

Trabajo Final de Maestría

**INFLUENCIA DEL PROCESAMIENTO EN EL COMPORTAMIENTO DE
MATERIALES DE ULTRA ALTA TEMPERATURA (UHTC'S) BASADOS EN
DIBORURO DE CIRCONIO (ZrB₂).**

German Camilo Quiñonez Buitrago

Tutor: Profesor Gilmer Nicolás Hernández. PhD en Química

Universidad Nacional de Colombia

Sede Bogotá. 2017

Maestría en Ciencias-Química. Modalidad Profundización

**INFLUENCIA DEL PROCESAMIENTO EN EL COMPORTAMIENTO DE MATERIALES
DE ULTRA ALTA TEMPERATURA (UHTC'S) BASADOS EN DIBORURO DE
CIRCONIO (ZrB₂).**

German Camilo Quiñonez Buitrago

Maestría en profundización en Ciencias-Química

Director: Gilmer Nicolás Hernandez

Departamento de Química, Facultad de Ciencias

Palabras clave: Diboruro de Circonio; Prensado en caliente; Gel Casting; UHTC

Resumen

El estudio de nuevos materiales, que sean livianos y tengan estabilidad y resistencia química y mecánica a ultra altas temperaturas se ha incrementado generando compuestos que son fundamentales en el desarrollo de componentes modernos de aplicación aeroespacial. Por ello se realiza una comparación entre diferentes métodos de procesamiento para materiales cerámicos basados en ZrB₂-SiC, y con ello hacer un estimativo de cuál es una buena ruta para obtener materiales de desempeño satisfactorio en su utilidad como UHTC's.

INFLUENCE OF THE PROCESSING ON THE BEHAVIOR OF ULTRA HIGH TEMPERATURE CERAMICS (UHTC'S) BASED ON ZIRCONIUM DIBORURE (ZrB₂).

German Camilo Quiñonez Buitrago

Master's degree in Science-Chemistry

Director: Gilmer Nicolás Hernandez

Department of Chemistry, Faculty of Sciences

Keywords: Zirconium diboride; Hot pressing; Gel Casting; UHTC

Abstract

The study of new materials that are lightweight and have stability and chemical and mechanical resistance at ultra high temperatures has increased generating compounds that are fundamental in the development of modern components of aerospace application. Therefore, a comparison between different processing methods for ceramic materials based on ZrB₂-SiC is made, and with this, an estimate of what is a good route to obtain materials with satisfactory performance in their usefulness as UHTC's.

Contenido	
Tabla de ilustraciones	5
INTRODUCCIÓN.....	7
OBJETIVOS	10
Objetivo general	10
Objetivos específicos	10
HIPÓTESIS	11
METODOLOGÍA.....	12
MARCO TEÓRICO	13
Suspensiones cerámicas.....	14
Fuerzas electrostáticas	17
Fuerzas estéricas.....	19
Fuerzas Estructurales.	20
Técnicas de densificación.	21
Sinterización por prensado.....	22
Materiales Cerámicos de Ultra-Alta Temperatura (UHTC's por sus siglas en ingles)....	24
Métodos por gelificación.....	26
Prensado en Caliente.....	28
RESULTADOS	32
Diboruro de circonio	32
ZrB ₂ Sinterizado por HIP	35
ZrB ₂ Sinterizado por Moldeo en gel (gel-casting).....	54
CONCLUSIONES.....	62
BIBLIOGRAFÍA.....	63

Tabla de ilustraciones

FIGURA 1. ILUSTRACIÓN DE LA CONTRIBUCIÓN DE LA ENERGÍA POTENCIAL DE CADA UNO DE LAS ENERGÍAS QUE CONTRIBUYEN A LA ENERGÍA TOTAL	16
FIGURA 2. FORMACIÓN DE SUSPENSIONES DISPERSAS, DÉBILMENTE FLOCULADAS Y FUERTEMENTE FLOCULADAS.	18
FIGURA 3. MAPA DE ESTABILIDAD DE UNA SOLUCIÓN CONCENTRADA ACUOSA DE ALÚMINA EN FUNCIÓN DE LA VARIACIÓN DE PH Y LA CONCENTRACIÓN DE ELECTROLITO.	19
FIGURA 4. ILUSTRACIONES DE INTERACCIÓN ESTÉRICA. A) HOMOPOLÍMERO. B) COPOLÍMERO EN BLOQUE. C) COPOLÍMERO TIPO PEINE. D) DISPERSANTES FUNCIONALIZADOS DE CADENA CORTA.	20
FIGURA 5. DESCRIPCIÓN DE LA COMPETENCIA ENTRE EL ENDURECIMIENTO Y LA DENSIFICACIÓN DURANTE EL PROCESO DE SINTERIZACIÓN	22
FIGURA 6. MICROESTRUCTURA PRODUCIDA POR LPS CON PRESIÓN, DE NITRURO DE SILICIO CON ÓXIDO DE MAGNESIO COMO ADITIVO. UNA FASE VÍTREA CONTINUA DE ~0.8NM DE ESPESOR SEPARA LOS DOS GRANOS CRISTALINOS.	23
FIGURA 7. ESTRUCTURA DE ZRB ₂ , MOSTRANDO LA SIMETRÍA P6/MMM	33
FIGURA 8. IMÁGENES TEM CON LAS MUESTRAS DE SINTERIZACIÓN A DIFERENTES TEMPERATURAS A) 1700°C, B) 1800°C, C) 2000°C	38
FIGURA 9. IMAGEN SEM PARA LAS MUESTRAS SINTERIZADAS A 1800°C Y 2000°C. A 1800°C (A) SE VE POROSIDAD CERRADA. LA IMAGEN DE LA MUESTRA SINTERIZADA A 2000°C (B) MUESTRA QUE LA DIFUSIÓN ATÓMICA ES EL MECANISMO DE SINTERIZACIÓN QUE PREVALECE A ESTA TEMPERATURA.	39
FIGURA 10. (A) DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LA MUESTRA SINTERIZADA A 2000°C. (B) PRUEBA DE ESCANEADO LINEAL DE LA MUESTRA DESDE EL CENTRO HASTA EL BORDE DE GRANO.	40
FIGURA 11. CAMBIO EN LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS PARA LAS REACCIONES 12 Y 13 EN FUNCIÓN A LA TEMPERATURA Y CON PRESIÓN DE CO.	41
FIGURA 12. SECCIÓN ISOTERMA A 1900°C DEL DIAGRAMA DE FASES TERNARIO DE ZR, C Y B.	42
FIGURA 13. (A) DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS DOS MUESTRAS ESTUDIADAS. (B) SEM PARA LAS MUESTRAS SINTERIZADAS CON POLVO DE ZR (A Y B), Y PARA LAS MUESTRAS SINTERIZADAS CON POLVO DE ÓXIDO DE CIRCONIO (C Y D)	43
FIGURA 14. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA Y DIFUSIVIDAD TÉRMICA PARA LOS MATERIALES COMPUESTOS QUE CONTIENEN CARBURO DE WOLFRAMIO (ZSW) Y PARA EL MATERIAL SIN REFORZAR (ZS)	47
FIGURA 15. IMAGEN HAADF IDENTIFICANDO LA PRESENCIA DE FASE VÍTREA EN LOS BORDES DE GRANO DEL MATERIAL COMPUESTO.	48
FIGURA 16. HISTORIAL DE LA TEMPERATURA SUPERFICIAL PARA LA ESPECIE ORIGINAL (ARRIBA) Y LA ESPECIE PRE-OXIDADA (ABAJO) LUEGO DE LA OXIDACIÓN CON O ATÓMICO.	48
FIGURA 17. IMÁGENES SEM DE LOS COMPOSITOS DESPUÉS DE LA PRUEBA DE OXIDACIÓN CON O ATÓMICO: MUESTRA ORIGINAL (DERECHA); MUESTRA PRE-OXIDADA (IZQUIERDA)	48

FIGURA 18. VARIACIONES EN LAS ENTALPÍAS DE REACCIÓN EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA PARA EL ZRB ₂ Y SIC EN DIFERENTES CONDICIONES OXIDANTES.	49
FIGURA 19. IMAGEN FESEM DEL MATERIAL COMPUESTO DE ZRB ₂ /TiB ₂ .	51
FIGURA 20. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA EL CERÁMICO SINTERIZADO DE ZRB ₂ -B ₄ C CON TRAZAS DE WC	53
FIGURA 21. ESTRUCTURA QUÍMICA DE PEI	55
FIGURA 22. POTENCIAL ZETA PARA ZRB ₂ (A) Y SIC (B) EN PRESENCIA Y AUSENCIA DE PEI	56
FIGURA 23. MICROESTRUCTURA DE LOS COMPOSITOS DE ZRB ₂ -SIC SINTERIZADOS A DISTINTAS TEMPERATURAS: (15 °C/MIN, 2 H): (A) 1500 °C; (B) 1600 °C; (C) 1700 °C; (D) 1800 °C; (E) 1900 °C; (F) 2000 °C	59
FIGURA 24. MICROESTRUCTURA DE LA FRACTURA Y SUPERFICIES PULIDAS DEL MATERIAL COMPUESTO ZRB ₂ -SIC SINTERIZADO A DIFERENTES VELOCIDADES DE CALENTAMIENTO (2000 °C, 2 H): (A, B) 5 °C / MIN; (C, D) 15 °C / MIN	59
FIGURA 25. DENSIDAD RELATIVA (A) Y LAS PROPIEDADES MECÁNICAS (B) DE ZRB ₂ -SIC SINTERIZADOS A 2000°C CON DIFERENTES TIEMPOS DE REMOJO.	60
FIGURA 26. IMÁGENES SEM DEL MATERIAL EN VERDES Y SINTERIZADOS: (A) SUPERFICIE DE FRACTURA DEL CUERPO VERDE; (B) Y C) SUPERFICIES PULIDAS Y DE FRACTURA DEL MATERIAL SINTERIZADO; (D) EDS PARA (C).	61

INTRODUCCIÓN

La humanidad ha utilizado la cerámica desde hace miles de años. Los hallazgos más antiguos de objetos de cerámica se remontan a más de 20 000 años con una producción a gran escala de vasijas y recipientes de almacenamiento a partir de 6000 a.C. en China (Terpstra 1995). Todas las cerámicas antiguas se basaban en arcilla, pero las propiedades varían mucho dependiendo de la composición y la temperatura de sinterizado. Las cerámicas tradicionales siguen siendo la base para los utensilios para el comedor, artículos para el hogar y obras de arte, pero es la aparición de nuevas formas de materiales cerámicos, y no de la arcilla o el barro precisamente lo que ha despertado el interés de los ingenieros y científicos en este tipo de material. Durante los últimos 50 años, se ha visto un enorme desarrollo de cerámicas avanzadas para aplicaciones funcionales, biomédicas y estructurales. La cerámica estructural posee propiedades únicas, tales como materiales de alta resistencia de temperatura ambiente a temperaturas muy elevadas (hasta 1.500 ° C), buen desgaste a la erosión y a la degradación por corrosión en la mayoría de ambientes. La cerámica funcional se caracteriza por tener propiedades eléctricas, dieléctricas, magnéticas y ópticas específicas. Los cerámicos avanzados actualmente se están utilizando en un gran número de aplicaciones tales como herramientas de corte, piezas para motores de combustión, implantes corporales, sensores y condensadores, con nuevas aplicaciones en continua evolución.

Las propiedades de los materiales se dividen en dos grupos: unas que son propias del material, como la conductividad, o las características magnéticas, y otras que no son intrínsecas, las cuales dependen de las microestructuras. La labor de los investigadores en cerámica es estudiar las relaciones entre el procesamiento, la estructura y las propiedades de los materiales. (Sullivan E. 2015)

El estudio de nuevos materiales, que sean livianos y tengan estabilidad química y alta resistencia mecánica a altas temperaturas con lo que puedan funcionar como excelentes aislantes térmicos, se ha incrementado generando compuestos que son fundamentales en el desarrollo de componentes modernos de aplicación civil, militar y aeroespacial. De estos últimos, los vehículos hipersónicos han sido los de mayor estudio, dado que son sistemas que requieren protección térmica para operar en el régimen de ultra alta temperatura (que comienza en los 1600°C) y en un ambiente altamente oxidante. Los materiales que se estudian para este fin se llaman materiales de ultra alta temperatura (UHTM's). Los

cerámicos de ultra alta temperatura (UHTC's) constituyen una subclase especial en la familia de los UHTM's. La mayoría de estos cerámicos incluyen compuestos no oxídicos como ZrB_2 , HfB_2 , TaC, ZrC, HfC, y HfN, así como compositos basados en estos, que tienen una temperatura de fusión por encima de los 3000°C (Ghosh et al. 2013). El diboruro de circonio (ZrB_2) es uno de los compuestos que se utilizan grandemente en la preparación de materiales altamente refractarios, con aplicación como UHTC's, debido a su alto punto de fusión (3040°C), estabilidad de estado sólido, y buenas propiedades termoquímicas y termo mecánicas. Al combinarse con un material de alta dureza, como el SiC, estos compositos generan una muy alta refractariedad y alta resistencia a la oxidación (D. Ni et al. 2009). A pesar de ello, su baja tenacidad a la fractura ha impedido que este material sea utilizado en aplicaciones industriales, pues su ruptura por fragilidad puede llevar a fallas catastróficas inesperadas (F. Yang et al. 2009).

“Las propiedades de un material cerámico están íntimamente relacionadas con el procesamiento seguido para su obtención, dado que éste determina en gran medida su microestructura.” (Callejas 2004). Es por ello que se realizan investigaciones en procesamiento, para mejorar las condiciones de la microestructura de los distintos materiales y ver el comportamiento de sus propiedades. Cuando se define cuáles son las propiedades a estudiar, se puede restringir el conjunto de materiales de partida, para generar cierto tipo exclusivo de compuestos.

Los estudios de la influencia del procesamiento en las propiedades y la microestructura son variados y dependen de cada material que se desee estudiar. Solo en el último año se han publicado cerca de 1000 artículos donde se evalúa la relación microestructura - propiedades - procesamiento en la revista *Ceramics International*. Sin embargo, cuando se trata de los UHTC, estos estudios apenas han venido tomando fuerza durante la última década, por lo que se han publicado pocos artículos donde se realice un estudio sobre la influencia del procesamiento en las propiedades y la microestructura. La mayoría de trabajos se refieren a las características que se obtienen con un único procesamiento, pero casi ninguno hace una comparación entre diferentes métodos de procesamiento con los que se puedan obtener piezas semejantes para evaluar sus ventajas y desventajas entre uno y otro. Algunos investigadores han tratado de hacer esfuerzos por estudiar procesamientos únicos por separado, permitiendo obtener muy buena información para evaluar los materiales. Estudios como el de Callejas en 2014 donde se hace una comparativa entre tres tipos de procesamiento, realizando una comparativa con una caracterización fisicoquímica y una

evaluación de unas propiedades específicas ha sido escasamente reportado para los UHTC. (Johnson S. 2009, 2015)

En el presente trabajo lo que se pretende es realizar una revisión bibliográfica actualizada que permita realizar una comparativa entre dos distintos procesos para el conformado de piezas de materiales de UHTC como son Prensado en Caliente y Colaje por gelificación, integrando las variaciones que se han hecho en estos tres métodos, respondiendo a las preguntas generadas por Ghosh, (con resultados más actualizados y teniendo en cuenta la evaluación de las propiedades de resistencia oxidativa del material) para poder hacer una comparativa entre los tres métodos.

“1. ¿Cuál es el fundamento de la selección de materiales y composiciones adecuadas para las aplicaciones de ultra alta temperaturas? Un aspecto importante de la selección del material apropiado para una aplicación puede ser la identificación de las propiedades clave que se necesitan para cumplir con las especificaciones de funcionamiento deseadas.

2. ¿Cómo afecta la composición y estructura de las propiedades clave de UHTCs? ¿Cómo se controlan a través de dichas propiedades (tamaño de grano, aditivos, segundas fases, etc.) de procesamiento y refinamiento microestructura? Las condiciones de procesamiento deben ser identificadas para optimizar la microestructura.

3. ¿Cuáles son las propiedades intrínsecas de UHTCs? Se necesita información sobre los parámetros de red, la energía de la red cristalina, coeficientes de dilatación térmica, capacidades caloríficas, y las constantes elásticas de compuestos tales como ZrB_2 y HfB_2 .

4. ¿Cómo interactúan los UHTCs con otros materiales cuando se opera en ambientes extremos reactivos?

5. SiC se utiliza para mejorar las propiedades de la cerámica basada en ZrB_2 , pero ¿qué otros aditivos se pueden introducir en los sistemas UHTC para mejorar el esfuerzo de flexión, la resistencia a la fractura, y la estabilidad química de UHTM's? La investigación adicional de esta cuestión ampliará el espectro disponible de UHTM's.

6. ¿Cuáles son los micro-mecanismos de deformación y fractura en UHTCs, tanto a temperatura ambiente ya temperaturas elevadas? ¿Cómo cambian esas características de fallo con la introducción de fases secundarias? Los compuestos deben ser examinados por las posibles transformaciones de fase y / o transiciones de dúctil a frágil que pueden afectar el rendimiento de estos materiales a temperaturas elevadas.” (Ghosh et al. 2013)

OBJETIVOS

Objetivo general

Realizar una revisión bibliográfica actualizada sobre la influencia del procesamiento de materiales cerámicos tipo diboruro en su comportamiento como UHTC, especialmente en vehículos hipersónicos, identificando las tendencias futuras con respecto al desarrollo de nuevos materiales.

Objetivos específicos

Diferenciar entre tres técnicas de procesamiento para UHTC's (Prensado en Caliente, y Gelcasting) para conocer cuál de las tres técnicas provee las mejores condiciones para el desarrollo de materiales más resistentes y complejos

Identificar las afecciones que se presentan entre diferentes métodos de procesamiento respecto a la microestructura y con ello evaluar el mejoramiento de las propiedades mecánicas, la resistencia al estrés térmico y su posible reutilización.

Identificar las propiedades intrínsecas de los materiales necesarios para obtener las características macroscópicas de interés en los vehículos hipersónicos, para distinguir cuáles son posibles materias primas o cuáles son los posibles aditivos a incluir para la sinterización del composito.

HIPÓTESIS

Los materiales que se utilizan regularmente como UHTC's tienen propiedades intrínsecas como los parámetros de red, energías de enlace, coeficientes de expansión térmica capacidades caloríficas y constantes elásticas que han sido estudiadas con intensidad para permitir una evolución muy de este tipo de materiales durante los últimos 15 años. Debido a la contracción lantánida, Hf y Zr son utilizados de manera muy similar, ya que su química es muy similar. Solamente las propiedades físicas de estos los van a diferenciar, y esto será importante especialmente para el desarrollo del método por Gelcasting, donde se utilizan solventes diversos y mayor cantidad de aditivos.

Aunque para los tres esfuerzos se han hecho varios estudios con el fin de evaluar la microestructura y obtener tamaños de grano que no superen los $10\mu\text{m}$, la mayor cantidad de información para el procesamiento de estos materiales cerámicos se ha realizado para el prensado en caliente, por lo que será en el que se encuentren los mayores mejoramientos y el proceso este aún más optimizado.

El proceso de Gelcasting, siendo muy nuevo y poco desarrollado para este tipo de materiales, es el más versátil y prometedor de los tres métodos por generar una disminución en costos, la sinterización de materiales con geometrías complejas y la variedad de aditivos que se le pueden incluir.

Debido a que cada método tiene sus ventajas respecto a los otros, una idea que involucre las ventajas de los tres métodos (o variaciones de ellos), basados en Gelcasting, con un análisis de aditivos donde se disminuya la oxidación activa (como la sustitución de SiC por TaSi_2 , o algún otro aditivo que aumente la resistencia del diboruro sin que se agote apreciablemente en el ambiente altamente oxidante) llevará a tener casi cualquier tipo de pieza, con características óptimas, bajos costos, geometrías diversas y reutilizables para la promoción de vehículos hipersónicos.

METODOLOGÍA

Definición del problema: Necesidad de desarrollo de UHTC's que son compuestos bases para la evolución de materiales modernos de aplicación civil, militar y aeroespacial, y cuyos estudios son limitados en Latinoamérica.

