y fluyen mejor, y además se facilita la sinterización posterior.
- En lo que respecta al estudio de procesado coloidal acuoso de partículas submicrométricas de SiC más YAG con nanopartículas de diamante, mencionar que:
    1. Se pueden obtener suspensiones concentradas multicomponentes bien dispersas de partículas submicrométricas de SiC y YAG con nanopartículas de diamante mediante la selección apropiada de las condiciones de preparación, que en particular son: pH igual o mayor de 8, contenidos de dispersantes del 1,5% en peso de PKV para el SiC, del 0,1% en peso de PAA para el YAG y del 4% en peso de PAA para el nano-diamante, contenido en sólidos totales del 20% en volumen, y sonicación durante 3 minutos.
    2. La viscosidad y tixotropía de la suspensión con nanodiamante es mayor que las de la suspensión sin nanodiamante. Tanto si se añade como si no se añade nanodiamante, la viscosidad de la suspensión primero disminuye y luego aumenta al aumentar el tiempo de sonicación. Esto mismo también ocurre para la tixotropía de las suspensiones con nanodiamante.

3. Liofilizando la suspensión optimizada en términos reológicos se puede obtener una mezcla de polvos con una distribución homogénea de nanodiamante entre las partículas submicrométricas de SiC y YAG en la forma de nanoclusters asilados o adheridos, o bien como nanodepósitos.
  4. El aumento del pH de las suspensiones promueve la formación de nanoclusters de diamante más pequeños, aunque siempre cabe esperar algo de aglomeración del nanodiamante si éste se preparó mediante detonación explosiva.
- Con respecto al estudio comparativo de desgaste por deslizamiento lubricado de cerámicos submicrométricos de SiC fabricados por SPS asistida por fase líquida tanto sin como con nanodispersoides de grafito, indicar que:
    1. Los cerámicos de SiC con nanodispersoides de grafito también exhibe las dos etapas de desgaste que se han observado en otros materiales cerámicos policristalinos, es decir, un primer régimen de desgaste moderado controlado por deformación plástica seguido de una transición a un segundo régimen de desgaste severo controlado por fractura.
    2. La adición de nano-dispersoides de grafito es perjudicial para la resistencia al desgaste moderado de los cerámicos de SiC porque el daño generado es mayor y la velocidad de desgaste también lo es, lo que se atribuye a la menor dureza del grafito y a que no se induce un efecto de autolubricación. Además, los nanodispersoides de grafito, que principalmente se localizan en las fronteras de grano o en las caras de los granos de SiC, empeoran la cohesión de los granos, que conduce junto con la mayor velocidad de desgaste moderado a una transición más temprana al régimen de desgaste severo.
    3. La adición de nanodispersoides de grafito es sin embargo beneficiosa para la resistencia al desgaste severo de los cerámicos de SiC en el sentido de que reduce la correspondiente velocidad de desgaste. Además, para tiempos de desgaste muy prolongados se espera también que el daño total acumulado sea también menor. Esta mejora se atribuye al aumento de la tenacidad a fractura y a un efecto de lubricación externo impuesto por los terceros cuerpos una vez que se ha producido arranque de grano.