Búsqueda de la información: Se realizó una búsqueda utilizando los motores de búsqueda ScienceDirect, Scopus y Scielo sobre Química coloidal, cerámica, procesamiento cerámico HIP y Gel Casting, relación microestructura-propiedades-procesamiento-uso, UHTC's, ZrB_2

Organización de la Información: Se identificó del estado del arte de las técnicas más comunes y las nuevas técnicas de procesamiento aplicables para UHTC's, estudiando la microestructura, propiedades mecánicas, características de procesamiento

Análisis de Resultados: Se hizo una evaluación de las ventajas y desventajas de los diferentes métodos de procesamiento respecto a las propiedades del material, y verificar su influencia en el comportamiento del material como UHTC, indicando las tendencias futuras sobre el desarrollo de materiales mejorados

MARCO TEÓRICO

Los cerámicos son materiales frágiles a temperaturas moderadas, lo que significa que un material cerámico es propenso a un fallo catastrófico cuando se supera la tensión de fractura. La fuerza de un material cerámico puede ser descrita por la ecuación Griffith, como sigue

$$\sigma = YK_{IC}/\sqrt{C} \quad (1)$$

donde σ es la tensión de fractura, K_{IC} la tenacidad a la fractura, C el tamaño del defecto, e Y un factor que depende de la posición y la forma del defecto.

Esta relación sugiere que hay dos maneras de aumentar la resistencia de un material cerámico, es decir, mediante el aumento de la tenacidad a la fractura o disminuyendo el tamaño de defecto. Un defecto se puede considerar como una falta de homogeneidad en el material. Los defectos pueden ser grietas, inclusiones, aglomerado o poros. Si se aumenta la resistencia a la fractura, la resistencia del material se vuelve menos dependiente al tamaño de los defectos. Esto se puede lograr por la incorporación de una segunda fase de compuestos a los que se les llama *aditivos*. Con el fin de obtener el aumento óptimo en tenacidad a la fractura y para evitar la formación de nuevos defectos, la fase de refuerzo tiene que estar bien dispersa en la matriz.

Los actuales métodos de fabricación de cerámica en verde de estructuras complejas a nivel industrial incluyen secado por prensado con posterior mecanizado, moldeo en barbotina, moldeo de cinta, moldeo a presión y moldeo por inyección. Todos estos métodos de formación empiezan con una suspensión donde las partículas de cerámica (polvos, barbas, plaquetas, etc.) se mezclan con un líquido o un polímero fundido, un dispersante apropiado, y posiblemente otros aditivos (tales como aglutinantes, plastificantes, y agentes antiespumantes). Con la creciente conciencia sobre el efecto perjudicial de los diferentes tipos de heterogeneidades en las propiedades del material, el procesamiento coloidal se ha aplicado con éxito para mejorar la fiabilidad del producto.

El concepto de procesamiento coloidal consiste en la manipulación y el control de las fuerzas entre partículas en suspensiones de los polvos, a fin de eliminar las heterogeneidades y para optimizar las propiedades de suspensión. Por ejemplo, las fuerzas de repulsión entre partículas se pueden utilizar para crear suspensiones coloidalmente estables donde los aglomerados débiles se descomponen y se facilita una buena mezcla de diferentes polvos. Aglomerados duros y grandes también se pueden eliminar por

sedimentación o filtración en fracciones de poco volumen. Suspensiones coloidales estables por lo general facilitan la buena mezcla de diferentes polvos. La floculación de una suspensión compuesta de este tipo puede ser utilizado como una forma de evitar la segregación de masas durante el almacenamiento y la manipulación.

Las fuerzas entre partículas desempeñan un papel fundamental en la determinación de la reología de las suspensiones. Por ejemplo, una suspensión altamente concentrada se puede transformar de un líquido fácilmente vertible a una pasta rígida cambiando las fuerzas entre partículas de repulsivas a atractivas.

Tal transformación también se relaciona con un cambio en la microestructura de la suspensión. En general, una suspensión coloidal estable tiene una microestructura homogénea, donde las partículas individuales se separan entre sí. Una suspensión floculada concentrada, por otro lado, se compone de grupos de partículas que tocan entre sí y, por lo tanto, crea una microestructura suspensión no homogénea. Esta diferencia en la microestructura y la reología de suspensión puede tener un gran impacto en el comportamiento durante el conformado y la sinterización. Por ejemplo, es de esperarse que una microestructura no homogénea influya en la velocidad de filtración en la filtración por presión y en el moldeo en barbotina. El flujo de líquido se ve facilitada por la existencia de canales más grandes entre los aglomerados.

Todas estas relaciones que se permiten con las suspensiones coloidales son las que han generado el interés por el mejoramiento de los materiales cerámicos a partir de este proceso. En este ensayo se pretende hacer una correlación completa entre todas las propiedades de los materiales cerámicos a partir de las suspensiones al mezclarse con distintos aditivos y trabajarse con diferentes métodos de procesamiento para los diversos usos a los que se puede aplicar un mismo cerámico.

Suspensiones cerámicas

La dispersión de un polvo en un disolvente implica tres etapas:

- Humectación de la superficie del polvo por el líquido, lo que resulta en la sustitución de las interfaces sólido / gas por interfaces sólido / líquido;
- Desaglomeración, es decir, la ruptura de los aglomerados "blandos" (o débiles) en partículas elementales o en agregados "duros" (o fuertes) de partículas elementales. La presión capilar simple del disolvente en los poros puede destruir ciertos aglomerados (enlaces débiles), pero la contribución de una energía mecánica adicional, obtenida por

medio de impactos con medios de molienda o una onda de choque, es generalmente necesaria;

- Estabilización del estado de dispersión con respecto a la sedimentación y la reaglomeración.

El dispersante o agente activador de superficie, puede tener un impacto importante en estas tres etapas. En el primero, se puede reducir la energía de interfase sólido / líquido mediante la mejora de la humectación. También hace que la etapa de molienda sea más eficaz. Por último, ayuda a obtener una suspensión estable al evitar la reaglomeración y la sedimentación.

A través de un control cuidadoso de las fuerzas entre partículas, las suspensiones coloidales se pueden preparar en los estados dispersos, débilmente flocladas, o muy flocladas, como se muestra esquemáticamente en la Fig. 2. En el estado disperso, partículas discretas que existen en la suspensión se repelen entre sí en una estrecha aproximación, siempre que la barrera repulsiva es mucho mayor a k_bT . En el estado débilmente floclado, las partículas se agregan en un mínimo secundario de poca profundidad (profundidad del pozo alrededor de 2-20 k_bT), formando racimos aislados (o flóculos) en suspensión en fracciones de volumen por debajo del punto de gelificación) o una red de partículas en mayores fracciones de volumen. En este caso, existe una distancia de equilibrio de separación entre las partículas de agregados. En contraste, las partículas se agregan en un mínimo primario profundo en el estado fuertemente floclado (o coagulado), formando ya sea una red de partículas unidas o racimos individuales en suspensión, dependiendo de su concentración. Estabilidad coloidal se rige por la energía potencial total interarticular, V_{total} , que se puede expresar como

$$V_{total} = V_{van\ der\ Waals} + V_{electrostáticas} + V_{esterico} + V_{estructural} \quad (2)$$

Fuerzas de van der Waals

Estas fuerzas de atracción son el resultado de interacciones dipolares a nivel molecular. En la escala de las partículas y en el caso de dos esferas de radio a , cuyos centros están distantes de D , la energía potencial de interacción se escribe como:

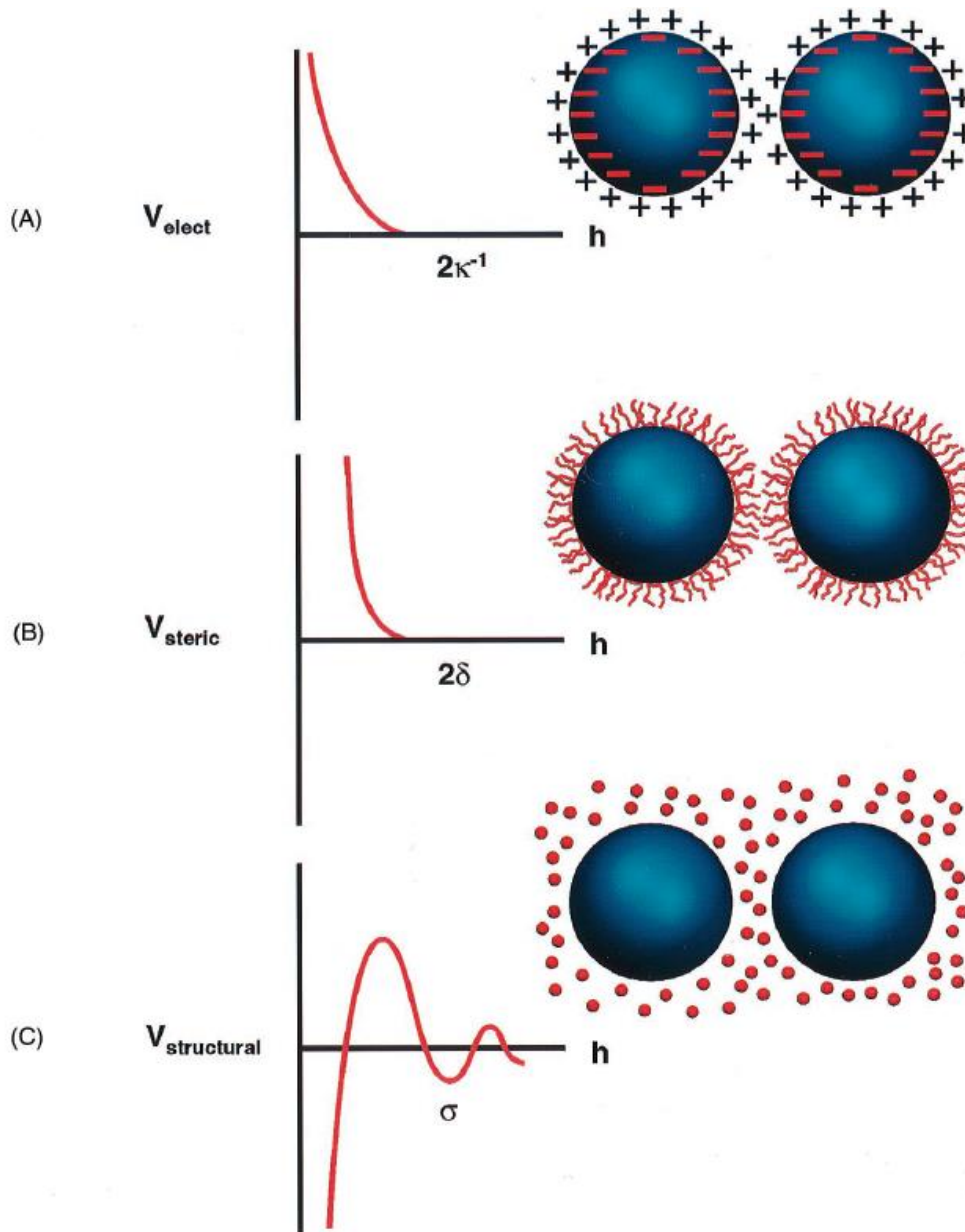


Figura 1. Ilustración de la contribución de la energía potencial de cada uno de las energías que contribuyen a la energía total

$$V_A = -\frac{A}{6} \left[\frac{2a^2}{D^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{D^2} + \text{Ln} \frac{D^2 - 4a^2}{D^2} \right] \quad (3)$$

donde A es la constante de Hamaker que depende de la naturaleza de las partículas y el disolvente. Para partículas dispersas en un líquido, la constante Hamaker está escrita de una forma aproximada como $A = (\sqrt{A_1} - \sqrt{a_2})^2$. El valor de A es de 3.7×10^{-20} J para el agua y generalmente de aproximadamente 3.5 a 8×10^{-20} J para óxidos.

Esta interacción puede ser de importancia variable dependiendo del sistema, con lo que la constante de Hamaker representa una manera convencional y conveniente de evaluar la magnitud de esta interacción. Por ser tan compleja en medición, la energía de van der Waals, entre las dos esferas se puede aproximar por la siguiente:

$$V_{vdW}(D) = -A^*a / 12D \quad (4)$$

siempre que D sea mucho menor que a. Como puede verse a partir de esta ecuación, hay una proporcionalidad directa entre la magnitud de la interacción de van der Waals y la constante de Hamaker. Esta última es una constante del material que depende de las propiedades dieléctricas de los materiales de las esferas y el medio. La dependencia de la energía de Van der Waals con la distancia se debe esencialmente de la geometría de los dos cuerpos que interactúan, es proporcional a D^{-2} para placas paralelas y a D^{-1} para dos partículas esféricas.

Fuerzas electrostáticas

La estabilidad de los sistemas coloidales acuosos puede ser controlada mediante la generación de cargas de magnitud suficiente sobre las superficies de las partículas cerámicas suspendidas. El potencial electrostático repulsivo resultante exhibe una dependencia exponencial con la distancia cuya fuerza depende del potencial superficial inducido sobre las partículas coloidales que interactúan y las propiedades dieléctricas del medio. Expresiones analíticas exactas para la energía potencial electrostática no se pueden dar. Por lo tanto, se utilizan aproximaciones analíticas o soluciones numéricas. Para partículas esféricas de igual tamaño que se acercan entre sí en condiciones de potencial constante, V_{elect} está dada por

$$V_{elect} = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0a\Psi_0^2 \ln[1 + \exp(-\kappa h)] \quad (5)$$

teniendo ka grande (>10).

Si la doble capa alrededor de las dos esferas es muy grande ($\kappa a < 5$) el potencial viene dado por

$$V_{elect} = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0a\Psi_0^2 \exp(-\kappa h) \quad (6)$$

donde ϵ_r es la constante dieléctrica del solvente, ϵ es la permitividad del vacío, Ψ_0 es el potencial de superficie y $1/\kappa$ es la longitud de Debye.

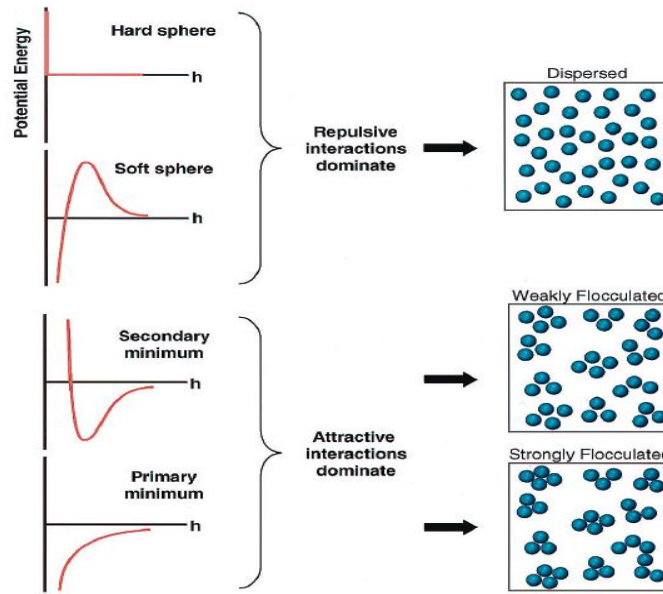


Figura 2. Formación de suspensiones dispersas, débilmente flocculadas y fuertemente flocculadas.

El potencial de superficie resulta por la de los grupos hidroxilo presentes en las superficies de los óxidos y depende del pH y es indiferente a la concentración de electrolitos. Esta puede ser estimada por el potencial zeta (ξ), que mide el potencial electrostático muy cerca de donde comienza la capa difusa de la doble capa eléctrica.

Como se predice por la teoría DLVO, las dispersiones pueden volverse inestables ya sea aumentando la fuerza iónica o el ajuste de pH hacia el punto isoeléctrico (PIE). En algunas investigaciones se han producido suspensiones acuosas débilmente atraídas de alúmina en condiciones de pH por debajo del punto de PIE y encontraron que la resistencia a la fluencia aumenta con el aumento de la concentración de electrolito. Debido a la débil atracción entre partículas, tales suspensiones pueden tener procesos de conformado para aumentar las densidades hasta que se aproximen a las alcanzadas en sistemas dispersos, es decir, superiores al 99%.

Para los sistemas de cerámica de múltiples componentes, puede ser deseable para trabajar en un intervalo de pH donde se inducen cargas opuestas en diferentes fases coloidales. Este enfoque, denominado hetero flocculación, impide la segregación de fase no deseada que se produzca durante el procesamiento. Cuando se procesan suspensiones cerámicas en un intervalo de pH por debajo de los respectivos PIEs de ambas fases, el sistema disperso se somete a una segregación de fases dramática durante el conformado. Sin

embargo, a un pH intermedio entre sus respectivos PIE, la agregación condujo a una mezcla fuerte de estas fases que no se destruye durante la consolidación.

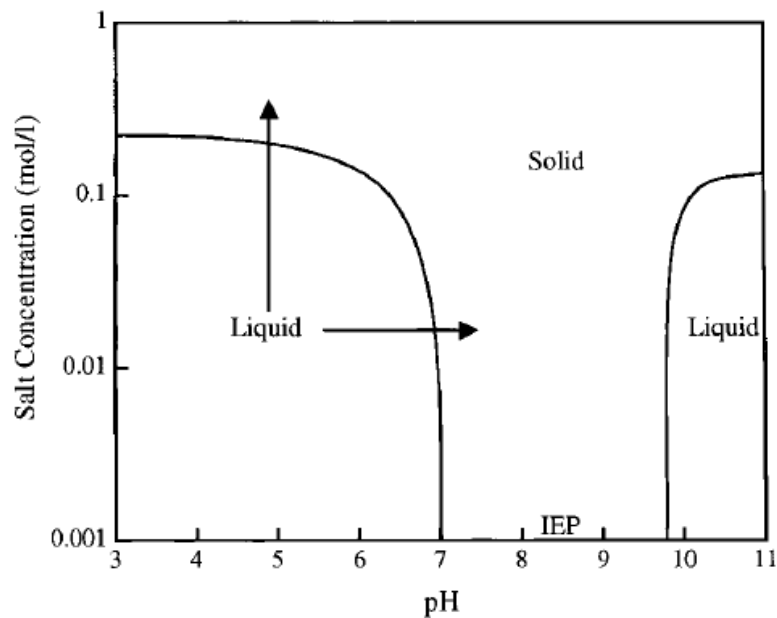


Figura 3. Mapa de estabilidad de una solución concentrada acuosa de alúmina en función de la variación de pH y la concentración de electrolito.

Fuerzas estéricas

La estabilización estérica proporciona una ruta alternativa de control de la estabilidad coloidal que se puede utilizar en los sistemas acuosos y no acuosos. En este enfoque, las moléculas orgánicas adsorbidas (a menudo de naturaleza polimérica) se utilizan para inducir la repulsión estérica. Para ser eficaces, las capas adsorbidas deben ser de espesor y densidad suficiente para vencer la atracción entre las partículas por las fuerzas de Van der Waals y para evitar la reducción de la floculación. Tales especies deben estar unidas firmemente para evitar la desorción durante las colisiones de partículas. La conformación de capas adsorbidas puede variar enormemente, dependiendo de la calidad de disolvente, la arquitectura molecular, número de grupos de anclaje, densidad de sitio activo en la superficie, y las concentraciones de compuesto orgánico y coloide suspendido. Como ejemplo, ilustraciones esquemáticas de tales capas adsorbidas sobre superficies cerámicas ideales se muestran en la Figura 5 para varias estructuras moleculares, incluyendo homopolímeros, copolímeros de dos bloques, copolímeros tipo peine y dispersantes de cadena corta funcionalizada.

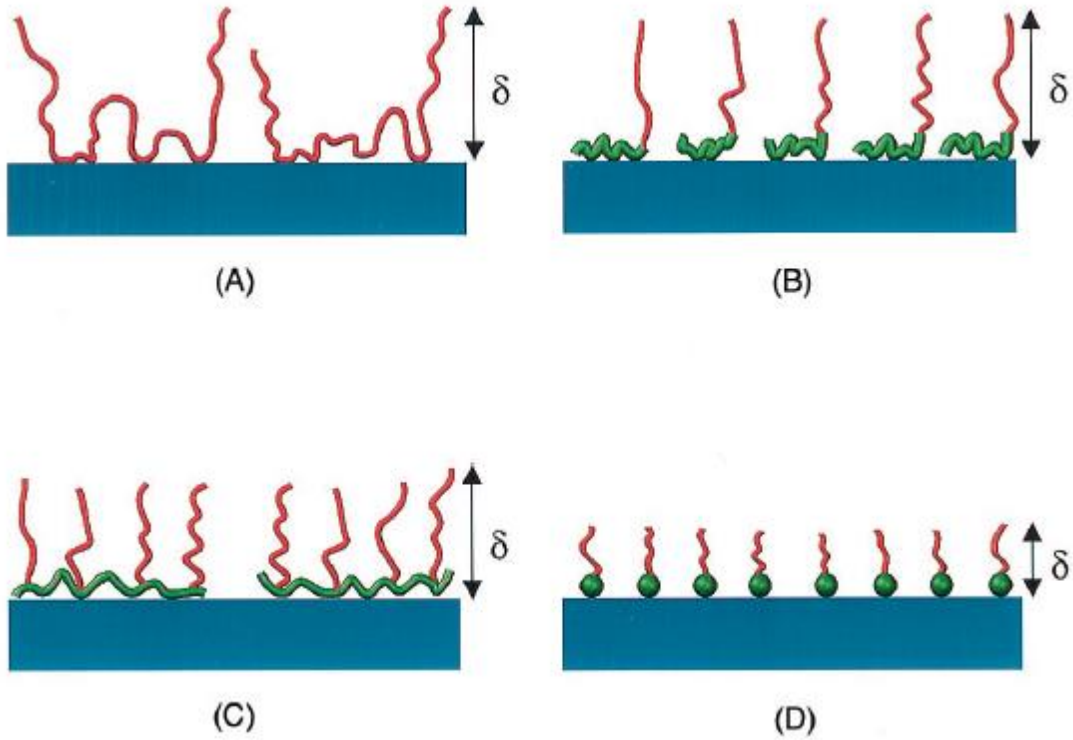


Figura 4. Ilustraciones de interacción estérica. A) homopolímero. B) copolímero en bloque. C) copolímero tipo peine. D) Dispersantes funcionalizados de cadena corta.

Las interacciones estéricas ocurren cuando las partículas se acercan entre si a una distancia menor que dos veces el espesor de la capa adherida (δ). Su acercamiento puede dividirse en dos partes: a) la región interpenetracional ($\delta < h < 2\delta$) y b) la región interpenetracional con dominio de compresión ($h < \delta$). Con esto, el potencial estérico se mide como la suma de las contribuciones de las dos regiones y viene dado por

$$V_{\text{steric, mix}} = \frac{32\pi a k_b T \bar{\Phi}_2^a (0.5 - \chi)}{5v_1 \delta^4} \left(\delta - \frac{h}{2} \right)^6 \quad (7)$$

donde Φ_2^a es el volumen promedio de las fracciones de los segmentos en la capa adsorbida, y χ es el parámetro de Flory-Huggins, que es una medida de la calidad del solvente.

Fuerzas Estructurales.

También conocidas como fuerzas de reducción, se producen entre las grandes partículas coloidales en suspensión en una solución de especies pequeñas no adsorbidas (por ejemplo, polímeros, polielectrolitos, o partículas coloidales finas). Tales especies, conocidas como depletors, pueden promover la floculación o la estabilización de las partículas coloidales primarios. La reducción indica la existencia de un gradiente de concentración

negativo del depletor cerca de superficies de las partículas primarias. La concentración de especies depletoras rígidas disminuye las partículas en superficie y aumenta a su valor en el seno de la solución a cierta distancia de estas superficies. Esta distancia, conocido como el espesor de la capa de agotamiento, es del orden del diámetro depletor

Técnicas de densificación.

Dos de las técnicas de densificación más utilizadas en materiales cerámica no oxidica (CNO) son la sinterización en fase líquida (LPS por sus siglas en inglés, *Liquid-Phase Sintering*), y la sinterización por prensado (de la que deriva el prensado isostático en caliente [HIP por sus siglas en inglés, *Hot Isostatic Pressing*])

Sinterización en fase líquida.

La sinterización en presencia de fase líquida es una técnica importante para sintetizar materiales cerámicos densos a partir de piezas en verde de polvos compactados, que surge como una solución para la dificultad generada porque en la sinterización en estado sólido (común en el procesamiento de las cerámicas convencionales) el endurecimiento prevalece sobre la densificación (ver figura 5). Esta característica en el procesamiento es muy común especialmente en cerámicas altamente covalentes. La solución para ello se basa en poner un aditivo que forma una pequeña cantidad de fase líquida entre los granos a la temperatura de sinterización y así ayudar a la evolución microestructural. La cantidad de fase líquida oscila entre el 1 y el 20 % y se forma al calentar la mezcla de polvos cerámicos. Varios sistemas cerámicos técnicamente importantes utilizan para su fabricación la sinterización en presencia de fase líquida, entre ellos se pueden citar: sustratos de alúmina, juntas mecánicas, varistores de óxido de cinc, enchufes y clavija de la luz de carburo de silicio, piezas estructurales de nitruro de silicio, condensadores de titanato de bario, componentes piezoeléctricos de plomo-lantano-circonato-titanato (PLZT) y materiales compuestos.

El objetivo de la sinterización en presencia de fase líquida es:

- Aumentar la velocidad de densificación.
- Acelerar el crecimiento de grano.
- Producir propiedades específicas de los límites de grano.

Hay tres requisitos generales para la sinterización en presencia de fase líquida:

1. Debe de estar presente una fase líquida a la temperatura de sinterización.
2. La fase líquida debe mojar adecuadamente al sólido, es decir el ángulo de contacto ha de ser pequeño.
3. La solubilidad del sólido en la fase líquida debe ser apreciable.

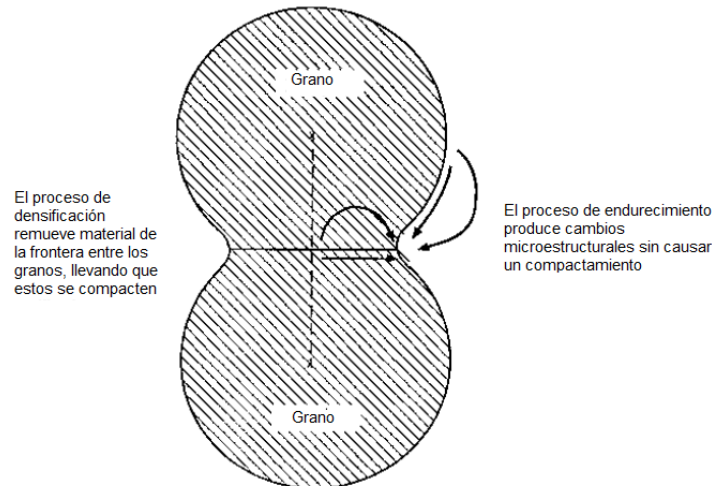


Figura 5. Descripción de la competencia entre el endurecimiento y la densificación durante el proceso de sinterización

La tensión superficial de la fase líquida que se forma es un factor importante para determinar la velocidad de sinterización. La distribución de la fase líquida y las fases sólidas resultantes de la solidificación producida después del enfriamiento es crítica para lograr las propiedades requeridas del material sinterizado.

El proceso también es importante cuando el uso de la sinterización en estado sólido es demasiado caro o se requieren altas temperaturas de fabricación. Las dos principales ventajas de la sinterización en presencia de fase líquida son que mejora de la cinética de la sinterización y que se obtienen propiedades a medida. Una desventaja de este tipo de sinterización es que la fase líquida usada para promover la densificación, comúnmente, permanece como fase vítrea intergranular que puede degradar las propiedades mecánicas a altas temperaturas tales como la resistencia al esfuerzo de cizalla. Otra desventaja es que las cerámicas densificadas por sinterización en presencia de fase líquida son susceptibles de que su forma se distorsione y controlar los parámetros de sinterización debido a las complicaciones adicionales que supone la presencia de la fase líquida no es simple (por ejemplo, la disolución y cristalización dependientes de la temperatura).

Un ejemplo clásico de esta sinterización es la adición de 5-10% p/p de MgO al Si_3N_4 .

Sinterización por prensado

En la mayoría de casos los cerámicos son sintetizados sin aplicársele una presión externa. La característica de este sinterizado es que la presión que se utiliza, que generalmente es superior a los 70 MPa pero no puede exceder los 100MPa, tiene efectos considerables comparados con los efectos capilares de formación de grano, disponiendo 4 ventajas fundamentales:

- Ensanchamiento de materiales cuyos balances de energía interfacial son inestables
- Densificación apreciable a bajas temperaturas
- Existe la posibilidad de alcanzar el cero por ciento de porosidad
- Posibilidad de limitar el crecimiento de grano.

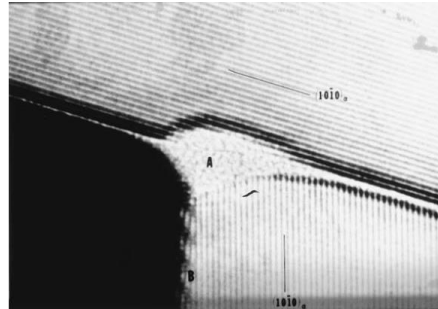


Figura 6. Microestructura producida por LPS con presión, de Nitruro de Silicio con Óxido de Magnesio como aditivo. Una fase vítrea continua de ~0.8nm de espesor separa los dos granos cristalinos.

El grafito es el material más utilizado en la fabricación de moldes y del equipo de pistón uniaxial, dado que es muy refractario, tiene un tiempo muy limitado de reacción con los polvos cerámicos y su originalidad que su esfuerzo mecánico crece cuando se aumenta la temperatura. Sin embargo, para la sinterización de CNO se necesita una atmósfera de procesamiento neutral o reductora, ya que el grafito tiene habilidades oxidativas.

Las principales dificultades de este proceso son la complejidad técnica del proceso, los altos costos, junto con un limitante en la geometría de las figuras que se pueden hacer. Se deben soportar las temperaturas de trabajo y existe un riesgo de que comience reactividad entre el polvo cerámico y el molde. Por lo tanto, se necesita aplicar HIP, que es una técnica donde el sistema que ejerce presión no es un eje uniaxial sino por un gas, y el fluido de transmisión de presión es un líquido y no un gas. HIP es costoso, pero tiene la ventaja de no necesitar de muchos aditivos para funcionar.

HIP involucra la aplicación de ciclos de temperatura y presión. Este tiene unos requisitos muy simples.

1. Que el crisol de trabajo se deje mojar
2. Que haya compatibilidad con los materiales
3. Existe deformación a las temperaturas de trabajo
4. Que sea un material simple para separar después de los ciclos.

Como gas de transporte se usa comúnmente Argón, pero también se puede usar Helio y Nitrógeno.

La aplicación de presión a la temperatura de sinterización acelera la cinética de densificación al aumentar la tensión por contacto entre partículas y el rearrreglo de las posiciones de las partículas para mejorar el empaquetamiento. Se tiene establecido que la energía disponible para la densificación aumenta con la aplicación de presión durante la sinterización, generando ventajas como reducción del tiempo de sinterizado; puede disminuir la temperatura de densificación y por lo tanto el límite de grano; minimiza la porosidad residual; resulta en un esfuerzo más alto debido al minimizar la porosidad y el crecimiento de grano.

Aunque los mismos objetivos se logran con el sinterizado por presión, HIP tiene uniformidad en la presión aplicada, lo que hace que se le pueda dar forma a la pieza uniformemente, eliminando, y junto a la temperatura de trabajo tan elevada, dan pie a una mayor densificación y mayor flexibilidad en la composición del material.

Hay distintas formas en que un cerámico se puede formar. En la primera es un proceso en el que el polvo cerámico con aditivos se mezcla en la forma requerida con presión isostática en frío. Luego los aditivos y plastificantes se retiran de la pasta en verde antes de encapsular. Se aplican capsulas de vidrio sobre el producto en verde para ya evacuar todos los residuos a alta temperatura y sellar el vidrio. Se lleva a HIP y el vidrio luego se rompe. La ventaja de requerir pocos aditivos tiene una consecuencia y es mejorar la densificación. La segunda rama no tiene encapsulado, sino que la sinterización se hace tan pronto la pasta en verde esta lista. Sin embargo, este método tiende a generar pérdidas en masa.

Materiales Cerámicos de Ultra-Alta Temperatura (UHTC's por sus siglas en ingles)

Los materiales cerámicos de ultra-alta temperatura son una familia de compuestos que presentan un conjunto único de propiedades, incluyendo un punto de fusión muy alto (por encima de 3000°C), alta dureza y buena resistencia al estrés térmico y a la oxidación. Materiales estructurales para uso en ambientes de altas temperaturas con condiciones extremas de oxidación se han limitado por mucho tiempo a carburos y nitruros de silicio, algunos óxidos y algunos composites de estos. Las máximas temperaturas alcanzadas por los materiales cerámicos basados en silicio han sido de 1700°C debido a la oxidación activa de este. El desarrollo de materiales estructurados que puedan ser usados en ambientes altamente oxidantes y con aumentos de temperatura acelerados por encima de los 1700°C se han convertido en un eje temático de investigación de alto interés, especialmente para las industrias civil, militar y con gran relevancia la aeroespacial, teniendo en cuenta que se

está promoviendo los viajes en vehículos hipersónicos, y con respecto a estos se busca que el material pueda ser reutilizable, para disminuir costos. Se consideran generalmente como UHTC's materiales con diboruros, carburos y nitruros de algunos metales de transición como Hafmio y Circonio. Estos se consideran UHTC's debido a su alta refractariedad, con lo que adquieren la capacidad de resistir estrés térmico a temperaturas por encima de aquellas que resisten los materiales de Silicio. Por ejemplo, el ZrB_2 tiene un punto de fusión de 3247°C . Además los UHTC's son muy duros, tienen buena resistencia mecánica, módulos de flexión muy altos y una conductividad eléctrica alta, comparada con otros materiales cerámicos. Por estas propiedades los UHTC's son ideales para ser utilizados como materiales de recubrimiento para resistencia a oxidación térmica, especialmente en aquellos que requieren de alta estabilidad térmica y estructural a temperaturas de operación extremadamente altas (el régimen de ultra-alta temperatura comienza en los 1600°C).

Los UHTC's se desarrollaron inicialmente en los años 60. Dentro de los trabajos más sobresalientes se encuentran los de la compañía ManLabs, siendo un grupo de investigación creado bajo la dirección de Air Force Materials Lab. (Clougherty, 1968; Kaufman, 1966). Desde sus comienzos, los UHTC's se desarrollaron con el objetivo de obtener materiales que satisficieran las necesidades de adquirir materiales que se pudieran utilizar como recubrimientos para vehículos hipersónicos, pero las investigaciones para el desarrollo de estos materiales con buenas propiedades se detuvieron por casi 40 años, utilizando únicamente materiales con microestructuras irregulares y tamaños de grano muy grandes. Esto por la dificultad que presentan los UHTC's para ser sintetizados, pues las temperaturas que se manejan son muy altas, y la brecha estequiométrica para hacer un material puro del que se puedan aprovechar todas las propiedades mencionadas anteriormente es muy angosta, y, por tanto, los métodos de purificación para obtener materiales sin impurezas eran muy poco eficientes y muy costosos (Johnson, 2015). Recién en la década de los 2000 se retomó el interés por el mejoramiento de los materiales que se utilizan como parte de los sistemas de UHTC, pensando incluso en la reutilización de los mismos después de su reingreso a la tierra.

La mayoría de los artículos reportados sobre procesamiento de este tipo de materiales tiene que ver con el procesamiento por prensado en caliente. Un avance con respecto a este método lo ha generado los métodos de campo asistido por plasma, y más recientemente los métodos sin presión como el Gelcasting.

Métodos por gelificación

El moldeo en gel es un nuevo proceso de formación de materiales cerámicos desarrollado por el Laboratorio Nacional de Oak Ridge (ORNL) hace aproximadamente una década. Las cerámicas avanzadas muestran algunas propiedades superiores en comparación con los materiales metálicos, como un menor impacto medioambiental, mayor resistencia y una mayor confiabilidad en algunas aplicaciones. Sin embargo, los elevados costos y la limitación en las geometrías obstaculizan aún más el desarrollo y la aplicación más amplia de los materiales cerámicos. Por lo tanto, el desarrollo de un nuevo proceso para la fabricación de cerámicas de geometría compleja, con un costo más bajo han sido un tema de alta relevancia entre los ingenieros ceramistas durante los últimos años.

En este método, una suspensión cerámica concentrada se crea mediante la mezcla de un polvo cerámico y una solución que contiene un monómero. Después que esta suspensión cerámica se vierte en un molde para obtener la geometría deseada y durante el calentamiento de los monómeros se polimerizan *in situ* para formar una cerámica en verde con estructura de red. Entonces, para obtener la pieza en cerámica pura, los aditivos en la suspensión cerámica deben ser eliminados.

En el moldeo en gel, un alto contenido de sólidos en la suspensión genera una alta posibilidad de obtener un producto con una densidad muy cercana a la teórica. Por lo tanto, el método para obtener materiales cerámicos con un buen rendimiento es generando una suspensión cerámica de baja viscosidad de modo que la suspensión sea capaz de fluir y con la mayor carga de sólidos posible. Una mayor carga de sólidos puede reducir el encogimiento del material en verde durante el secado y la sinterización. Uno bajo encogimiento disminuirá la posibilidad de que se presenten problemas con agrietamiento y la deformación del material.

Sin embargo, las suspensiones cerámicas con demasiada carga de sólidos por lo general conducen a una mayor viscosidad que causa dificultades para verter la suspensión en el molde.

Hay algunos puntos diferentes entre el moldeo por gelificación y otros procesos de conformado tradicionales, que le dan muchas ventajas a este proceso respecto a otros. En primer lugar, el moldeo en gel no es costoso. Como el moldeo en gel no es muy distinto en la forma del procesamiento respecto a los métodos de moldeo por filtración de materiales cerámicos tradicionales, los equipos para la técnica de formación convencional se pueden utilizar en el conformado en gel. En segundo lugar, el moldeo en gel puede eliminar las

limitaciones de dimensiones que si presentan los métodos de prensado. En tercer lugar, alta resistencia que se obtiene en el material en verde y buena maquinabilidad verde dan un punto fuerte en la competencia con otros procesos de conformado.

Estas técnicas requieren la mejor comprensión de las suspensiones cerámicas con la ciencia y tecnología de polímeros.

La gelificación de los aditivos orgánicos se puede conseguir por dos vías

1) polimerización por reacción química de monómeros

2) gelificación térmica, en la que un polímero pasa de ser fluido a ser una sustancia vítrea de elevada rigidez por cambio de temperatura si se atraviesa la temperatura de transición vítrea (Tg).

El primer caso es la base del proceso de colaje con gelificación (gel casting), mientras que el segundo es clave en procesos de consolidación térmica, como el moldeo por inyección.

El proceso de Gelcasting consiste en la preparación de una suspensión estable del polvo en un disolvente con los defloculantes necesarios para la estabilización, sobre la cual se añaden monómeros que polimerizan para formar un gel de alta resistencia. La disolución de monómeros proporciona una baja viscosidad, lo que facilita su uso como transportador del polvo. La polimerización provoca la formación de un gel entrecruzado polímero/disolvente que inmoviliza a las partículas en la geometría que se desea luego de ponerlas en el molde. La concentración típica de polímero es de 10-20% vol. y en sólidos es de 50-60% vol. Además de los aglomerantes monoméricos, se precisa la acción de iniciadores/ catalizadores para provocar la polimerización. Aunque en un principio el proceso se ideó para disolventes orgánicos, posteriormente se extendió a medios acuosos utilizando acrilamidas. Una gran ventaja es que se pueden emplear moldes de materiales muy diversos y poco costosos, como son metales, vidrio, plásticos, ceras, etc. Además de permitir la obtención de piezas de forma compleja, la elevada resistencia del gel formado permite su fácil mecanizado en verde para obtener formas aún más complejas. Sin embargo, las concentraciones de aditivo empleadas son relativamente altas (4-10% vol.), lo que exige un ciclo térmico específico para su completa eliminación, etapa crítica en la cual se pueden originar defectos tales como erupciones, deformación de la pieza o aparición de grietas.

La gelificación térmica de un polímero constituye la base del moldeo por inyección. Este proceso es el tradicionalmente empleado en la fabricación de piezas de geometría compleja. Normalmente, se parte de una mezcla de polvo cerámico en un polímero fundido que se inyecta en la cavidad de un molde. Se pueden dar dos casos dependiendo de la naturaleza del polímero

- 1) polímero termoestable, que funde a una temperatura superior a la T_g
- 2) polímero termoendurecedor, que por encima de la T_g se hace rígido.

En el primer caso mezcla se prepara en caliente y se inyecta en un molde frío, mientras que en el segundo la mezcla a temperatura ambiente gelifica al inyectarla en un molde caliente. En el moldeo por inyección convencional la elevada concentración de polímero (20-50% vol.) proporciona una viscosidad muy alta, por lo que la presión de inyección es también alta (10-150 MPa). Un avance decisivo en la reducción de costos de producción lo supuso el desarrollo de los procesos de moldeo por inyección a baja presión, en el que los polímeros se sustituían por ceras, y en concentraciones más bajas (10-20% vol.). Esto conlleva una reducción importante en la viscosidad, de forma que basta una presión inferior a 1 MPa para llevar a cabo la inyección. Un avance posterior fue el desarrollo de este método para la gelificación de suspensiones acuosas. El proceso de LPIM tiene su origen en el comportamiento de gelificación de la metilcelulosa y sus derivados, que gelifican por encima de la T_g .