4. En términos prácticos la adicción de nanodispersoides de grafito tiene esencialmente los mismos efectos sobre la resistencia al desgaste de los cerámicos de SiC que las adiciones de otras partículas de bajo coeficiente de fricción más comunes como son el BN y presumiblemente el grafito laminar.
- En lo que se refiere a los estudios de procesado coloidal acuoso de nano-partículas de SiC más YAG tanto sin como con CNTs, resaltar que:
    1. Las suspensiones cerámicas sin CNTs exhiben un comportamiento pseudoplástico hasta una cierta velocidad de cizalla crítica que depende de cómo de rápido se aumenta la velocidad de cizalla, y al cual coagula incluso a pesar de que las nano-partículas tienen forma equiaxial. Se produce entonces un cambio a comportamiento reológico espesante.
    2. La velocidad de cizalla crítica a la que ocurre la coagulación, que de hecho marca el comienzo de una nueva región coloidal debido a la formación de una estructura conectada, aumenta mientras que la reopexia disminuye conforme mejora el estado inicial de dispersión conseguido con ayuda de la aplicación de ultrasonidos.
    3. Una vez que ha coagulado, la suspensión cerámica no recupera su estado inicial de dispersión cuando cesa la aplicación de velocidad de cizalla porque la estructura conectada que se ha formado no desaparece del todo. Una consecuencia de esto es que la suspensión recizallada recoagula de forma más severa y a una velocidad de cizalla menor que la correspondiente suspensión fresca.
    4. La adicción de CNTs a la suspensión cerámica reduce e incluso impide su coagulación porque los CNTs actúan de manera eficiente como barreras físicas contra la agregación de las nano-partículas cerámicas. Por consiguiente, si la sonicación es apropiada, entonces la suspensión con CNTs exhibe un comportamiento pseudoplástico con una viscosidad y ciclo de histéresis (tixotropía en particular) mucho menores que la misma suspensión sin CNTs.



5. Con independencia de sus características morfológicas o su funcionalización superficial, los CNTs impiden una vez que se han dispersado correctamente la coagulación de las suspensiones de nano-partículas cerámicas.
  6. En términos prácticos de la preparación de suspensiones no parece muy adecuado escoger CNTs no funcionalizados y dispersarlos con la ayuda de defloculantes, sino que es más conveniente decantarse por el uso de CNTs que tengan una funcionalización superficial química covalente. Además, todos estos conducen a suspensiones con propiedades reológicas realmente muy similares, que es un atributo muy deseable en la industria cerámica, aunque los CNTs más finos son los más recomendables.
  7. Contrariamente a lo que cabe esperar a priori, el comportamiento reológico de la suspensión con CNTs es en general mucho más funcional que el de la suspensión sin CNTs de cara al conformado en húmedo de componentes cerámicos. De hecho, debe tenerse un especial cuidado a la hora de manejar y trabajar con suspensiones de nanopartículas cerámicas.
- En lo que respecta a los estudios de SPS sobre mezclas de nanopulvos de SiC más YAG tanto sin como con CNTs, mencionar que:
    1. Es posible fabricar cerámicos nanoestructurados de SiC y nanocompuestos de SiC/CNTs densos mediante SPS asistida por fase líquida de YAG. Así pues, si se controlan las condiciones de SPS, y en particular la temperatura, se puede retener el tamaño nanométrico de los nanopulvos de partida de SiC y evitar la degradación de los CNTs.
    2. El grado de densificación aumenta conforme aumenta la temperatura de SPS porque la difusión es un proceso activado térmicamente, y a 1700 °C se obtienen ya materiales que se consideran densos tanto sin como con CNTs. El tamaño de grano aumenta en ambos casos a medida que aumenta la temperatura de SPS. No obstante, los CNTs inhiben algo el crecimiento de los nanogranos de SiC, lo que se atribuye a que los CNTs localizados en las fronteras de grano obstaculizan las etapas clásicas de solución, difusión y reprecipitación que se dan durante la sinterización de materiales con fase líquida.

3. La dureza de los cerámicos nanoestructurados de SiC y nanocompuestos de SiC/CNTs aumenta conforme lo hace la temperatura de SPS hasta alcanzarse los 1700 °C, temperatura por encima de la que ya se estabiliza en los primeros minutos que en los segundos empieza a disminuir progresivamente. Estas tendencias se deben a los correspondientes grados de densificación alcanzados, y a la degradación de los CNTs por encima de los 1700 °C.
  4. En ambos conjuntos de materiales la tenacidad a fractura varía relativamente poco dentro del rango de temperaturas estudiado. Si destaca más que para las mismas condiciones de SPS los nanocompuestos de SiC con CNTs tienen una mayor tenacidad que los cerámicos nanoestructurados de SiC, lo que se atribuye a que los CNTs actúan como “ligamentos” entre los nano-granos a la vez que dificultan la propagación de las fisuras.
  5. Conforme aumenta la temperatura de SPS hasta los 1700 °C aumenta gradualmente la cristalinidad de los CNTs, y por encima de ahí los CNTs empiezan a degradarse. Así pues, considerando la combinación de los grados de densificación, los tamaños de nanograno, los valores de dureza y tenacidad, y la cristalinidad de los CNTs se propone que 1700 °C es la temperatura de SPS óptima para la fabricación tanto de cerámicos nanoestructurados de SiC como de nanocompuestos de SiC/CNTs.
  6. Las características morfológicas y de funcionalización superficial de los CNTs no condicionan la densidad del material resultante si la dispersión de fases se hace de manera apropiada. Los tamaños medios de los nanogranos de SiC y los valores de dureza y tenacidad de los nanocompuestos son también muy parecidos entre sí con independencia del tipo de CNTs usado. No obstante, el cerámico con los CNTs más finos es el que exhibe el mejor balance de propiedades mecánicas y el que tiene la microestructura más refinada.
- Con relación al estudio comparativo de desgaste por deslizamiento lubricado de cerámicos nanoestructurados de SiC y nanocompuestos de SiC/CNTs fabricados por SPS asistida por fase líquida, indicar que:

1. La adición de CNTs afecta cualitativa y cuantitativamente al desgaste. Así pues, mientras que la curva de desgaste del cerámico sin CNTs está constituida por la combinación de dos tramos lineales de desgaste, el primero de ellos con una velocidad de desgaste claramente menor que el segundo, la curva del cerámico con CNTs está formada por único tramo lineal.
  2. Los nanocompuestos de SiC/CNTs tienen una velocidad de desgaste menor que la de los cerámicos nanoestructurados de SiC, y salvo para distancias de deslizamiento cortas también un daño de desgaste menor, y además no entran en régimen de desgaste severo bajo las condiciones de ensayo empleadas. Así pues, la incorporación de CNTs es beneficiosa para la resistencia al desgaste de estos materiales.
  3. El desgaste por deslizamiento lubricado de los cerámicos nanoestructurados de SiC y de los nanocompuestos de SiC/CNTs es, en las condiciones tribológicas usadas, suave según la catalogación ingenieril, y ocurre principalmente por microabrasión.
  4. La mejora de la resistencia al desgaste con la adición de los CNTs se atribuye a una combinación de varios factores. Uno es la lubricación impuesta por los CNTs que reduce el coeficiente de fricción, y por lo tanto la severidad de las condiciones de contacto deslizante. Otro es el refuerzo de la microestructura que dificulta el arranque de los nanogranos de SiC, lo que aumenta la resistencia al desgaste de manera directa y también indirectamente al reducir la cantidad de abrasivo residual de SiC bajo el contacto. Finalmente, no se descarta que los CNTs también alivien y disipen parte del calor generado en el contacto con fricción aumentando así la resistencia al desgaste.
- Con respecto a los estudios de procesado coloidal acuoso y de densificación por SPS de nanopartículas de SiC y YAG con fases carbonáceas de CNTs, nanodiamante, grafeno y negro de humo, resaltar que:
    1. El tipo de fase carbonácea introducida afecta cualitativa o cuantitativamente a las curvas de flujo de la suspensión cerámica resultante. En particular, al sonicarlas apropiadamente las suspensiones con CNTs o negro de humo

llegan a exhibir un comportamiento pseudoplástico con muy poca tixotropía, que indica que estas dos fases se interponen como barreras físicas entre los nanoaglomerados de SiC y YAG. Por el contrario, las suspensiones con grafeno o con nanodiamante no llegan a pasar del comportamiento dilatante al pseudoplástico, aunque sí que se observa en general una disminución de la reopexia al aumentar el tiempo de sonicación que está no obstante acompañado de un incremento de la viscosidad.