Prensado en Caliente

En la mayoría de los casos, los materiales cerámicos son sinterizados mediante sinterización sin presión y es sólo para aplicaciones muy especiales que se utiliza "sinterización a presión" o "prensado en caliente", que consiste en aplicar una presión durante el tratamiento térmico. La característica de la sinterización a presión es que las presiones que se utilizan - que son por lo general alrededor de 10 a 70 MPa, pero pueden ser superiores a 100 MPa - tener efectos considerables en comparación con los fenómenos capilares que se dan en la sinterización sin presión, ofreciendo así cuatro ventajas:

- i) engrosamiento de materiales cuyos balances de energía interfacial son desfavorables;
- ii) rápida densificación a temperaturas más bajas (a veces varios cientos de grados) a las exigidas por la sinterización sin presión;
- iii) posibilidad de llegar a la densidad teórica (porosidad cero);

iv) posibilidad de limitar el crecimiento de grano.

Además, es posible obtener la pieza sinterizada con sus dimensiones exactas, sin la necesidad de un acabado a máquina en aplicaciones que requieren una alta precisión dimensional. Las desventajas están en la complejidad técnica del proceso y los altos costos incurridos, así como las limitaciones en la geometría de las piezas, que sólo pueden tener formas simples y un tamaño más bien reducido. Se necesita de dispositivos de presurización fabricados en materiales que resistan las temperaturas requeridas por sinterizado - e incluso si estas temperaturas son menores en comparación con las requeridas por sinterización sin presión, que siguen siendo altas - y las reacciones químicas entre estos materiales y el ambiente (por ejemplo, oxidación de metales refractarios), al igual que las reacciones entre el molde y el polvo de cerámica, debe limitarse.

El grafito es el material más utilizado para la fabricación del molde y el pistón de equipos de sinterización a presión uniaxial, debido a su refractariedad excepcional, teniendo en cuenta que la resistencia mecánica crece cuando la temperatura aumenta (hasta más allá de 2000 ° C), teniendo también en cuenta de su maquinabilidad fácil y que la velocidad de este con los polvos cerámicos generalmente es limitada - a menudo protegidos por un depósito de nitruro de boro. Pero la capacidad de oxidación del grafito requiere una atmósfera de procesamiento reductora o neutra, lo cual es apropiado para la cerámica no oxidica (principalmente carburos y nitruros). Los metales refractarios (Mo o W) y los cerámicos (Al_2O_3 o SiC) se han utilizado también para el acople de pistón-cilindro del molde.

Los polvos a sinterizar son generalmente muy finos ($<1 \mu m$) y no siempre es necesario que contengan aditivos requeridos por la sinterización sin presión (por ejemplo, MgO para la sinterización de Al_2O_3). Las aplicaciones justificables de sinterización a presión son, por ejemplo, herramientas de corte (cerámica o cermet) o piezas ópticas, con los objetivos esenciales de lograr una densificación del 100% y/ o granos muy finos - pero la microestructura y la textura cristalográfica pueden presentar efectos de anisotropía debido a la uniaxialidad del prensado. Alúmina para herramientas de corte, carburos (B_4C , por ejemplo) o cermets son ejemplos de materiales que pueden beneficiarse de sinterización a presión; lo mismo se aplica para los "superaleaciones" metálicas utilizadas en las partes calientes de turborreactores. Los materiales compuestos de alta temperatura son otro

ejemplo en el que puede ser necesaria la aplicación de una presión durante los tratamientos térmicos para permitir la impregnación de las mechas fibrosas y favorecer la densificación.

En cuanto a los mecanismos de densificación, la sinterización a presión implica:

i) El reordenamiento de las partículas, ii) difusión en la red, iii) difusión en borde de grano, y, finalmente iv) la deformación plástica y un flujo viscoso. La sinterización sin presión implica mucho menos los efectos i) y iv) y, en cuanto a los efectos ii) y iii), el alto nivel de las tensiones mecánicas (a menudo cerca de, e incluso superiores a las tensiones causadas por el funcionamiento normal de una parte, por ejemplo, una pieza refractaria en una instalación de alta temperatura) los acerca a fenómenos de viscosidad. Estos pueden ser por difusión o fluencia debido al movimiento de las dislocaciones.

La ecuación de flujo, modificada para sinterización a presión, se puede escribir como:

$$(1/\rho) (d\rho/dt) = (CD)/(kT\Phi^m) [\sigma^n + 2\gamma/r] \quad (8)$$

donde ρ es la densidad, C una constante, D el coeficiente que controla el proceso de difusión, k la constante de Boltzmann y T la temperatura, Φ el tamaño medio de grano, σ la presión aplicada sobre las partículas, γ la energía superficial y r el radio de los poros. Los exponentes m y n caracterizan, respectivamente, el papel del tamaño de grano y el de la presión aplicada.

En la mayoría de los casos, el uso de la cerámica de grano fino, por un lado, y el alto nivel de flujo plástico requerido por cristales por el otro, son tales que los términos de difusión Nabarro-Herring (Si la difusión de defectos puntuales tiene lugar por el interior del grano (intragranular), el mecanismo se denomina fluencia Nabarro – Herring. En este caso, la velocidad de deformación estacionaria depende de la energía de activación asociada a la difusión de la especie química de menor movilidad por el interior del grano. Además, depende inversamente del cuadrado del tamaño de grano, d^{-2} . En general, la fluencia Nabarro–Herring se observa en policristales de tamaño de grano grande ($d \geq 1 \mu\text{m}$) en condiciones de alta temperatura y a tensiones bajas (por debajo de las tensiones que inducen el deslizamiento de fronteras de grano)) o Coble (si la difusión tiene lugar a lo largo de las fronteras de grano, el mecanismo se denomina fluencia intergranular. La velocidad de deformación estacionaria depende de la energía de activación asociada a la difusión de la especie química de menor movilidad, pero a lo largo de las fronteras de grano y la dependencia con el tamaño de grano es d^{-3} . En general, la fluencia Coble es predominante

sobre la fluencia Nabarro–Herring en policristales de tamaño de grano pequeño ($< 1 \mu\text{m}$), y a temperaturas ligeramente menores) anulan el flujo plástico. La difusión en el borde de grano predomina sobre la difusión en la red cristalina aún más cuando los granos son más finos y la temperatura más baja la entalpía de activación de la difusión en el borde de grano es en general menor que la de la difusión en la red.

RESULTADOS

Diboruro de circonio

El diboruro de circonio (ZrB_2) es un miembro de una familia de materiales UHTCs). Muy pocos elementos o compuestos de cualquier clase de materiales cerámicos tienen temperaturas de fusión que se aproximan a $3000\text{ }^\circ\text{C}$. Las aplicaciones que aprovechan estas propiedades incluyen revestimientos refractarios, electrodos, microelectrónica y herramientas de corte. Además de altas temperaturas de fusión, ZrB_2 tiene una combinación única de estabilidad química, altas conductividades eléctricas y térmicas y resistencia a la erosión / corrosión que las hace adecuadas para ambientes químicos y térmicos extremos asociados con el vuelo hipersónico, la reentrada atmosférica, y la propulsión de cohetes. Debido a los recientes esfuerzos para desarrollar vehículos hipersónicos aeroespaciales y reutilizables vehículos de reingreso atmosférico, el interés en UHTCs ha aumentado significativamente en los últimos años. Como resultado, grupos en Estados Unidos, Italia, Japón, India y China están investigando diboruros.

Como varios otros diboruros de metales de transición, ZrB_2 tiene una estructura cristalina hexagonal $P6/mmm$. Estas estructuras están compuestas de enlaces covalentes B-B, enlaces metálicos M-M y enlaces iónicos y covalentes M-B. Esta combinación de enlaces proporciona al ZrB_2 algunas propiedades únicas, incluyendo una temperatura de fusión superior a $3000\text{ }^\circ\text{C}$, alta resistencia ($> 275\text{ MPa}$), buena inercia química, así como altas conductividades térmicas y eléctricas

Estas estructuras se componen de planos alternados de boro y M. El plano de boro está dispuesto en un anillo de seis miembros (en una hibridación sp^2) y el plano de M está dispuesto en una estructura hexagonal compacta. Cada átomo de boro está rodeado por otros 3 en planos de átomos de B, así como 6 átomos de M por fuera del plano. Cada átomo M está rodeado por 6 átomos en un plano M y 12 átomos de B fuera de plano. La celda unitaria contiene una unidad fórmula. Esta estructura es inusual en el sentido de que está compuesta de enlaces covalentes B-B, enlaces metálicos M-M y enlaces covalentes e iónicos M-B. Dependiendo del tamaño del metal de transición, el parámetro de la celda se controla mediante los contactos M-M, los contactos B-B o un equilibrio entre las fuerzas de atracción B-B y las fuerzas repulsivas M-M. Algunas propiedades mecánicas y térmicas de diboruros del grupo 4 y 5 se muestran en la tabla 1

Por lo general, la separación B-B controla la distancia del eje a, aunque este puede verse afectado por el contacto M-B. Teniendo en cuenta que la distancia de eje a es un balance

entre las fuerzas repulsivas del metal en el compuesto, y la atracción entre las redes de boro (promovidas por la configuración electrónica que adopta B que tiende a generar enlaces covalentes fuertes) y que el Zr es de los metales con radio atómico más grande en los metales de transición hace que el enlace B-B sea más largo de lo normal, llevando a que sea un compuesto con cierta fragilidad a lo largo del eje a que debe ser controlado para evitar fracturas catastróficas que generen daños en el material.

Boride	CTE (ppm/K)	E (GPa)	H_V (GPa)	$k W \cdot$ $(m \cdot K)^{-1}$
TiB ₂	4.8	530	13	20.6
ZrB ₂	6.2	420	15	18.9
HfB ₂	6.6	—	—	16.6
VB ₂	8.0	340	—	13.1
NbB ₂	8.2	—	—	6.9
TaB ₂	8.5	280	—	6.0
CrB ₂	10.5	220	13	31.8

Tabla 1. Propiedades mecánicas y térmicas para diboruros de los grupos 4 y 5

Para aprovechar las propiedades características de este tipo de materiales cerámicos es necesario realizar un procesamiento que obligatoriamente pasará por el proceso de sinterización, o densificación a altas temperaturas. Para los UHTCs es requerido que la

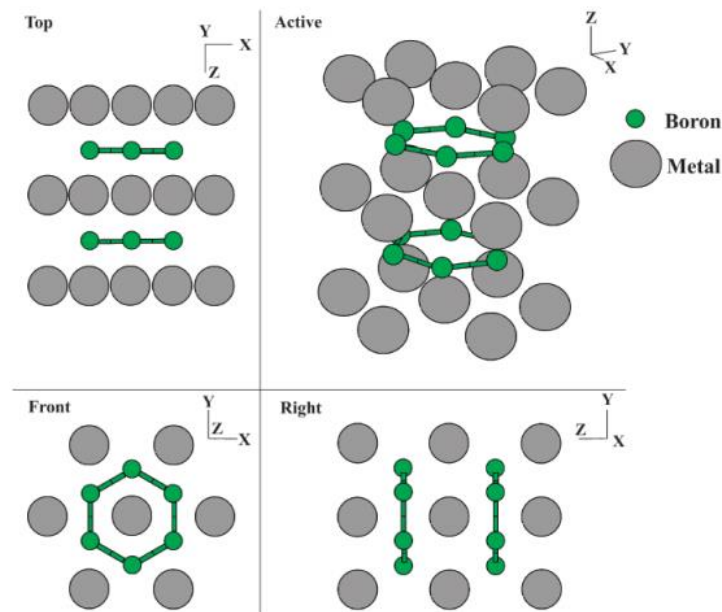


Figura 7. Estructura de ZrB₂, mostrando la simetría P6/mmm

porosidad sea nula, ya que además de promover su resistencia térmica y oxidativa también es necesario incrementar su resistencia mecánica y cualquier tipo de poro lleva a efectos indeseados en el material.

La sinterización de UHTCs es difícil debido a sus fuertes enlaces covalentes y bajas velocidades de auto difusión. Por ejemplo, los mecanismos de transporte más comunes para la sinterización de estado sólido de MB_2 son la difusión de red y difusión en los límites de grano, que implican el boro y los átomos del metal de transición como entidades separadas debido a la estructura cristalina que tienen este tipo de compuestos. Varios estudios de sinterización llevados a cabo en MB_2 han concluido que el control de la química superficial durante el procesamiento es necesario para conseguir cerámicas densas con microestructuras deseables: las impurezas de óxido en las superficies de partícula aumentan el engrosamiento a temperaturas inferiores a las necesarias para la densificación mediante la formación de vías de difusión rápida en el borde de grano. La química superficial real es sensible a las técnicas de procesamiento del polvo. Por ejemplo, un aumento en el contenido de óxido en polvos ZrB_2 se observó después de procesamiento de polvo convencional. Estudios de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X de MB_2 sugirieron que una serie de estequiometrías $BxOy$, MOy y $MBxOy$ pueden formarse dentro de las cerámicas MB_2 , que al tener una menor velocidad de difusión pueden formar reacciones secundarias en el borde de grano o al interior del mismo. También hay que tener en cuenta que el tamaño de los átomos de oxígeno es menor que el de los átomos de boro, y generalmente tienen estructuras monoclinicas que no logran acomodarse dentro de los poros octaédricos o tetraédricos de la red hexagonal, generando defectos indeseados en la superficie. Con eso se evidencia que la presencia de óxidos superficiales es el factor más importante que dificulta la densificación.

ZrB₂ Sinterizado por HIP

La mayoría de los compositos de ZrB₂-SiC se procesan mediante prensado (uniaxial o isostático) en caliente. Los estudios de Shokouhimehr y colaboradores muestran que la densidad, y la dureza de los compositos aumenta al incrementar la temperatura, llegando a un composito con la mayor densidad a 2000°C. Cuando el composito tiene una porosidad del 9%, que es lo que resulta del procesado a 1700°C, su dureza disminuye un 27% (Shokouhimehr, 2016), dado que los poros residuales, que son abiertos, no pueden soportar el esfuerzo aplicado por las pruebas de medición, como la prueba del penetrador de Vickers (para mayor información sobre la prueba Vickers consultar Carter 2013, p.300). A 1850°C, el mecanismo de densificación se da por deformación plástica, con la formación de cuellos de sinterizado, dando lugar a granos gruesos y un material más denso y duro, por ser menos poroso. Al aumentar la temperatura del prensado a 2000°C la densificación se lleva a cabo por un mecanismo de difusión en el borde de grano, con lo que se consigue un material muy denso (cerca de la densidad teórica, TD), pero debe ser bien controlado ya que puede llevar a que se tengan grandes tamaños de partícula, lo que genera que se disminuya la dureza del material. Este control se lleva a cabo por la adición de SiC, que limita el crecimiento de grano.

Teniendo en cuenta estos resultados, se busca comparar procesamientos donde la temperatura del proceso sea superior a 1800°C. F. Yang y colaboradores en el 2008 hicieron una serie de comparaciones entre la densificación de ZrB₂-SiC y el composito reforzado con fibras de carbono. La densidad relativa para los dos materiales fue muy cercana a la TD; esto, junto a los resultados obtenidos por SEM, permite afirmar que la porosidad abierta es prácticamente nula. La tenacidad a la fractura aumentó un 54% respecto a la que se halló para el composito sin reforzar. Esta resistencia del material se debe a que, una vez se ve sometido a un esfuerzo de tensión, las fibras de carbono se desunen de la superficie del composito, se arrancan, forman puentes que absorben la energía del esfuerzo de tensión, o generan una deflexión de la ruptura.

El esfuerzo de flexión disminuye un 11% respecto al composito sin reforzar, debido a que las fibras de carbono tienen un muy bajo módulo, y al verse sometido a temperaturas tan altas para el procesado y la sinterización ocurre grafitización. Sin embargo, el hecho de que exista grafito sobre la superficie puede llevar a que el proceso de desligado de las fibras sea más favorable, pues la energía de deformación por el deslizamiento de grafito protege la superficie, generando que haya una mayor confiabilidad en el material como UHTM. El tamaño de partícula obtenido es de 3µm para ZrB₂ y 1µm para SiC. En un trabajo posterior,

los mismos investigadores realizan pruebas de resistencia a la oxidación, sometiendo el material a exposición en oxiacetileno a una temperatura de 1890°C. Por medio de microscopía SEM, se muestra que no hay formación de rupturas en la superficie, lo que si se observan son macroporos que son evidencia de la evolución de especies volátiles. Adicionalmente, se observó una gruesa capa de pasivación de ZrO_2 con oxido de silicio vitrificado, que reduce la oxidación (Yang F. et al. 2009).

Dentro de las soluciones que se le han dado al problema que presenta la sinterización de ZrB_2 monolítico están los procesos de densificación con métodos bajo presión y entre ellos el más importante es el prensado en caliente (HIP). Muchos intentos se han hecho por parte de diversos grupos de investigación utilizando HIP para generar UHTC's con características mecánicas, térmicas y oxidativas mejoradas.

Shokouhimehr et. al. estudiaron la evolución de la microestructura de ZrB_2 con SiC como aditivo a diferentes temperaturas de sinterización. Las microestructuras de los materiales compuestos sinterizados se compararon para hallar los efectos de la temperatura de procesamiento en el proceso de sinterización y el comportamiento de densificación durante el prensado en caliente.

Mediante análisis TEM se encontró que las muestras que se sinterizaron a 1700°C no tienen deformación plástica ni difusión atómica, sino que el mecanismo de sinterización es en fase líquida. La densidad obtenida para este compuesto es de 91%, y la porosidad encontrada es porosidad abierta, generando una dureza Vickers (HV) de ~15.6GPa, que es baja teniendo en cuenta los resultados que se han obtenido anteriormente, debido que los poros residuales no soportan las tensiones aplicadas por el indentador Vickers (Fig. 8 TEM mostrando la formación de fases amorfas, fragmentaciones y rearrreglos para los materiales compuestos sinterizados a diferentes temperaturas)

“Con respecto a la regla de las mezclas, se espera que las muestras con composiciones químicas similares exhiban valores de dureza HV similares. Aunque existe un comportamiento de sinterización de las muestras que fueron procesadas a diferentes temperaturas diverso y también al diferente tamaño de grano final de las muestras, los valores de HV son muy diferentes, indicando que el valor de dureza está controlado por la densidad y la porosidad más que el tamaño del grano, [encontrando que la] muestra con el tamaño de grano más pequeño ha mostrado el valor de HV más pequeño. Este fenómeno puede atribuirse a las mayores cantidades de porosidad o a la insuficiente progresión del

proceso de sinterización. Por lo tanto, parece que la importancia de la densidad es mucho mayor que otros factores que están controlando el número de dureza, o, en otras palabras, el número de dureza en tales compuestos puede indexar la progresión de la densificación” (Shokouhimehr, 2016)

Con ello, dos de las características que se deben evaluar son la dureza (método Vickers por su amplia aplicación)

Las muestras sinterizadas a 1800°C se encontraron formaciones de cuellos entre los bordes de grano, con un tamaño de partícula de $2.7 \pm 0.7 \mu\text{m}$ que puede ser atribuido al crecimiento de grano limitado de partículas de ZrB_2 densificado por regiones a la temperatura de procesamiento. Además, la superficie de fractura presenta una combinación de modos de fractura inter / intragranular que promueven la posibilidad de formación limitada de fase líquida en los límites de grano. (Fig. 8.b)

La sinterización a 2000°C lleva a una muestra con un mecanismo de densificación de difusión atómica controlada, que se verificó con una micrografía SEM luego de realizar la fractura del material, junto con un análisis por escaneo lineal junto con un ensayo de difracción de rayos X para comprobar su pureza (Fig. 10). En la figura 10.b se ve que a ambos lados de la interfase hay presencia de átomos de diámetro pequeño como B y C. El tamaño de grano promedio para estas muestras fue de $3.5 \pm 1.1 \mu\text{m}$, que es grande y lleva a una densificación casi completa, pero debe evitarse para que la dureza del material no se vea disminuida significativamente. Es por ello que se requiere de aditivos para inhibir el crecimiento excesivo de grano. La densidad obtenida para este compuesto es de 100%, y la porosidad encontrada es porosidad abierta, generando una dureza Vickers (HV) de ~21.3GPa, que es alta comparada con los resultados obtenidos por Newman en 2014 que varían entre 8.9GPa y 21.4GPa. (Newman, 2014)

Las características de los granos de SiC y ZrB_2 vecinos se pueden atribuir a los defectos planares tales como fallas de apilamiento, que son más probables de ocurrir a temperaturas elevadas. Como la velocidad de difusión a esas temperaturas es extremadamente alta, se puede llegar a la eliminación de dislocaciones a través del fenómeno de difusión atómica, que también da como resultado el mecanismo de sinterización controlado por difusión. Esto es el reflejo de los resultados reportados por este grupo de investigación y mostrados en este trabajo en la figura 9.b. La presencia de oxígeno se debe a la difusión interna de los óxidos de circonio y de boro que se encuentran en la superficie de ZrB_2 luego de su

sintetización. El número de dislocaciones es menor que en las otras muestras y no tienen una dirección definida, indicando así, una vez más, que es la difusión atómica el mecanismo preferencial de sinterización. También, el hecho de que no aparezcan dislocaciones detrás de los bordes de grano limita la posibilidad de que ocurra una deformación plástica.