2. Liofilizando las suspensiones optimizadas en términos reológicos, en el sentido de que no exhiben prácticamente reopexia o tixotropía, se puede obtener mezclas de polvos con una distribución homogénea de CNTs, nanodiamante, grafeno o negro de humo entre las nanopartículas de SiC y YAG.
3. Es posible fabricar nanocompuestos cerámicos de SiC con una buena dispersión de CNTs, nano-grafito, grafeno o negro de humo mediante SPS asistida por fase líquida de YAG. No existen diferencias muy relevantes en la microestructura en términos de los tamaños medios de los nanogranos de SiC, aunque el segundo de ellos es algo menos denso que el resto que sí que densificaron completamente.
4. Las cuatro fases carbonosas constituyen un obstáculo a la difusión durante SPS asistido por fase líquida, pero algo más en el caso del nanodiamante. De este modo, bajo las mismas condiciones de SPS los nanocompuestos de SiC con fase carbonosa tienen un tamaño de nanograno menor que el del cerámico nanoestructurado de SiC.
5. Todos los nanocompuestos fabricados presentan, para esas condiciones de procesado, valores de dureza y tenacidad parecidas entre sí. Además, son todos en mayor o menor medida más blandos y tenaces que el correspondiente cerámico nanoestructurado porque el SiC es más duro que la fase carbonosa y se generan interfases más débiles, y en algunos casos se refuerza la microestructura. Así pues, estos nanocompuestos tienen en principio potencial como posibles tribocerámicos avanzados.

- En lo que se refiere al estudio de flash sintering sobre compactos de SiC más YAG preparados mediante procesamiento coloidal acuoso, indicar que:
  1. Los cerámicos masivos obtenidos mediante flash sintering son, para las condiciones de fabricación usadas de temperatura de horno de 900 °C y corriente de 13 A, porosos en mayor o menor medida, y presentan un gradiente de porosidad decreciente desde el extremo hasta el centro del compacto. Esto se atribuye a que la temperatura alcanzada durante la sinterización flash disminuye desde el centro hasta el exterior del compacto.
  2. Los aditivos de YAG funden durante la sinterización flash, por lo que las temperaturas alcanzadas son suficientemente altas a pesar de que la temperatura del horno es tan baja como tan sólo de 900 °C. En esta sinterización con fase líquida de tiempo muy corto la densificación está prácticamente limitada a los mecanismos de formación del líquido y reajuste de las partículas sólidas.
  3. La sinterización flash se consigue y mantiene más fácilmente, y es más efectiva también, en el compacto preparado a partir de polvos nanométricos en lugar de submicrométricos, lo que refleja que en el primero existe una mejor y mayor conectividad eléctrica que se atribuye a la combinación de carbón libre superficial, mayor superficie específica y mejor empaquetamiento en verde.
  4. Conforme aumenta el contenido de nano-YAG en la mezcla de nano-polvos resulta más fácil producir la sinterización flash, aunque una vez conseguida el contenido de nano-YAG ya no condiciona más su mantenimiento. Esto se atribuye al hecho de que el YAG es un compuesto con una buena conductividad iónica. Además, un 5% en peso de YAG no es suficiente para alcanzar un nivel de densificación aceptable presumiblemente porque se formaría una “microestructura de líquido desconectado”. Con contenidos de YAG más altos del 10% y 20% en peso ya se formaría una “microestructura de líquido conectado”, y la densificación del compacto es más apropiada.
  5. La sinterización flash del SiC submicrométrico se consigue y mantiene algo más fácilmente, y la densificación es también algo mejor, cuando a las

partículas de SiC se le heterocoagulan nano-partículas de YAG en lugar de dispersar ambas fases, lo que se atribuye al contacto más íntimo conseguido entre ambos tipos de partículas. En cualquier caso, sea cual sea el procedimiento de procesado coloidal escogido, la sinterización flash del SiC submicrométrico es más sencilla y la densificación mejora si como aditivo se usa YAG nanométrico en vez de YAG submicrométrico, lo que se atribuye a la combinación de una mejor densidad en verde, una distribución más uniforme del YAG y a la existencia de una mayor superficie con alta conductividad iónica.