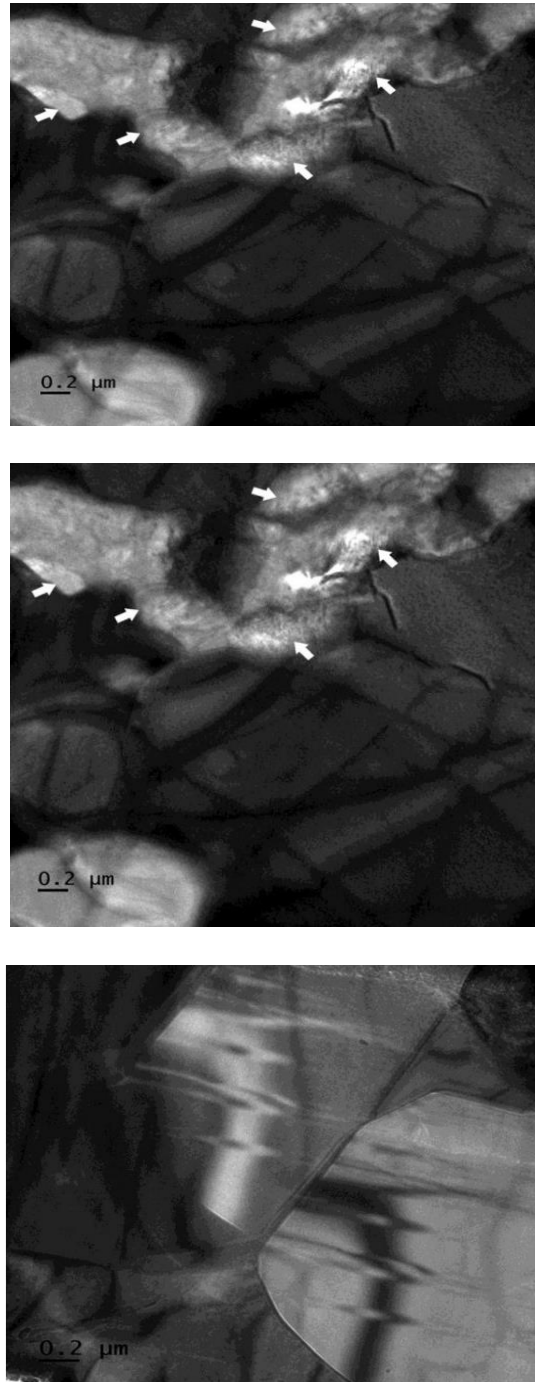


Figura 8. Imágenes TEM con las muestras de sinterización a diferentes temperaturas a) 1700°C, b) 1800°C, c) 2000°C

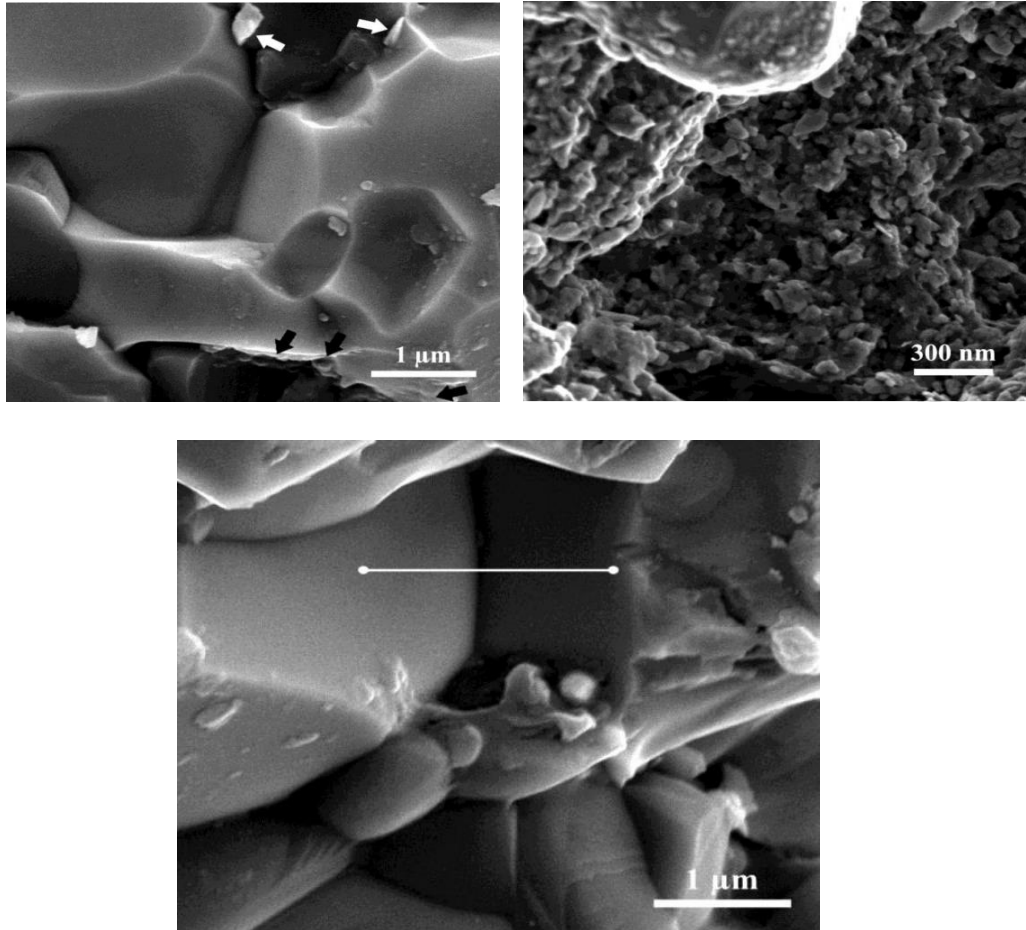
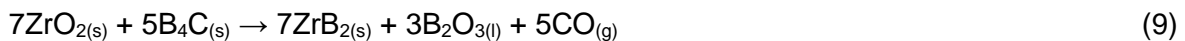


Figura 9. Imagen SEM para las muestras sinterizadas a 1800°C y 2000°C. A 1800°C (a) se ve porosidad cerrada. La imagen de la muestra sinterizada a 2000°C (b) muestra que la difusión atómica es el mecanismo de sinterización que prevalece a esta temperatura.

Algunos intentos se han realizado para sintetizar ZrB_2 utilizando directamente B, C y Zr, con el fin de conseguir tamaños de grano moderados y mejores propiedades mecánicas y de resistencia a la oxidación. Un ejemplo de estos estudios es el realizado por Zhang G.-J. et al. usando el carburo de boro como aditivo. B_4C se ha utilizado ampliamente como material estructural debido a su combinación única de alta dureza, alta resistencia mecánica y baja densidad. Sin embargo, su uso es limitado ya que es difícil de sinterizar y su baja resistencia a la fractura. Por ello se utiliza no como fase principal sino como aditivo en mezclas con TiB_2 y ZrB_2 . Estos materiales tienen una mejor sinterabilidad, tenacidad, resistencia mecánica y conductividad comparados con los materiales monolíticos.

La síntesis de diboruro circonio se hace *in situ* con la reacción de óxido de circonio y carburo de boro (incluso con adición directa de grafito), de acuerdo a las siguientes reacciones:



$\Delta H_{(298K)} = +1385.588 \text{ kJ/mol}$ $\Delta G_{(298K)} = +1113.223 \text{ kJ/mol}$ // Temperatura mínima para que la reacción sea favorable en vacío= 1219°C

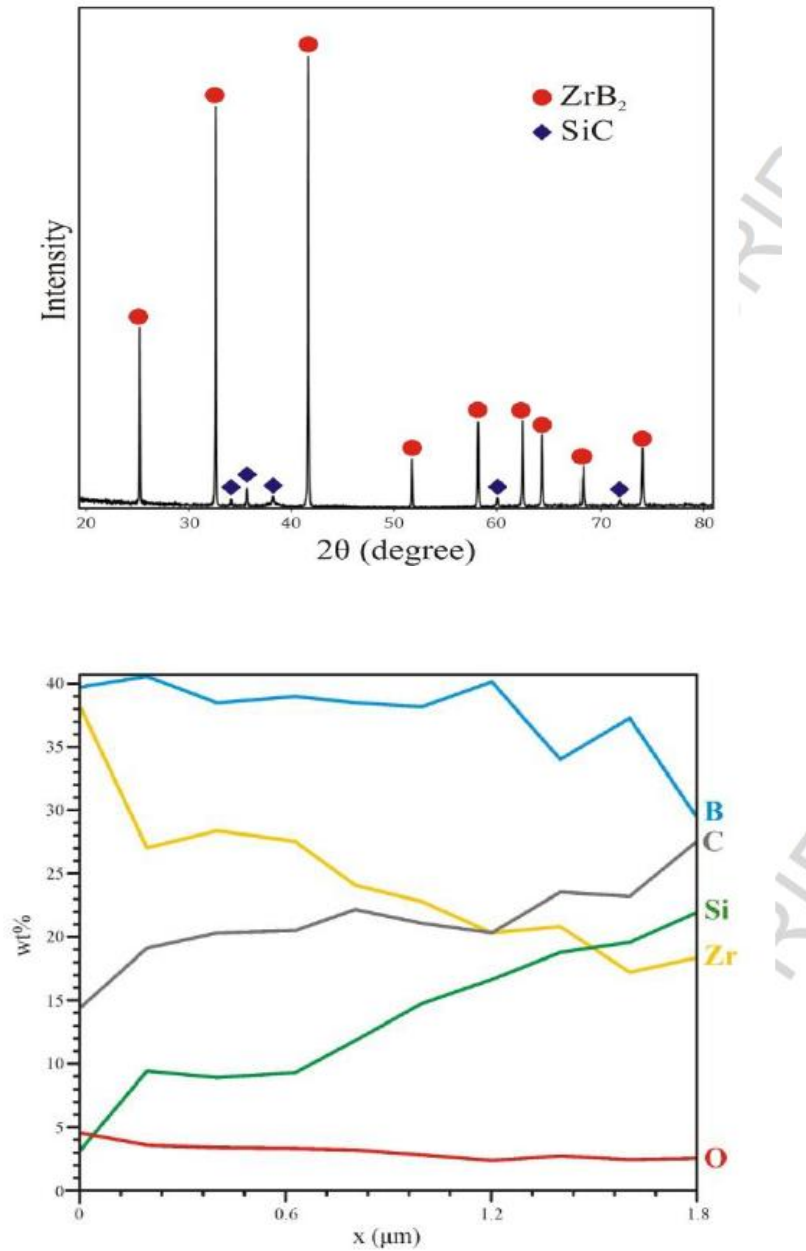
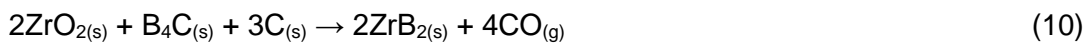


Figura 10. (a) Difracción de rayos X de la muestra sinterizada a 2000°C. (b) Prueba de escaneo lineal de la muestra desde el centro hasta el borde de grano.



$\Delta H_{(298K)} = +1175.262 \text{ kJ/mol}$ $\Delta G_{(298K)} = +961.366 \text{ kJ/mol}$ // Temperatura mínima para que la reacción sea favorable en vacío= 1428°C (Zhang, y otros, 2014)

ZrB₂ se puede sintetizar mediante las siguientes rutas: reducción con B₄C (Reacción (9)), método de reducción boro / carbotérmica (reacción (10)), reacción directa de polvos precursores elementales (reacción (11)), método de reducción borotérmica (Reacción (12)), y el método de reducción carbotérmica (Reacción (13)).



Se ha reportado que las reacciones 11 a 13 ocurren a 1000°C, lo que hace que sea más simple la sinterización de los materiales compuestos y con ellos, estas reacciones se han convertido en unas de alto interés en el procesamiento por HIP (Figura 11). (Fahrenholtz & Chamberlain, 2009)

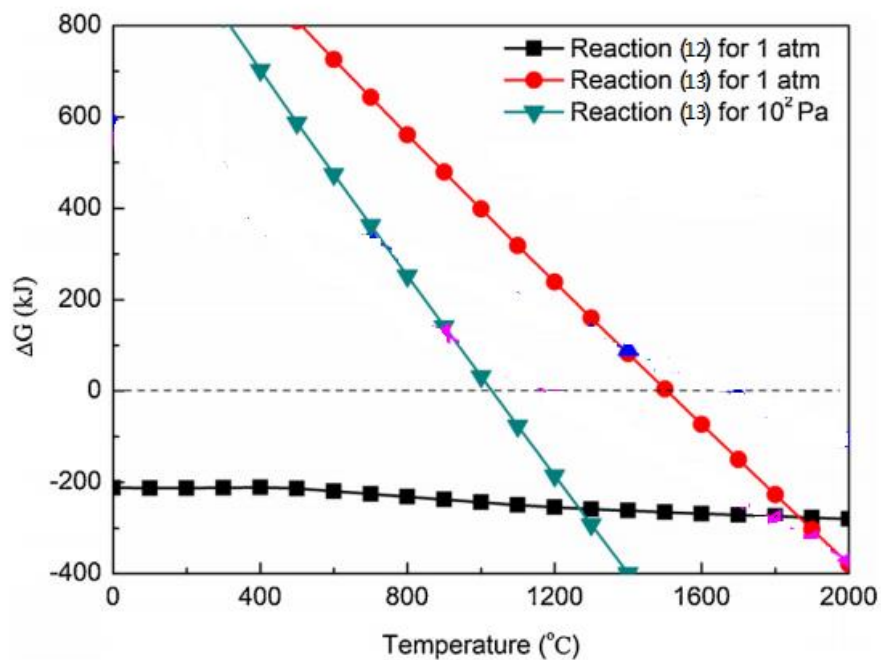


Figura 11. Cambio en la energía libre de Gibbs para las reacciones 12 y 13 en función a la temperatura y con presión de CO.

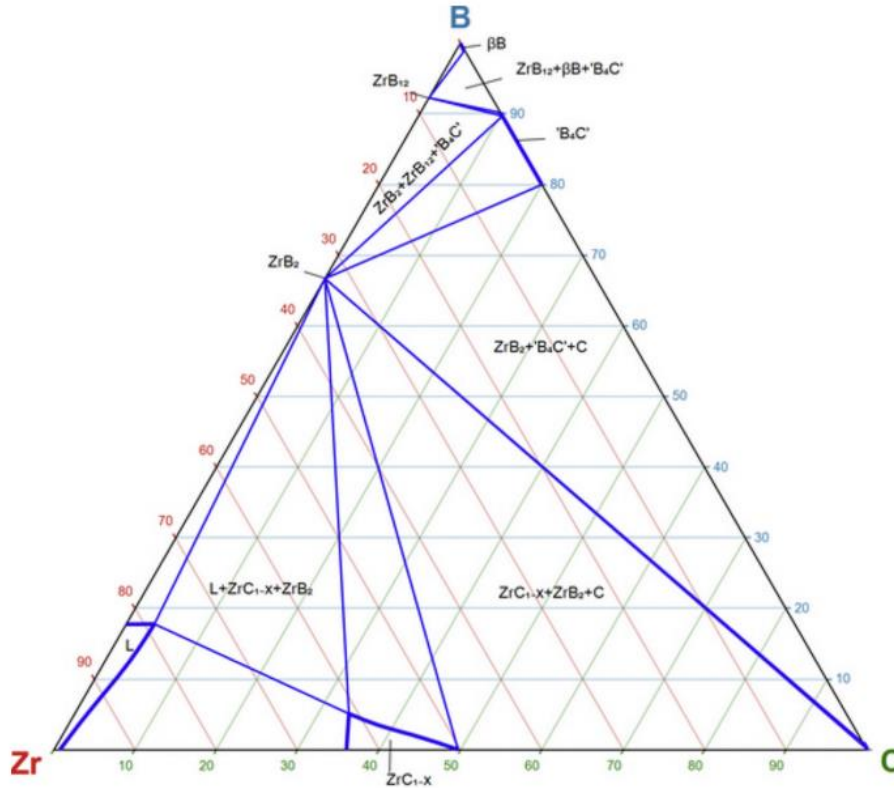


Figura 12. Sección isoterma a 1900°C del diagrama de fases ternario de Zr, C y B.

El diagrama de fases ternario para B, Zr y C se presentó en este estudio y en el presente trabajo se muestra en la figura 12, y allí se evidencia que controlando la relación molar inicial se puede obtener tanto el carburo de boro como el diboruro de circonio como un material compuesto estable a esta temperatura.

Debido que hay una buena porción formada de ZrC, como se evidencia en este diagrama de fases, se investigó sobre la posibilidad de realizar una síntesis de ZrB₂ utilizando este carburo, y se encontró que la reacción 14 puede presentarse, siendo favorable a todas las temperaturas a las que se desarrolló el estudio, desde 0°C hasta 2000°C (con ΔG alrededor de los -300kJ)



El carburo de circonio se genera mediante la siguiente reacción:



Con estos resultados preliminares, se hizo una comparación entre las reacciones hechas con polvo de circonio y con óxido de circonio con procesamientos de 3 pasos. Las mezclas

de polvo de partida se molieron a una velocidad de 560 rpm durante 8h en acetona usando bolas de Si_3N_4 en un molino de bolas planetario en recipientes de nailon con una proporción de masa de bola a polvo de 2: 1 y se secaron por evaporación rotatoria. El prensado en caliente reactivo se llevó a cabo en un horno de grafito. Por último se hizo una presinterización a 1000°C para promover la reacción 11, un segundo paso de presinterización a 1650°C para eliminar el óxido de boro, y un paso final de sinterización a 2000°C y una presión de 30MPa con Ar.

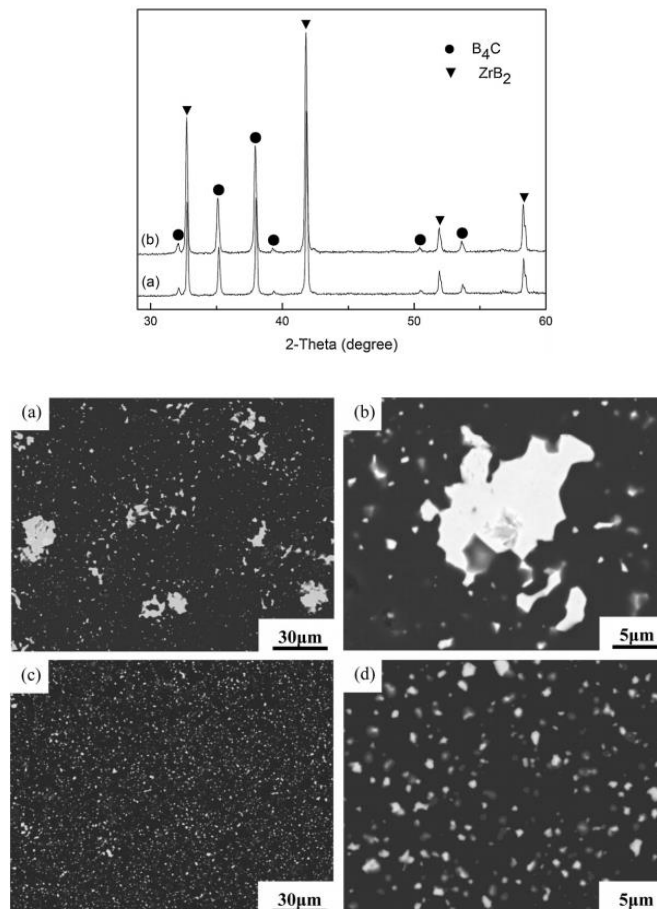


Figura 13. (A) Difracción de rayos X de las dos muestras estudiadas. (B) SEM para las muestras sinterizadas con polvo de Zr (a y b), y para las muestras sinterizadas con polvo de óxido de circonio (c y d)

Se ven algunos poros en la muestra con Zr mientras que se detectó poca o ninguna porosidad en la segunda muestra (las fases en blanco y negro fueron B_4C y ZrB_2 , respectivamente). Los granos de ZrB_2 en la primera muestra son inhomogéneos y tienen una distribución de tamaño de grano bimodal, que consistía en granos finos de ZrB_2 con tamaño de 1-2 μm y grandes granos de ZrB_2 de aglomeración con tamaño de 10-30 μm .

Sin embargo, los granos de ZrB_2 con un tamaño de grano fino de 1-2 μm en la segunda muestra están distribuidos homogéneamente en la matriz B_4C .

Las propiedades mecánicas medidas fueron la dureza Vickers, con valor máximo para el polvo sinterizado con ZrO_2 ($33.0 \pm 1.3 GPa$), densidad de 98.8% y resistencia a la fractura de $4.1 \pm 0.2 MPa \cdot m^{1/2}$. Se entiende que las propiedades superiores de este material compuesto se deben a la alta densidad y su microestructura con granos homogéneos y límites de grano bien definidos.

Durante el año 2016, en el instituto de materiales funcionales en la Universidad de Donghua en Shanghai se estudiaron las propiedades del diboruro de circonio enriquecido con 20% de carburo de silicio. En este estudio se buscó comprobar la resistencia al estrés térmico que tienen estos materiales compuestos cuando se producen para ser usados en los vehículos de salida y reentrada a la tierra, ya que las condiciones que en esos momentos se generan demandan un material con características únicas en resistencia, para lo que, como se ha mencionado anteriormente, el ZrB_2 ha demostrado ser un candidato ideal.

Cuando el ZrB_2 -20%SiC se refuerza con WC este compuesto presenta una resistencia a la oxidación en atmósfera inerte y en presencia de oxígeno (Monteverde & Silvestroni, 2016).

Para verificar que se haya generado una mejora en el material, sinterizado por HIP, se hizo una comparación entre el material sin reforzar y reforzado. Las densidades reportadas fueron de 5.55 y 6.04 gcm^{-3} , respectivamente. Los tamaños de grano para el diboruro de circonio fueron de $1.9 \pm 0.8 \mu m$ y $1.0 \pm 0.4 \mu m$, mostrando que tamaños de grano pequeños llevan a densidades mayores. Los resultados en este reporte muestran (mediante los TEM, SEM y EDS) que hay formación clara de los bordes de grano, junto con la formación de otras especies reactivas entre W, Zr y B, que se comprueban por XDS. (Zhang, y otros, 2017).

La difusividad térmica de los dos materiales compuestos se midió desde temperatura ambiente hasta $1800^\circ C$, encontrando que, aunque para el material sin refuerzo es el doble del material con WC, cuando se llega a ultra alta temperatura las difusividades llegan a un mínimo. La temperatura de Debye está entre $500^\circ C$ y $900^\circ C$, con lo que se puede inferir que a las temperaturas de trabajo la conductividad térmica sea alta teniendo en cuenta que la difusividad térmica, aunque disminuye exponencialmente para los materiales compuestos, termina siendo una conductividad térmica constante luego de alcanzar ultra altas temperaturas (Fig. 14).

La baja conductividad térmica del material reforzado se debe a la baja contribución electrónica y fonónica, como se ve en la figura 14. Para darle una explicación a estas características a nivel de microestructura se comparó la resistencia térmica interfacial y la resistencia eléctrica interna interfacial utilizando el modelo de Brick Layer. Aunque la resistencia térmica del material sin reforzar es claramente menor que el material reforzado a temperatura ambiente ($5.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{K/W}$ para el material sin reforzar y $1.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{K/W}$ para el material reforzado), a ultra alta temperatura las resistencias se hacen iguales ($\sim 4 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{K/W}$). Si se tiene en cuenta que la conductividad térmica de WB es mucho menor que la de ZrB_2 y SiC (Okada, Kundou, & Lundstrom, 1995), las resistencias térmicas de los límites de grano ZrB_2/WB , ZrB_2/WB y ZrC/WB debe ser grande. En la figura 15 se observa algunos de los resultados que se presentan en el artículo mostrando la presencia de fase vítrea en los bordes de grano. Es posible que la formación de estas fases vítreas tenga lugar durante el ciclo de calentamiento y, potencialmente, mojará los límites de grano SiC / SiC y SiC / ZrB_2 adyacentes al mismo tiempo. El aislamiento de ZrB_2 o de los granos de SiC semiconductores por película vítrea de baja conductividad (WB) causa el aumento de la resistencia térmica interfacial, sin embargo, el proceso sólo domina en la zona próxima a la fase vítrea. Como la resistencia térmica interfacial calculada refleja el efecto promedio de todos los límites de grano, por lo tanto, el valor en el material compuesto reforzado es sólo ligeramente inferior al material sin reforzar a $1800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Por el refuerzo del refinamiento del grano y la formación de soluciones en el mismo, la conductividad térmica de la cerámica cae normalmente a temperatura ambiente, debido a los efectos aumentados de la dispersión fonónica de las imperfecciones existentes en la muestra (impureza, vacancias, dislocaciones, etc.). En este trabajo, sin embargo, los resultados indican que el efecto es insignificante a alta temperatura ya que la conductividad térmica del fonón se hace despreciable. Además, la eliminación de la fase vítrea basada en óxido en su microestructura mediante aditivos (por ejemplo, WC) es crítica y es una ruta alternativa para mejorar aún más la conductividad térmica de las cerámicas de ultra alta temperatura basadas en ZrB_2 .

En un artículo publicado en el año 2016 en la revista *Ceramics International*, un grupo de investigadores del Colegio de Ciencia de Materiales e Ingeniería trabajaron en la respuesta térmica de composites de diboruro de circonio reforzado con carburo de silicio (Zhang, y otros, 2016).

La respuesta térmica es principalmente responsable de la diferencia en la temperatura superficial de diversos materiales de protección térmica. Hald señaló que las reacciones

catalíticas de los átomos disociados en la superficie contribuyeron al salto de temperatura en la superficie de cristales de SiC de 400 K para el SiC con la transición de la oxidación pasiva a la activa. (Hald, 2003)

La investigación de la respuesta a la temperatura superficial de los materiales compuestos a base de ZrB_2 (generalmente con adiciones de SiC) expuestos al aire disociado ha resultado ser completamente diferente a otros materiales que contienen Si. Hu investigó el efecto del contenido de SiC en la respuesta de temperatura de ZrB_2 -SiC (Hu, Gui, Yang, Dong, & Zhang, 2013). En comparación con los compuestos que contienen 15% y 30% de SiC, los compuestos de ZrB_2 -10 vol% SiC exhibieron la temperatura superficial más alta y en este trabajo de la revista *Ceramics International* se hizo un estudio donde se dio más atención al mecanismo de respuesta de la temperatura de la superficie en condiciones altamente oxidantes.

El estudio de oxidación se realizó en dos pasos, una pre-oxidación con gas oxígeno puro y luego con oxígeno disociado con asistencia de microondas. Esto con el fin de poder analizar todas las etapas de oxidación que puede presentar el material al ser expuesto a ambientes altamente oxidantes como los que se presentan en la salida y re-entrada de la atmósfera.

La figura 16 muestra los resultados obtenidos por SEM de la muestra pura (a), la muestra pre-oxidada (b) y un XDR de la muestra luego de los dos procesos. Después de la preoxidación a 1500 ° C en aire estático, la superficie de la muestra es oscura y completamente cubierta con fase vítrea de borosilicato liso. ZrB_2 como la fase principal acompañada de una pequeña cantidad de SiC se detectó en la muestra original sin ninguna otra fase. Para el espécimen pre-oxidado, el componente predominante de la escala de óxido es la circona monoclinica, y un pico de difracción débil en torno a 30° correspondía a la circona tetragonal. Además, un pico amplio entre 15 ° y 25 ° podría atribuirse a la presencia de vidrio amorfo sobre la superficie, lo cual era consistente con la morfología superficial de la muestra.

En la figura 18 se ve que la superficie del espécimen original después de estar expuesta a oxígeno disociado era muy rugosa, y principalmente compuesta de circona. Se presentan muchos clústeres irregulares y poros en la superficie, lo que podría atribuirse a la evaporación de productos gaseosos a medida que la temperatura de la superficie aumenta rápidamente. La muestra original durante la prueba sufrió una alta degradación. Para la muestra pre-oxidada ensayada en las mismas condiciones, la superficie resultó bastante plana y no se identificó ninguna otra fase condensada excepto los granos de circona fina debido a la evaporación del vidrio de borosilicato a una presión muy baja.

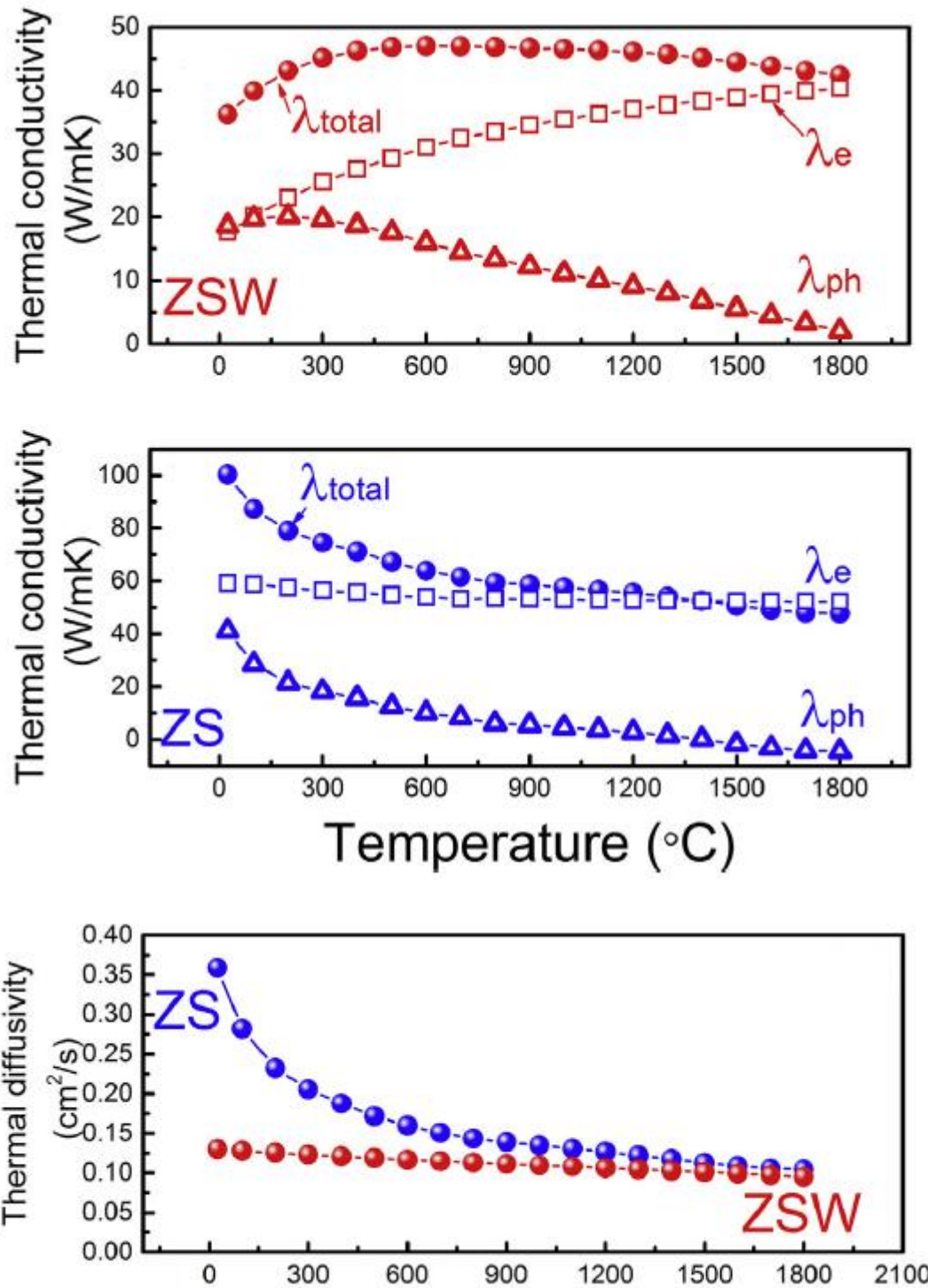


Figura 14. Conductividad térmica y difusividad térmica para los materiales compuestos que contienen carburo de wolframio (ZSW) y para el material sin reforzar (ZS)

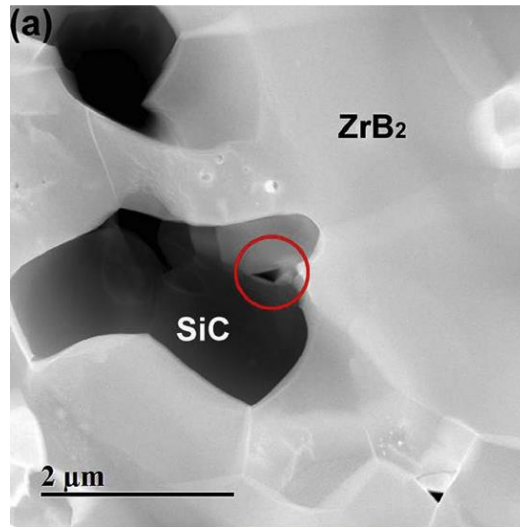


Figura 15. Imagen HAADF identificando la presencia de fase vítrea en los bordes de grano del material compuesto.

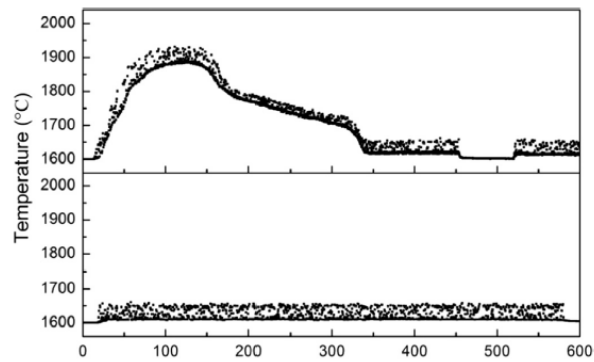


Figura 16. Historial de la temperatura superficial para la especie original (arriba) y la especie pre-oxidada (abajo) luego de la oxidación con O atómico.

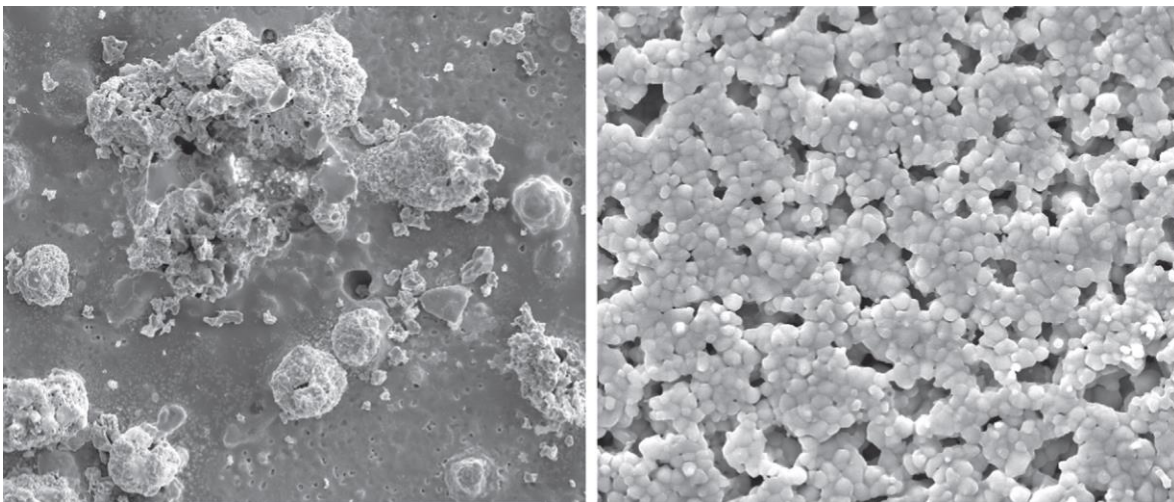


Figura 17. Imágenes SEM de los composites después de la prueba de oxidación con O atómico: Muestra original (derecha); Muestra pre-oxidada (izquierda)

El componente superficial y la microestructura tienen una influencia significativa sobre la temperatura superficial, observado en la figura 17, es responsable del rendimiento a alta temperatura de los materiales compuestos basados en ZrB_2 . Sin embargo, el mecanismo de respuesta de la temperatura superficial para compuestos de ZrB_2 -SiC a alto flujo de entalpía todavía no está claro. Se ha reconocido ampliamente que la respuesta de temperatura de los compuestos en el oxígeno atómico puede estar asociado con el efecto catalítico de la superficie. Cuando los materiales compuestos a base de ZrB_2 se exponen a ambientes de ultra alta temperatura, baja presión y oxígeno atómico, las especies atómicas se difunden parcialmente en la superficie. En el presente experimento, una temperatura superficial de la muestra pre-oxidada aumentó $\sim 5^\circ C$, lo que podría estar relacionado con la reacción catalítica del oxígeno atómico en la superficie.

La principal razón para el salto de la temperatura superficial de la muestra original expuesta al oxígeno disociado es la oxidación de los compuestos, acompañada por la liberación de una gran cantidad de calor. En la figura 18 se muestra las entalpías de reacción respecto a la reacción de oxidación de las muestras en distintos medios oxidantes. Es notorio que las entalpías de reacción para ZrB_2 y SiC oxígeno atómico son mucho más bajas que aquellas con oxígeno molecular, por lo que hay una mayor liberación de calor en las primeras. Adicionalmente, la energía de liberación por unidad de tiempo también depende de la velocidad de oxidación. El aumento de la tasa de oxidación debido a la alta actividad de los átomos de oxígeno y su difusión a lo largo de la superficie dan lugar a diferenciaciones en la cantidad de energía liberada en cada reacción.

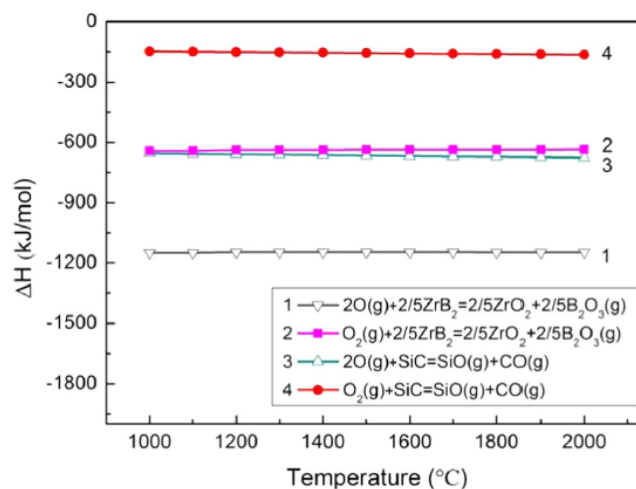


Figura 18. Variaciones en las entalpías de reacción en función de la temperatura para el ZrB_2 y SiC en diferentes condiciones oxidantes.

“Como los compuestos ZrB_2 -SiC están expuestos a oxígeno disociado a alta temperatura, existen reacciones de oxidación y reacciones de recombinación catalítica que compiten entre sí. Se puede esperar que una gran cantidad de oxidante se consuma debido a la oxidación rápida en la etapa inicial del ensayo, que inhibe las reacciones catalíticas de los átomos disociados en la superficie de la muestra. Además [...] la energía liberada de la reacción de oxidación con oxígeno atómico es en realidad igual a la energía suma de la reacción catalítica de los átomos de oxígeno y la reacción de oxidación con oxígeno molecular. Por lo tanto, el salto de temperatura de la muestra original en la prueba inicial se atribuye principalmente a la oxidación del material compuesto. A medida que aumenta el espesor de la escala de óxido, la temperatura superficial de los compuestos, así como la velocidad de oxidación, disminuyen gradualmente. Debido a que la velocidad de oxidación es menor que la de la muestra original en la etapa de prueba inicial, la temperatura superficial no salta, sino que aumenta a ± 10 °C después de abrir de nuevo el generador de microondas y esto podría estar relacionado con la combinación de oxidación y reacciones catalíticas durante la pre-oxidación.