## Conclusions

In this Doctoral Thesis we have been a number of studies but distinct turn interrelated clearly aimed at the overall goal of advancing the development of new and improved advanced ceramics based on SiC for possible use in tribological applications. Below are the most important conclusions to be drawn from each of the studies are presented.

- We have investigated the aqueous colloidal processing of SiC with  $Y_3Al_5O_{12}$  liquid-phase sintering additives as a function of the conditions of suspension preparation and sintering additive system ( $3Y_2O_3+5Al_2O_3$  or YAG). The results allow the following conclusions to be drawn:
  1. By judicious selection of the conditions of suspension preparation (i.e., pH (>5.5), dispersant content (1.5 wt.% PKV and PAA in excess of 0.1 wt.%), solid loading (40 vol.%), and sonication (at least 1 min) conditions) it is possible to obtain well-dispersed, single-phase, and multi-component concentrated suspensions of SiC.
  2. Under otherwise identical preparation conditions, the multicomponent suspension of SiC with its oxide sintering additives has a better rheological behaviour than the single phase suspension of SiC alone, in general with viscosity and thixotropy 2 or more times lower. This is attributable to the oxides providing a steric contribution to the suspension stability.
  3. For a given oxide sintering-additive system, the multicomponent suspensions of SiC have very similar rheological behaviours if sonicated sufficiently, with viscosity and thixotropy in the ranges 25–35 mPa s and 400–1200 Pa/s, respectively.
  4. The multi-component suspensions prepared directly with YAG have a better rheological behaviour than those prepared with the combination of  $Y_2O_3$  plus  $Al_2O_3$ , exhibiting in general a lower viscosity. The poorer rheology of the multi-component suspensions of SiC prepared with  $3Y_2O_3+5Al_2O_3$  is

associated with the worse dispersion state of the  $Y_2O_3$  powder particles and their lower electrostatic repulsion. In addition, the slip casting of the suspensions of SiC plus YAG also leads to compacts with greater green-body density.

5. The particulate YAG additive is as effective as the particulate  $3Y_2O_3+5Al_2O_3$  additives in densifying SiC, with the formation and redistribution of a liquid phase and the subsequent grain growth by solution-precipitation. Also, YAG and  $3Y_2O_3+5Al_2O_3$  sintering additives yield SiC ceramics with the same microstructure and room-temperature mechanical properties.
  6. YAG additives are more functional than the conventional  $3Y_2O_3+5Al_2O_3$  additives for the wet shaping of SiC components with complex geometries because the corresponding suspensions are prepared more easily, have better fluidity, and might also facilitate the sintering.
- We have investigated the environmentally friendly preparation of suspensions and powder mixtures of SiC+ $Y_3Al_5O_{12}$ +nano-diamond by aqueous colloidal processing, which is a limiting step, but not the only one, for the future liquid-phase sintering of novel SiC–nano-diamond composites. Based on the results, the following conclusions can be drawn:
    1. It is possible to obtain well-dispersed colloidal concentrated suspensions of submicrometric SiC and  $Y_3Al_5O_{12}$  particles plus diamond nanoparticles in water by appropriate control of the preparation conditions (i.e.,  $pH \geq 8$ ; deflocculant contents of 4 wt% of PAA for nano-diamond plus 0.1 wt% PAA for  $Y_3Al_5O_{12}$  and 1.5 wt% PKV for SiC; and 3 min of sonication time).
    2. Nano-diamond markedly increases the viscosity of the SiC+ $Y_3Al_5O_{12}$  suspensions, and also their thixotropy. Both without and with nano-diamond, the suspension viscosity first decreases and then increases with increasing sonication time, as is also the case for the thixotropy of the suspensions with nano-diamond.
    3. Freeze-drying of the SiC+ $Y_3Al_5O_{12}$ +nano-diamond suspensions results in homogeneous powder mixtures with a uniform distribution of diamond



nanoclusters and nanodepósitos between or onto the submicrometric SiC and  $Y_3Al_5O_{12}$  particles.