La fase vítrea de borosilicato que se expone en la superficie, como barrera protectora para limitar la difusión del oxidante en la parte interna de la matriz y mejorar la resistencia a la oxidación, es la razón esencial de que la temperatura superficial relativamente baje en la muestra durante la prueba. En consecuencia, antes de utilizar los compuestos en el entorno de alta temperatura, baja presión y oxígeno atómico, la fabricación de compuestos ZrB_2 -SiC pre-oxidados en aire estático puede considerarse como un método prometedor para inhibir el fenómeno de salto de temperatura de compuestos durante el servicio.” (Zhang, y otros, 2016)

Para mejorar las características térmicas y mecánicas la adición de fases secundarias distintas se ha estudiado ampliamente con el fin de promover una optimización las dificultades en la sinteribilidad y aumentar sus propiedades de resistencia mecánica, térmica y oxidativa. Uno de esos estudios hechos fue desarrollado por Chakraborty y otros en el año 2014, donde se utilizó un diboruro de titanio ya que tiene varias aplicaciones tales como material de resistencia estructural para armamentos, herramientas de corte, microelectrónicos, crisoles de alta temperatura, protectores inertes, entre otros, debido a su baja densidad, alto punto de fusión, alta conductividad eléctrica y dureza. (Chen, Zhang, & Fu, 2009).

En el trabajo de Chakraborty se hizo un estudio de las propiedades mecánicas y térmicas de un material compuesto con matriz de ZrB_2 y aditivo de TiB_2 variando sus porcentajes de composición de 0 a 30% m/m.

De los primeros hallazgos que se hicieron fueron los que se derivaron de la densidad del compuesto, donde se encontró que la densidad relativa aumenta con la cantidad de TiB_2 que se adiciona. La fase secundaria forma una solución sólida con el diboruro de circonio, y esta fase secundaria genera un retraso en la migración en el borde de grano con lo que se inhibe el crecimiento del mismo, promoviendo la densificación. Los resultados de XDR confirmaron la formación de la solución sólida. Durante la formación de la solución sólida, hay dos fenómenos principales que se pueden diferenciar que son un gradiente de composición en la microestructura que se limita en la superficie de grano y una concentración fija de diboruro de titanio como aditivo en los bordes de grano de ya que la fase dispersante y la fase dispersa tienen distintos coeficientes de difusión, y la sinterización lleva a granos finamente definidos (figura 19).

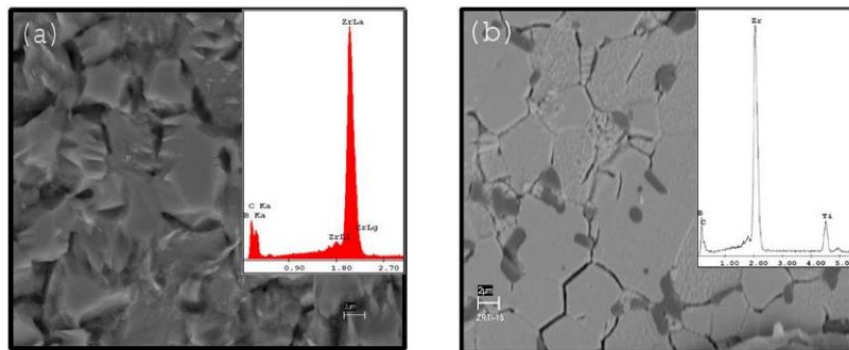


Figura 19. Imagen FESEM del material compuesto de ZrB_2/TiB_2 .

Dentro de las propiedades mecánicas evaluadas en este estudio (Tabla 2) se encontró que a medida que la carga del indentador aumenta en la medición de la dureza Vickers, esta disminuye debido a la recuperación elástica de la indentación después de remover la carga. Los valores de K_{IC} aumentan a medida que la cantidad de aditivo aumenta, y para el sistema con 5% de TiB_2 se encontraron valores bajos ya que bajo estas condiciones (como se mostró anteriormente con la adición de SiC) no se obtienen los resultados óptimos de densidad.

“Se produce una región delaminada de acuñamiento en el sistema ZrB_2-TiB_2 20% m/m que se extiende más allá del borde de la ranura de rayado que es más prominente a una carga más alta (10N). Los bordes forman ángulos inclinados con fallas por cizallamiento durante

el deslizamiento y la propagación de fractura se rompe en la zona donde ocurre dicha fractura. También se observa que las grietas en la vecindad de la fractura pueden resistir por el material y formar bifurcación y grietas en forma que rodean el aditivo. Esto indica que el sistema ZrB_2-TiB_2 modifica la ruta de fractura y la energía se consume en la propagación de la grieta. Se encuentra que las huellas de las grietas en ambas fracturas son lisas, de naturaleza recta y las anchuras no cambian significativamente con el deslizamiento del indentador indicando una adhesión más pronunciada de ambas superficies de contacto". (Chakraborty, Debnath, Mallick, & Das, 2014)

	Composición	Dureza Vickers (GPa)				K_{IC} (MPa(m) ^{1/2})	
		1kgf	500gf	300gf	200gf	1kgf	500gf
1	ZrB_2	14.40±1.33	15.48±1.45	15.73±1.37	15.26±1.28	2.52±0.13	2.76±0.11
2	$ZrB_2+TiB_2(5wt\%)$	15.39±1.46	15.62±1.28	15.72±1.42	16.72±1.37	2.48±0.14	1.69±0.14
3	$ZrB_2+TiB_2(10wt\%)$	17.99±1.52	18.04±1.34	18.98±1.41	21.11±1.34	2.76±0.18	2.47±0.12
4	$ZrB_2+TiB_2(15wt\%)$	18.83±1.43	19.36±1.36	20.03±1.48	20.21±1.47	2.85±0.15	2.35±0.16
5	$ZrB_2+TiB_2(20wt\%)$	20.56±1.49	20.54±1.28	20.58±1.34	20.93±1.43	2.72±0.16	2.13±0.16

Tabla 2. Propiedades mecánicas de los materiales compuestos reforzados con diboruro de titanio. Extraído de Chakraborty, Debnath, Mallick, & Das, 2014.

Para un estudio más profundo sobre las propiedades mecánicas de los cerámicos formados con diboruro de circonio, Fahrenholtz publicó un estudio en el año 2017 donde este se reforzó con B_4C , aditivo que ha sido comentado anteriormente en este escrito. Las densidades relativas obtenidas son del 99,9% por el principio de Arquímedes. La dureza Vickers tiene un valor máximo de 21.4 ± 0.5 GPa para el compuesto con 40% de carburo de boro, y la tenacidad a la fractura (K_{IC}) tiene un valor de 5.3 ± 0.5 MPa $m^{1/2}$ para la misma muestra (Fahrenholtz, Hilmas, & Neuman, 2017). Al comparar estos valores con los reportados en la tabla 2, se hace evidente que el B_4C genera un refuerzo mecánico superior al diboruro de titanio. El módulo elástico del compuesto está entre 515 y 525 GPa. Aunque el carburo de boro tiene un módulo elástico muy bajo (455GPa), el compuesto no bajó significativamente su módulo de Young ya que en la molienda se incluyó WC como impureza y este tiene un módulo bastante alto (~640GPa). La presencia de esta impureza se confirmó por XDR (figura 20).

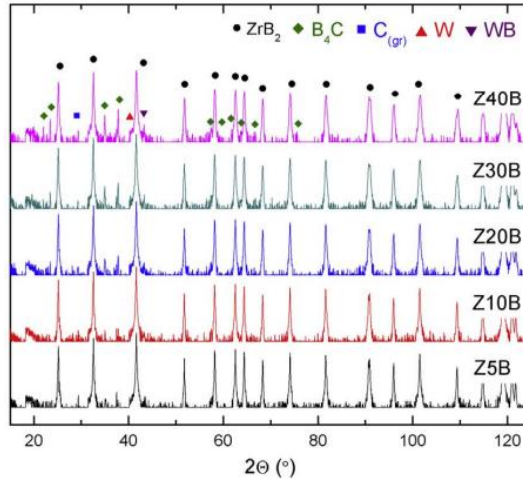


Figura 20. Patrón de difracción de rayos X para el cerámico sinterizado de ZrB₂-B₄C con trazas de WC

Un análisis de fallo de tipo Griffith usando un valor de parámetro Y de 1,59 predijo un tamaño de falla crítico calculado de ~ 30 μm para todas las composiciones. “Tanto el tamaño del grano ZrB₂ como el tamaño máximo del clúster B₄C son más pequeños que el tamaño de falla crítico calculados, por lo que es poco probable que sean defectos limitantes de resistencia en estas muestras. La uniformidad del tamaño del defecto crítico calculado sugiere una fuente extrínseca para las fallas que limitan la resistencia. Dado que los especímenes fueron acabados utilizando 400 abrasivos de diamante de grano (~ 30 μm), esto parece ser una razón probable para este fenómeno). Las observaciones de las superficies de fractura por microscopio óptico estereoscópico revelaron que los orígenes de la falla se encontraban predominantemente en los bordes, aunque varias muestras exhibieron grietas superficiales. Los bordes de los especímenes terminaron deformados en polvo después de la trituración final. Por lo tanto, el daño sub-superficial inducido por la máquina en los bordes de la muestra parece ser el defecto predominante de limitación de la formación de las fallas en este composito”. (Fahrenholtz, Hilmas, & Neuman , 2017). Esto ya había sido descrito previamente por el mismo autor en trabajos previos. (Fahrenholtz, Hilmas, & Neuman , 2015).

ZrB₂ Sinterizado por Moldeo en gel (gel-casting)

Para realizar una comparación con métodos alternativos, que permitan la formación de piezas con formas complejas, se han desarrollado pocos estudios donde se utilicen rutas sin presión. Dentro de estas rutas, una de las que se muestra como atractiva para la formación de estructuras complejas y de muy alta calidad es el moldeo en gel (gel casting, GC). En los últimos 10 años en el motor de búsqueda ScienceDirect solo se encuentran un total de 34 referencias que incluyan estudios de desarrollos con diboruro de circonio por GC. De estas referencias solo 6 son artículos directamente relacionados por este cerámico para usos como UHTC. La mayoría de compositos se elaboran utilizando HIP, ya que para estas aplicaciones se necesita que la densidad sea muy elevada. Sin embargo este proceso siempre limita el conformado a tamaños moderados y geometrías relativamente simples. La elaboración de compuestos con formas complejas requiere procesos costosos y muy largos en tiempo. En los últimos años se ha comenzado a extender una atención por métodos alternativos sin presión, pero no muestran claramente una intencionalidad de desarrollo en estas metodologías debido a su complejidad en cuanto a la caracterización y estandarización de todos los aditivos que deben introducirse en el procesamiento para generar propiedades significativamente comparables con las que se obtienen por HIP.

R. Zhang y colaboradores en 2014 estudiaron una ruta para hacer UHTC de ZrB₂-SiC reforzado con óxido de boro y fibra de carbono, previamente propuesta por R. He y colaboradores en el 2013 para eliminar las impurezas tipo óxido que están presentes en la superficie del ZrB₂ dado que estos, al promover los mecanismos de densificación de evaporación-condensación, hacen que se genere crecimiento de grano inducido por óxidos, dando lugar a que el material no pueda llegar a TD.

He se basó en un resultado que había obtenido previamente donde había utilizado ácido poliacrílico como dispersante. En todos estos procesos, la preparación de una suspensión cerámica con alta carga sólida y baja viscosidad es el problema más importante. Con el fin de obtener una suspensión cerámica de este tipo, se debe prestar más atención a la elección y control del dispersante, la concentración del dispersante y el valor del pH. Se preparó una suspensión de ZrB₂-SiC con una carga sólida de 50% en volumen utilizando PAA. Sin embargo, se encontró una viscosidad muy alta, 3,1 Pa s a la velocidad de cizallamiento de 60 s⁻¹. Por lo tanto para el estudio presentado en 2013 por el mismo grupo de investigación, se utilizó polietilenoamina ramificada (PEI) ya que En comparación con otros dispersantes poliméricos, polietilenoamina ramificada (PEI) tiene una estructura química, como se muestra en la figura 21, que puede presentar mejor comportamiento de

estabilización estérica. Además, tiene una alta densidad de carga positiva que le permite adsorberse firmemente sobre sustratos cargados negativamente, resultando en una mayor fuerza electrostática en una suspensión. (He y otros, 2013)

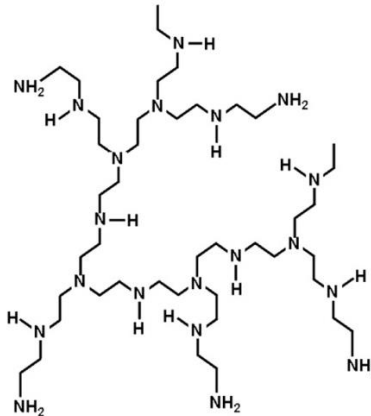


Figura 21. Estructura química de PEI

La estabilidad de los sistemas coloidales acuosos puede controlarse generando una carga sobre las superficies de partículas cerámicas suspendidas. La energía potencial repulsiva resultante, $V_{\text{electrostat}}$, tiene dependencia exponencial con el distanciamiento. Su resistencia depende del potencial superficial inducido en las partículas coloidales que interactúan y de las propiedades dieléctricas del medio. El potencial electrostático para partículas cerámicas, por ejemplo ZrB_2 , sigue el conocido modelo de doble capa. El potencial zeta se suele utilizar como criterio para la carga superficial porque está cerca del potencial Stern y puede medirse. El potencial zeta, siendo un potencial de corte, refleja el efecto de dispersión electrostática. Cuanto mayor sea el potencial zeta relativo (medido en mV), mejor será la dispersión del polvo en el medio. Además, la estabilización estérica también proporciona una ruta para controlar la estabilidad de la suspensión. Cuando dos partículas cerámicas con capas de polímero adsorbidas se aproximan entre sí a una distancia de menos del doble del espesor de la capa adsorbida, se produce una interacción entre las dos capas.

En la figura 22 se muestra las curvas de potencial zeta de ZrB_2 y SiC en agua desionizada en presencia y ausencia de PEI. Los puntos isoeléctricos obtenidos fueron 6.7 y 4.2 respectivamente y con la adición de PEI al 0.6% en peso, estos se movieron a pH más altos y los potenciales zeta (ζ) obtenidos se incrementaron en 24mV respecto a los que se obtienen sin el agente dispersante. Con una concentración inferior a 0.6% el valor de ξ es bajo debido que hay un bajo potencial electrostático de repulsión y por ello no hay una barrera suficientemente alta para evitar la aglomeración. Por encima de esta concentración

se genera una sobresaturación en la superficie del polvo cerámico, lo cual incrementa la fuerza iónica, comprimiendo la doble capa eléctrica y con ellos disminuyendo el potencial de repulsión, y también se genera un puenteo por la formación de macromoléculas entre el polvo cerámico.

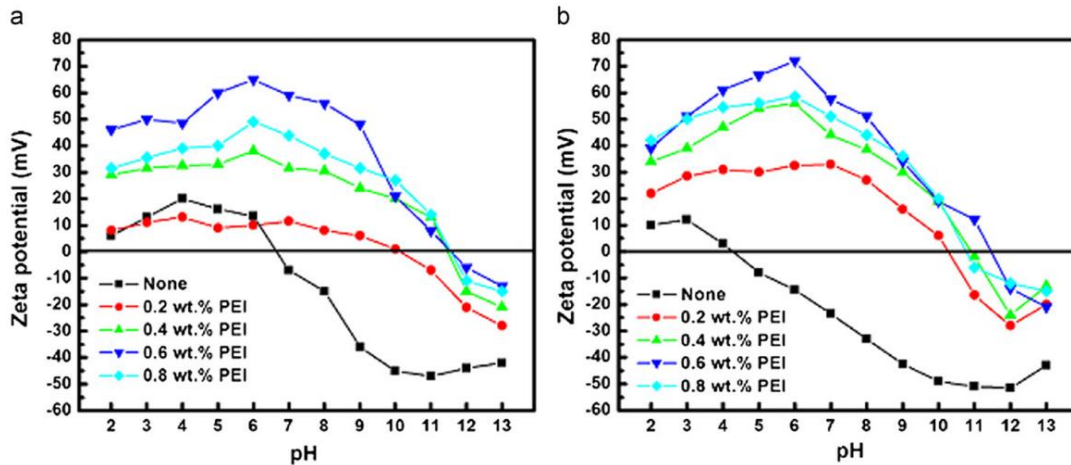


Figura 22. Potencial zeta para ZrB_2 (a) y SiC (b) en presencia y ausencia de PEI

Utilizando la ecuación de potencial de interacción (Eq. 3), se encontró que el potencial interpartícula para la suspensión con 0,6% en peso de PEI es repulsivo, indicando que las partículas de ZrB_2 se repulsarían entre sí y finalmente formarían una suspensión estable. Para las suspensiones de SiC , todos los potenciales son atractivos, lo que significa que las partículas de SiC podrían atraerse fuertemente entre sí. Sin embargo, la suspensión de SiC con 0,6% en peso tuvo la interacción interpartícula atractiva más baja, indicando que esta suspensión es la mejor dispersa. Por consiguiente, el 0,6% en peso de PEI fue la concentración óptima de dispersante para la suspensión de ZrB_2 y SiC .

El estudio reológico de estas suspensiones mostró que el pH de menor viscosidad es de 6, y fue este el que se tomó como punto de partida. A este pH y con la concentración de 0.6% en peso de PEI se encontraron las menores viscosidades (estas fueron evaluadas en función de la velocidad de cizalla en un reómetro). Con estas características se logró preparar una suspensión cerámica de 52% de contenido sólido con una viscosidad baja de $980\text{mPa}\cdot\text{s}$ a 100s^{-1} y otra de 55% de contenido sólido con una viscosidad de $5\text{Pa}\cdot\text{s}$ para la misma velocidad de cizalla. La suspensión de mayor contenido sólido mostro un comportamiento de fluido dilatante, que es un comportamiento indeseable para este tipo de aplicaciones ya que una vez se tienen velocidades de cizalla altas, las partículas se mueven

rápidamente y se atraen una a la otra, con lo que la suspensión tendría una viscosidad mayor.

Para el método GC Zhang utilizó acrilamida como monómero y *N,N'*-metilenbisacrilamida como agente ligante. En el método de GC se requiere de un dispersante para estabilizar la suspensión. El pH en el cual se debe preparar suspensiones estables bien dispersas se mide por análisis del ζ . Se encontró que en un rango de pH entre 10 y 12 se puede lograr esta estabilización. En el estudio de las propiedades reológicas, que se hacen en la suspensión en verde, se evalúa el efecto de la concentración de dispersante en la viscosidad (donde se busca que la viscosidad sea mínima), los efectos del pH en la viscosidad (que serán acordes con los valores de la medición de ζ), la concentración en sólidos en la suspensión (donde se busca que haya una alta concentración en sólidos sin que la viscosidad sea mayor a elevados esfuerzos de tensión), y que el flujo de la suspensión no sea elevado. Otro aspecto importante es el tiempo de molienda, dado que se necesita que el dispersante se adsorba en la superficie hasta llegar a un equilibrio, con tamaños de partícula pequeños. Teniendo en cuenta esto, los autores encontraron que para GC se debe trabajar a 50% de concentración en sólidos a un pH de 10, con una concentración de PAA de 0,4% y un tiempo de molienda de 24 horas. Después de la sinterización se logró una densidad de 98% respecto a TD, tamaño de grado de 5 μ m para ZrB₂ y 2 μ m para SiC, sin porosidad abierta. La tenacidad a la fractura del material es igual a la obtenida por prensado para el material sin reforzar ($K_{IC} = 4.3 \pm 0.3 \text{ MPa m}^{1/2}$). El esfuerzo de flexión disminuye un 24% respecto al del material sin reforzar, de nuevo debido al bajo módulo de la fibra de carbono, junto con un 2% de porosidad. El endurecimiento del material se debe a las mismas razones que las presentadas para el material prensado. R. He. y colaboradores en el 2013 obtuvieron polvos de ZrB₂ y SiC de 2.10 μ m 1.47 μ m respectivamente.

La figura 23 muestra las microestructuras de la superficie de fractura de ZrB₂-SiC sinterizado a distintas velocidades de calentamiento. Durante la sinterización, los enlaces entre los granos en contacto se agrandan y se fusionan, y los poros existentes en el material en verde se reducen y eliminan debido a los mecanismos de sinterización explicados en este documento. Si la velocidad de calentamiento es alta, los poros residuales no son totalmente eliminados y existen a lo largo de los límites de grano. Con una velocidad de calentamiento de 5°C por minuto, casi no se pudo encontrar ningún defecto de microestructura. Una alta velocidad de calentamiento de 15°C por min impuso dificultad en

la eliminación de los poros durante la sinterización y por tanto del proceso de densificación no fue satisfactorio, ya que algunas grietas residuales significativas y poros residuales se observaron claramente en el compuesto ZrB_2 -SiC sinterizado. Los compuestos de ZrB_2 -SiC que se sinterizaron sin presión con una baja velocidad de calentamiento tuvieron propiedades mecánicas relativamente mejores que los compuestos que se sinterizaron sin presión a una velocidad de calentamiento elevada.