4. Increasing the pH of the suspensions promotes the formation of smaller diamond nanoclusters, although some diamond agglomeration has always to be expected if the nano-diamond powder is synthesized by explosive detonation.
- We have introduced graphite nanodispersoids into the microstructure of a fine-grained LPS SiC ceramic fabricated by SPS, and investigated their effect on the lubricated sliding-wear behaviour. Based on the results and analyses, the following conclusions can be drawn:
    1. Upon prolonged sliding contact, LPS SiC ceramics containing graphite nanodispersoids exhibit the same two-stage sliding-wear behaviour as other polycrystalline ceramics, namely: an initial mild, deformation-controlled wear regime, followed by a transition to a subsequent severe, fracture-controlled wear regime.
    2. The addition of graphite nano-dispersoids is detrimental to the mild-wear resistance of LPS SiC by increasing its wear rate and decreasing the transition time to severe wear. This is because the introduction of softer graphite particles leads to a decrease in hardness, and their preferential location at grain boundaries/faces worsens the cohesion of the SiC grains.
    3. The addition of graphite nano-dispersoids is beneficial to the severe-wear resistance of LPS SiC by effectively decreasing its wear rate, and is ultimately expected to decrease the extent of the wear damage for very prolonged sliding times. This is because the graphite nano-dispersoids lead to an increase in the fracture toughness, and also because graphite third bodies provide some external lubrication after grain pull-out.
    4. In practical terms, graphite nano-dispersoids offers no additional benefits over other self-lubricating phases with flaky morphology, such as the typical BN particles and most likely graphite particles too.
  - With regard to the studies of aqueous colloidal processing SiC nanoparticles plus YAG both without and with CNTs, we should note that:

1. Ceramic slurries without CNTs exhibit pseudoplastic behaviour up to a certain critical shear rate which depends on how quickly the shear rate is increased, and which coagulates even though the nanoparticles have an equiaxed shape. A shift to a thickening rheological behaviour then takes place.
2. The critical shear rate at which the coagulation occurs, which marks the beginning of a new colloidal region due to the formation of a connected structure, increases as the rheopexy decreases in line with the improvement of the initial state of dispersion achieved using the application of ultrasound.
3. Once coagulated, the ceramic slurry does not recover its initial state of dispersion when application of shear rate ceases because the connected structure that formed does not disappear entirely. A consequence of this is that the resheared suspension recoagulates more severely at a shear rate that is lower than the corresponding fresh suspension shear.
4. The addition of the ceramic slurry CNTs reduces or even prevents coagulation because CNTs act efficiently as physical barriers against aggregation of ceramic nanoparticles. Therefore, if sonication is appropriate, then the suspension with CNTs exhibits pseudoplastic behaviour, with a viscosity and hysteresis loop (particularly thixotropy) that is much lower than the same slurry without CNTs.
5. Regardless of their morphological characteristics or surface functionalization, once they have dispersed properly CNTs prevent clotting of ceramic nanoparticle suspensions.
6. In practical terms of the preparation of suspensions it is not very suitable to choose non-functionalized CNTs and disperse them with the aid of deflocculants; it is more convenient to opt for the use of CNTs that have a covalent chemical surface functionalization. Moreover, all of these lead to suspensions with rheological properties that are actually very similar, which is a very desirable attribute in the ceramics industry, although the finest CNTs are the most recommended.