La temperatura de sinterización tuvo efectos significativos en la densificación y propiedades mecánicas de los compuestos ZrB_2 -SiC. Una mayor temperatura de sinterización sin presión dio como resultado mayores densidades relativas, una microestructura más fina y propiedades mecánicas mejoradas. Otra de las propiedades que se debe tener en cuenta para este proceso es el tiempo de remojo, ya que el aumento del tiempo de remojo completa el proceso de densificación. El efecto del tiempo de remojo en el crecimiento del grano fue menor en comparación con la influencia del tiempo de remojo en la densificación. Un mayor tiempo de remojo implica una mayor densidad relativa, una microestructura más fina y propiedades mecánicas mejoradas. Esta conclusión es soportada por los datos mostrados en la figura 24.

Thompson estudió la densificación de ZrB_2 con diferentes tamaños de partículas, $\sim 2 \mu m$ para el polvo tal como se recibió y $\sim 0,2 \mu m$ obtenidas por molienda de desgaste por el método de sinterización por asistencia de campo. Esta reducción en el tamaño de partícula aumentó la densidad relativa final de 70 a 97%, respectivamente, manteniendo las mismas condiciones de sinterización (Thompson 2011). Las mejoras en la cinética de sinterizado y densidades finales son aún mayor si el tamaño del cristal se reduce a la nanoescala (Zamora 2012). Se obtuvo material completamente denso cuando el tamaño de partícula se redujo hasta 10 nm. Sin embargo, un exagerado engrosamiento de los granos puede tener lugar a la alta temperatura requerida para la densificación (por encima de 1900 °C).

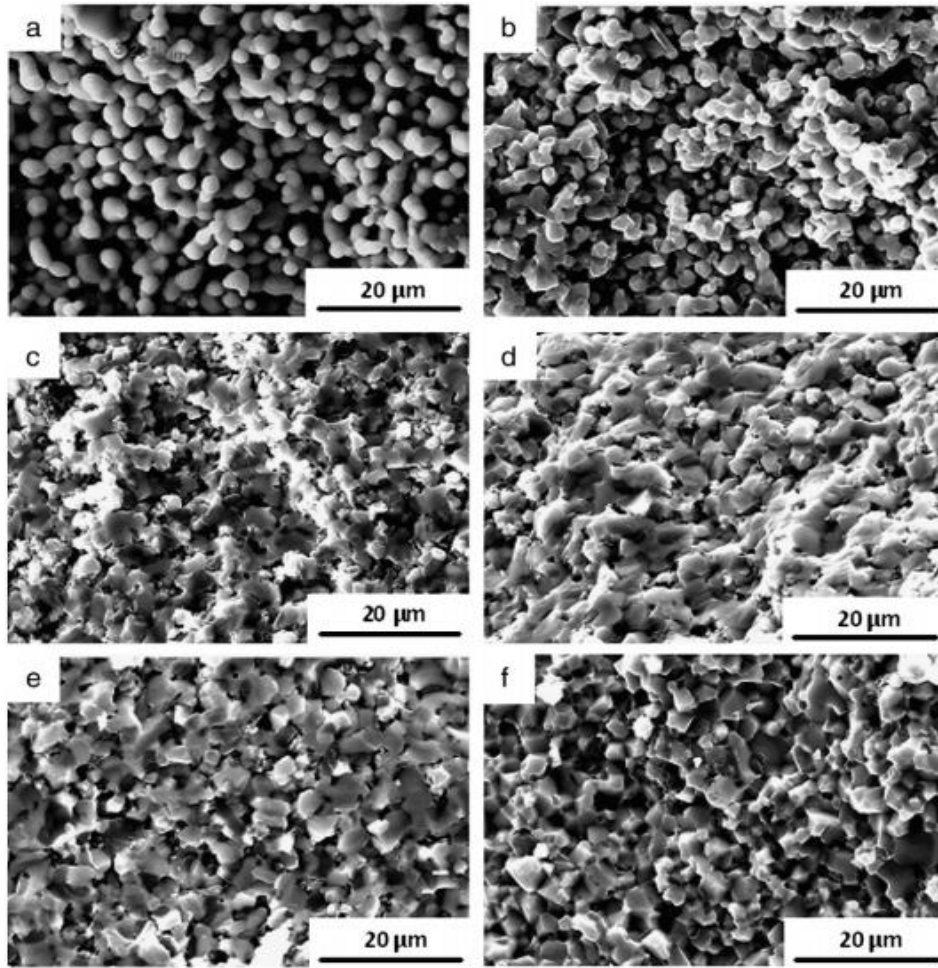


Figura 23. Microestructura de los composites de ZrB₂-SiC sinterizados a distintas temperaturas: (15 °C/min, 2 h): (a) 1500 °C; (b) 1600 °C; (c) 1700 °C; (d) 1800 °C; (e) 1900 °C; (f) 2000 °C

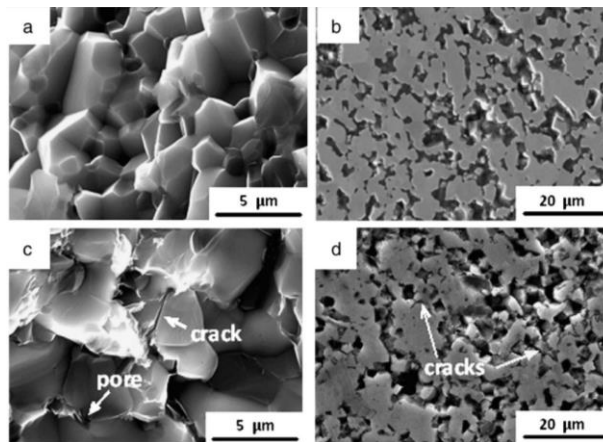


Figura 24. Microestructura de la fractura y superficies pulidas del material compuesto ZrB₂-SiC sinterizado a diferentes velocidades de calentamiento (2000 °C, 2 h): (a, b) 5 °C / min; (C, d) 15 °C / min

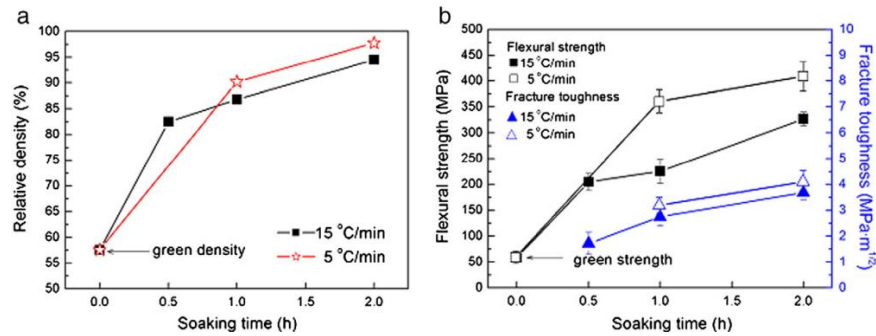


Figura 25. Densidad relativa (a) y las propiedades mecánicas (b) de ZrB₂-SiC sinterizados a 2000°C con diferentes tiempos de remojo.

Otra estrategia utilizada para mejorar las cualidades de este tipo de materiales ha sido utilizar otro aditivo que pueda formar una fase líquida a altas temperaturas y mejorar la densificación. Entre estos aditivos de sinterización, el granate de aluminio e itrio (YAG o 3Y₂O₃- 5Al₂O₃) (Su y colaboradores, 2016) tiene propiedades químicas y físicas extremas, especialmente la resistencia a altas temperaturas y la estabilidad. Este estudio fue realizado por el grupo de He y colaboradores (He, Zhang, Hu., Han , & Hong, 2013). En agua, Y(NO₃)₃ y Al(NO₃)₃ se ionizan y liberan Y³⁺ y Al³⁺, que reaccionan gradualmente con OH⁻ que resulta de la ionización lenta de CO(NH₂)₂. Finalmente se formó un recubrimiento de YAG sobre la superficie de partículas cerámicas. Con este recubrimiento se encontró que los valores más altos de ζ se obtuvieron a pH de 10.3, lo que promueve una suspensión estable y buena dispersión a pH altamente alcalinos. Igual que con PEI, se encontró que la concentración óptima es de 0.6% de YAG. Por la vía sol-gel, una capa delgada de gel de hidróxido de itria e hidróxido de aluminio se formó en la superficie de las partículas del material cerámico. Después de calentar sobre 600°C para eliminar los materiales orgánicos, los hidróxidos también se descomponen para generar únicamente los óxidos; luego de esto con una rampa de calentamiento a 1200°C se promueve la reacción 16.



Debido a su bajo punto de fusión, este material se convierte a fase líquida y promueve el proceso de sinterización se ser un mecanismo en fase sólida a un mecanismo de sinterización en fase líquida. Aunque esta sinterización puede llevar a tamaños de grano excesivamente grandes, en este trabajo se reportan tamaños de 3.8μm para ZrB₂ y de 1.3μm para SiC.

Los resultados de XDR muestran que en el material compuesto no se encuentran impurezas, y se ha formado una microestructura homogénea para el material en verde.

(Figura 26). En las imágenes TEM se observa que el SiC está homogéneamente disperso en la matriz, sin formación de aglomeraciones. La resistencia a la flexión, la tenacidad a la fractura y la dureza Vickers del material compuesto fueron 375 ± 37 MPa, 4.13 ± 0.45 MPa*m^{1/2} y 14.1 ± 0.5 GPa, respectivamente. Se encontró una porosidad residual de 3% lo que llevó a una menor resistencia a la flexión que el compuesto de SiC de ZrB₂-SiC 20% (502 ± 45 MPa).

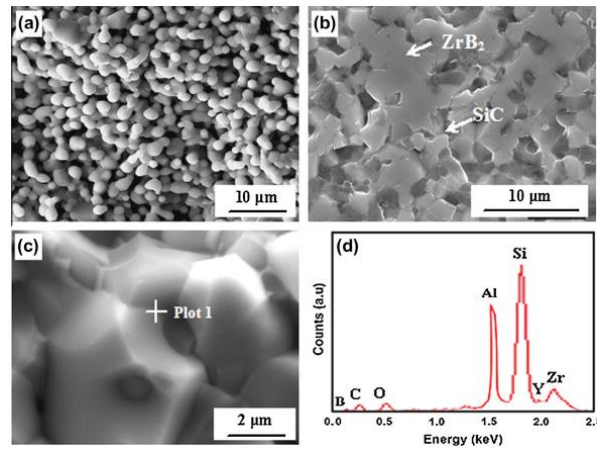


Figura 26. Imágenes SEM del material en verdes y sinterizados: (a) superficie de fractura del cuerpo verde; (b) y c) superficies pulidas y de fractura del material sinterizado; (d) EDS para (c).

CONCLUSIONES

Una comparación de las propiedades mecánicas obtenidas para los procesamientos de HIP y GC se reportan en la tabla 3.

Procesamiento	Composición (vol %)	Densidad Relativa (%)	K _{IC} (MPa·m ^{1/2})	σ (MPa)	Hv (GPa)	Tamaño de partícula (μm)
Prensado en caliente	ZrB ₂ - 20% C- 20% SiC	99.3	6.56±0.1	445±36	19.2±0.8	ZrB ₂ : ~3 SiC: ~1
Prensado en Caliente	ZrB ₂ -20%SiC	99.8	4.25±0.2	502±45	20.7±0.9	ZrB ₂ : ~7 SiC: ~1
Moldeo en Gel, con sinterización sin presión (a 2100°C)*	ZrB ₂ -20%SiC +B ₄ C + C	~98	4.3±0.3	405±27	13.1±0.6	ZrB ₂ : ~5 SiC: ~2

Tabla 3. Cuadro comparativo entre los métodos de procesamiento y las propiedades mecánicas

El procesamiento de composites basados en ZrB₂ por medio de prensado isostático es la técnica de mayor uso para este tipo de materiales, y con la que se reportan las mejores propiedades mecánicas, y en esta se siguen reportando multiples artículos mensualmente, llegando a 25 en la base de datos ScienceDirect en lo que va corrido del año 2017.

Existe un conjunto de técnicas modernas, como el moldeo por gelificación son muy prometedoras para el desarrollo de materiales con geometrías complejas, que han sido poco exploradas. Los que hay generado alguna investigación al respecto han encontrado resultados que permiten trabajos de investigación amplios para poder hacer partes con geometrías complejas y con propiedades mecánicas que compitan con aquellas generadas con HIP. Una vez se logren propiedades mecánicas óptimas, el estudio de las propiedades térmicas y de resistencia oxidativa serán una base de estudio en los años venideros

Se está buscando sustituir el SiC como material de refuerzo debido a la necesidad de reutilizar los UHTC. Para ello, el uso de otros carburos como el carburo de boro, o las técnicas como el moldeo en gel permiten incluir aditivos que sean reciclables en la búsqueda de la promoción del uso de los vehículos supersónicos y de reentrada atmosférica.

BIBLIOGRAFÍA

- Anders A. (1987) Rheology of ceramic suspensions. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 8. 1193-1201.
- Boch P., Nièpce J. *Ceramic materials: processes, properties and applications.* (2007). ISTE Ltd. 2007. Capítulo 5
- Callejas P., Villora J. M., Barba M. F. (2004) Influencia del procesamiento de materiales cerámicos en su comportamiento como adsorbente de iones en aguas industriales. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 43 (1), 75-79.
- Carter C., Norton M. (2013) *Mechanical testing. Ceramic Materials Science and Engineering.* New York: Springer Science & Business Media. 300
- Chakraborty, S., Debnath, D., Mallick, A. R., & Das, P. K. (2014). Mechanical and Thermal Properties of Hot Pressed ZrB₂ System with TiB₂. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 35-42
- Chen, H., Zhang, J., & Fu, Z. (2009). Influence of Fe/Ni/Al additive on the sintering behaviours of TiB₂ cermets. *Journal of Wuhan University of Technology-Material Science*, 879-882.
- Clougherty E. V, Kalish D., Peters E. T. (1968). *Research and Development of Refractory Oxidation Resistant Diborides.* AFML-TR-68-190, ManLabs Inc., Cambridge, MA.
- Fahrenholtz, W. G., & Chamberlain, A. L. (2009). Reactive hot pressing of zirconium diboride. *Journal of European Ceramics Society*, 3401-3408.
- Fahrenholtz, W. G., Hilmas, G., & Neuman, E. (2017). Processing, microstructure, and mechanical properties of zirconium diboride-boron carbide ceramics. *Ceramics International*, 6942-6948
- Fahrenholtz, W. G., Hilmas, G., & Neuman, E. (2015) Mechanical behavior of zirconium diboride–silicon carbide–boron carbide ceramics up to 2200 °C, *Journal of European Ceramics Society*, 463–476.
- Ghosh D., Subhash G. (2013) Recent progress in Zr(Hf)B₂ based ultrahigh temperature ceramics. *Handbook of Advanced. Ceramics Materials, Applications, Processing, and Properties*, Cap 3.3, 267-295.
- Gilissen R., Erauw J., Smolders A., Vanswijghoven E., Luyten J. (2000) Gelcasting, a near net shape technique. *Materials and Design.* 21. 251-257
- Guillon O., Gonzalez J., Dargatz B., Kessel T., Schierner G., Räthel J., Herrmann M. (2014). *FAST/SPS: Mechanisms, Materials, and Technology Developments.* *Advanced engineering materials* WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. 16. 830-849
- Hald, H. (2003). Operational limits for reusable space transportation systems due to physical boundaries of C/SiC materials. *Aerospace Science and Technology*, 551-559.
- He R., Zhang X., Hu P., Liu C., Han W. (2012) Aqueous gel casting of ZrB₂–SiC ultra-high temperature ceramics. *Ceramics International*, 38, 5411–5418.

He R., Hu P, Zhang X., Han W., Wei C., Hou Y. (2013) Preparation of high solid loading, low viscosity ZrB₂-SiC aqueous suspensions using PEI as dispersant. *Ceramics International*, 39, 2267–2274.

He, R., Zhang, X., Hu., P., Han , W., & Hong, C. (2013). Preparation of YAG gel coated ZrB₂-SiC composite prepared by gelcasting and pressureless sintering. *Composites: Part B*, 307-312

Hu, P., Gui, K. X., Yang, Y., Dong , S., & Zhang, X. H. (2013). Effect of SiC content on the ablation and oxidation behavior of ZrB₂-Based ultra high temperature ceramic composites. *Materials*, 1730-1744.

Johnson S. et al. (2015) Recent Developments in Ultra High Temperature Ceramics at NASA Ames. American Institute of Aeronautics and Astronautics. Extraído de <http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20100023450.pdf> el 3 de mayo de 2016

Kaufman L., Clougherty E. V. (1966). Investigation of Boride Compounds for Very High Temperature Applications. RTDTRD-N63-4096, Part III, ManLabs Inc., Cambridge, MA, March.

Lewis J. (2000) Colloidal Processing of Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [10] 2341–2359

Loh N., Sia K. (1992) An overview of hot isostatic pressing. *J. Mat. Proces. Technology*, 30. 45-65

Monteverde, F., & Silvestroni, L. (2016). Combined effects of WC and SiC on densification and thermo-mechanical stability of ZrB₂ ceramics,. *Materials & Design*, 396-407.

Newman, E. (2014). Elevated temperature mechanical properties of zirconium diboride based ceramics. Missouri. US.: Scholars Mine. Doctoral Dissertations. 2164.

Ni D., Zhang G., Kana Y., Sakkac Y. (2009) Highly textured ZrB₂-based ultrahigh temperature ceramics via strong magnetic field alignment. *Scripta Materialia*, 60, 615–618.

Okada , S., Kundou, K., & Lundstrom, T. (1995). Preparations and some properties of W₂B, delta-WB and WB₂ crystals from high-temperature metal solutions. *Japanese Journal of Applied Physics*, 226-231.

Rahaman N.M. *Ceramic processing and sintering*. Marcel Dekker Inc. 2da edición. Capítulo 1.

Rice R. (1990). Ceramic processing: An overview. *AIChE Journal*. 36(4). 481-510.

Shokouhimehr, M. (2016). Temperature dependence of microstructure evolution during hot pressing of ZrB₂-30 vol% SiC composites. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 7-13.

Su X., Zhou J., Bai G., Zhang J., Zhao P. (2016) Low temperature synthesis and characterization of YAG nanopowders by polyacrylamide gel method. *Ceramics International*, 17497-17502

- Sullivan E. (2015) Understanding the process-structure-property relationship in biodegradable polymer nanocomposite films. Georgia Institute of Technology.
- Terpstra R. A. Ceramic processing. Chapman & Hall. London. Capítulo 5
- Thompson M., Fahrenholtz W. G., Hilmas G. (2011) Effect of starting particle size and oxygen content on densification of ZrB₂, J. Am. Ceram. Soc. 94(2), 429-435
- Wuchina E. et al. (2007). UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications. The Electrochemical Society Interface
- Yang F., Zhang X., Han J., Du S. (2008) Mechanical properties of short carbon fiber reinforced ZrB₂-SiC ceramic matrix composites. Materials Letters, 62, 2925-2927
- Yang F., Zhang X., Han J., Du S. (2009) Characterization of hot-pressed short carbon fiber reinforced ZrB₂-SiC ultra-high temperature ceramic composites. Journal of Alloys and Compounds, 72, 395-399.
- Zamharir M. J., Asl M. S., Vafa N. P., Kakroudi M. G. (2015) Significance of hot pressing parameters and reinforcement size on densification behavior of ZrB₂-25 vol% SiC UHTC's. Ceramics International
- Zamora V., Ortiz A., Guiberteau F., Nygren M., (2012) Crystal size dependence of the spark plasma sintering kinetics of ZrB₂, ultra-high temperature ceramics. J. Eur. Ceram. Soc., 32, 271-276.
- Zhang R., He R., Zhang X, Fang D. (2014) Microstructure and mechanical properties of ZrB₂-SiC composites prepared by gel casting and pressureless sintering. Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 43, 83-88
- Zhang, G. J., Lui, H. T., Wu, W. W., Zou, J., Ni, D. W., Guo, W. M., . . . Wang, X. G. (2014). Reactive Processes for Diboride-Based Ultra-High Temperature Ceramics. En W. G. Fahrenholtz, E. J. Wuchina, W. E. Lee, & Y. Zhou, Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications (págs. 33-59). John Wiley & Sons.
- Zhang, G. J., Xu, F. F., Lu, P., Zhu, J. T., Zou, J., & Ma, H. B. (2017). Thermal and electrical transport in ZrB₂-SiC-WC ceramics up to 1800°C. Acta Materialia, 159-169.
- Zhang, X., Hu, P., Jin, X., Xing, P., Ke, B., Li, N., & Du, B. (2016). ZrB₂-SiC composites' surface temperature response to dissociated oxygen at 1600 °C. Ceramics International, 14292 - 14297.