7. Contrary to what one would expect a priori, the rheological behaviour of the suspension with CNTs is generally much more functional than that of the suspension without CNTs in terms of the wet shaping of ceramic components. In fact, special care should be taken when handling and working with suspensions of nano-ceramic particles.
- With regard to SPS studies on mixtures of SiC plus YAG nanopowders both without and with CNTs, we should mention that:
    1. It is possible to manufacture nanostructured SiC ceramics and dense SiC/CNT nanocomposites using SPS assisted by liquid phase of YAG. Thus, if SPS conditions are controlled, particularly temperature, the nanometric size of nano-SiC starting powders can be retained and degradation of CNTs prevented.
    2. The degree of densification increases as the temperature of SPS rises because diffusion is a thermally activated process, and at 1700 °C dense materials considered dense are obtained both without and with CNTs. The grain size increases in both cases with increasing SPS temperature. CNTs however, somewhat inhibit the growth of nano-SiC grains, which is attributable to the fact that CNTs located at the grain boundaries hinder the classic stages of solution, dissemination and reprecipitation occurring during sintering of liquid-phase materials.
    3. The hardness of the nanostructured SiC and SiC / CNT nanocomposite ceramics increases with increasing SPS temperature until reaching 1700 ° C, the temperature above which it stabilizes in the former, whilst in the latter it starts to decrease gradually. These trends are due to the corresponding degrees of densification achieved, and the degradation of CNTs above 1700 °C.
    4. In both sets of materials fracture toughness varies relatively little within the temperature range studied. More noticeably, for the same conditions of SPS, SiC nanocomposites with CNTs have higher tenacity than SiC nanostructured ceramics, and this can be attributed to CNTs acting as "ligaments" between nano-grains whilst at the same time they impede crack propagation.

5. As SPS temperature increases up to 1700 ° C SPS, the crystallinity of the CNTs gradually increases, and above this temperature the CNTs begin to degrade. Therefore, considering the combination of the degrees of densification, nanograin sizes, the values of hardness and toughness, and the crystallinity of the CNTs, it is proposed that 1700 ° C is the optimum SPS temperature for producing both nanostructured SiC ceramics and SiC/CNT nanocomposites.
  6. The morphological and surface functionalization characteristics of CNTs do not determine the density of the resulting material if phase dispersion is carried out appropriately. The average sizes of SiC nanograins and values of hardness and toughness of nanocompounds are also very similar to each other regardless of the type of CNTs used. However, the ceramic with the finest CNTs is the one that exhibits the best balance of mechanical properties and has the most refined microstructure.
- With regard to the comparative study of lubricated sliding wear of nanostructured SiC ceramics and SiC/CNT nanocomposites manufactured by SPS assisted by liquid phase, we should indicate that:
    1. The addition of CNTs affects wear qualitatively and quantitatively. Thus, whilst the wear curve of the ceramic without CNTs is formed by combining two linear sections of wear, the first with a wear speed that is clearly lower than the second, the curve of the ceramic with CNTs is formed by single linear section.
    2. The SiC/CNT nanocomposites have a lower wear rate than the SiC nanostructured ceramics, and except for short-distance sliding they also have lower wear damage, and in addition do not enter a severe wear regime under the test conditions employed. Thus, the incorporation of CNTs is beneficial to the wear resistance of these materials.
    3. The lubricated sliding wear of nanostructured SiC ceramics and SiC / CNT nanocomposites is, in the tribological conditions used, soft according to engineering cataloguing, and occurs mainly by microabrasion.

4. The improvement of wear resistance with the addition of the CNTs is attributed to a combination of several factors. One is the lubrication imposed by the CNTs which reduces the friction coefficient, and therefore the severity of conditions of sliding contact. Another is the strengthening of the microstructure which makes starting SiC nanograins hard, which in turn increases wear resistance directly and also indirectly by reducing the amount of residual SiC abrasive under contact. Finally, it is possible that the CNTs also alleviate and dissipate some of the heat generated in the contact with friction, thus increasing wear resistance.
- With regard to the studies of aqueous colloidal processing and densification by SPS of nanoparticles with SiC and carbonaceous phases YAG with CNTs, nanodiamond, graphene and carbon black, we should point out that:
    1. The type of carbonaceous phase introduced qualitatively or quantitatively affects the flow curves of the resulting ceramic slurry. In particular, when the suspensions with CNTs or carbon black are appropriately sonicated, they come to exhibit pseudoplastic behaviour with very little thixotropy, indicating that these two phases stand as physical barriers between SiC and YAG nanoagglomerates. Conversely, suspensions with graphene or nanodiamond fail to pass from dilatant to pseudoplastic behaviour, although a decrease in rheopexy is generally observed when sonication time is increased, accompanied, however, by an increase in viscosity.
    2. By freeze-drying suspensions optimized in rheological terms, in the sense that they do not exhibit practically any rheopexy or thixotropy, one can obtain powder mixtures with a homogeneous distribution of CNTs, nanodiamond, graphene or carbon black between the SiC and YAG nanoparticles.
    3. It is possible to manufacture ceramic SiC nanocomposites with good dispersion of CNTs, nanographite, graphene or carbon black by SPS assisted by YAG liquid-phase. There are no very significant differences in the microstructure in terms of the average sizes of the nano-SiC grains, although the second one is slightly less dense than the rest which did fully densify.

4. All four carbonaceous phases constitute an obstacle to diffusion during SPS assisted by liquid phase, but somewhat more so in the case of nano-diamond. Thus, under the same conditions of SPS, SiC nanocomposites with carbonaceous phase have a lower nano-grain size than that of SiC nanostructured ceramic.
  5. All the nano-compounds manufactured have, for these processing conditions, hardness and toughness values that are similar to each other. Furthermore, all of them are more or less soft and more tenacious than the corresponding nanostructured ceramic because the SiC is harder than the carbonaceous phase and weaker interfaces are generated, and in some cases the microstructure is reinforced. Thus, these nano-compounds have potential in principle as possible advanced triboceramics.
- With regard to the study of flash sintering on SiC plus YAG compacts prepared by aqueous colloidal processing, we should indicate that:
    1. The massive ceramics obtained by flash sintering, for the fabrication conditions used with oven temperature of 900 °C and 13 A current, are porous to a greater or lesser extent, and have a gradient of decreasing porosity from the end to the centre of the compact. This is attributed to the fact that the temperature reached during the flash sintering decreases from the centre to the exterior of the compact.
    2. YAG additives melt during flash sintering, so the temperatures reached are high enough even though the furnace temperature is as low as just 900 ° C. In this sintering with a very short liquid phase time, densification is practically limited to the mechanisms of formation of the liquid and readjustment of the solid particles.
    3. Flash sintering is achieved and maintained more easily, and is also effective in compact prepared from nanoscale instead of submicron powders, which reflects that, in the first, there is more and better electrical connectivity which is attributed to the combination of surface free carbon, larger specific surface area and better green packing.

4. As the nano-YAG content of the nanopowder mixture increases, it becomes easier to produce flash sintering, although once the nano-YAG content is obtained it no longer conditions its maintenance. This is attributed to the fact that the YAG is a compound with good ionic conductivity. Furthermore, a 5% weight of YAG is not sufficient to achieve an acceptable level of densification, presumably because a "disconnected liquid microstructure" would form. With YAG with contents higher than 10% and 20% in weight, a "connected liquid microstructure" would form, and the densification of the compact is more appropriate.
5. The flash sintering of the submicrometer SiC is achieved and maintained more easily, and densification is also better, when the SiC particles have YAG nanoparticles heterocoagulated to them instead of dispersing the two phases, which is attributed to the more intimate contact I achieved between the two types of particles. In any case, whatever the colloidal processing procedure chosen, the flash sintering of SiC submicron particles is simpler and densification improves if nanometer YAG is used as an additive instead of submicron YAG, which is attributable to the combination of better green density, a more uniform distribution of YAG and the existence of a larger area with high ionic conductivity.