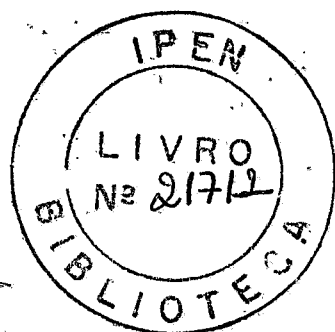


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

Facultad de Ciencias



**PROCESAMIENTO DE NITRURO DE SILICIO  
POR TÉCNICAS DE FILTRACIÓN COLOIDAL**

Memoria Presentada por

**Sonia Regina Homem de Mello Castanho**

Para optar al grado de

**Doctor en Ciencias Químicas**

Director: Dr. Rodrigo Moreno Botella

INSTITUTO DE CERÁMICA Y VIDRIO  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS  
MADRID 1996

A mis padres,  
A Carlos Roberto y a Mayra, Igor y Davi  
que me comprendieron y me dieron  
mucho de su tiempo de disfrute en  
familia para que yo me pudiera dedicar a  
este trabajo

## **Deseo expresar mi más sinceros agradecimientos**

Al Departamento de Cerámica y al Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC donde se ha realizado este trabajo.

Al Dr. Rodrigo Moreno Botella, director de esta memoria, por creer desde el principio que sería posible la realización de esta Tesis y, sobre todo, por su esfuerzo y apoyo constante proporcionándome el ánimo y los medios necesarios para el desarrollo de esta memoria. Agradecer también la paciente y ardua tarea de traducir mi "españolés" al idioma oficial, el de la Real Academia. Una vez más, muchas gracias jefe Rodri.

Al Prof. José Serafín Moya Corral, por recibirme en el ICV. Muchas gracias por las constantes sugerencias y provechosas discusiones durante el desarrollo de este trabajo y sobre todo por su "contagiante entusiasmo" por la investigación, que sin duda ha contribuido en mucho en mi formación.

A la Dra Pilar Pena por sus constantes sugerencias que tanto me han ayudado y me han mostrado el "camino científico" a seguir cuando las cosas se ponían difíciles.

Al Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Autónoma de Madrid. Al Dr. Moisés Morán por aceptar la tutoría de este trabajo, así como al Dr. Vicente Fernández, por recibirme tan amablemente y su empeño y ayuda en los trámites de la UAM.

Al Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/São Paulo en la persona de su superintendente Dr. Claudio Rodrigues por autorizar mi estancia en España. Al Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico del Gobierno de Brasil por el apoyo financiero durante este período.

Al Dr. Arturo Salomoni y a Ivan Stamenkovic del Centro Ceramico di Bologna por facilitarme la utilización y la formación en el colaje bajo presión, una de las técnicas de conformado más solicitadas por la industria cerámica.

Al Prof. José Luis García Fierro del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC por su constante atención en la realización de los análisis de XPS y sus valiosas aportaciones en la interpretación y discusión de los resultados.

Al Prof. Michael Reece y a Gurdial Buglan del Departamento de Ingeniería de Materiales del Queen Mary College de Londres por el estudio mediante microscopía electrónica de transmisión.

A la Dra. Carmen Baudín por su inapreciable ayuda en la caracterización mecánica de los materiales a alta temperatura.

**y todo mi cariño**

a mis amigas de siempre Carmen Pascual, Pilar Pena y Paloma Recio, que me aceptaron mucho antes de que aprendiera a decir "Buenos Días"; por su apoyo y comprensión durante todo este período; a todos los becarios, a Javier Sánchez y Begoña Ferrari que consiguieron sacar del ordenador todo esto, y a TODOS LOS COMPAÑEROS del Instituto de Cerámica y Vidrio por su acogida y amistad y por su inestimable ayuda que ha hecho posible este trabajo.

Este trabajo se ha realizado en el marco del Proyecto **Materiales cerámicos no oxídicos para aplicaciones a alta temperatura** CICYT (MAT94-0741) y de las Acciones Integradas España-Italia (H193-066 y H194-085)

# INDICE

<b>1 INTRODUCCION</b> .....	<b>1</b>
1.1 GENERALIDADES .....	3
1.1.1 Introducción .....	3
1.1.2 Estructura cristalina y propiedades termodinámicas .....	4
1.1.3 Propiedades del nitruro de silicio .....	7
1.1.4 Aplicaciones .....	9
1.2 PROCESAMIENTO .....	13
1.2.1 Introducción .....	13
1.2.2 Síntesis del nitruro de silicio .....	14
1.2.3 Adecuación de los polvos para el conformado .....	15
1.2.4 Conformado en seco .....	17
1.2.5 Conformado a partir de suspensiones .....	18
1.2.5.1 Introducción .....	18
1.2.5.2 Dispersión de polvos cerámicos .....	20
1.2.5.3 Reología de suspensiones .....	27
1.2.5.4 Teoría de filtración y cinética de colaje .....	37
1.2.5.5 Estudio analítico de los procesos de filtración .....	39
1.2.5.6 Colaje .....	44
1.2.5.7 Colaje bajo presión .....	46
1.3 SINTERIZACIÓN .....	48
1.3.1 Introducción .....	48
1.3.2 Sinterización en presencia de fase líquida .....	50
1.3.3 Sinterización del nitruro de silicio .....	56
1.3.4 Otros procesos de sinterización utilizados para el $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	63
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>67</b>
<b>3 EXPERIMENTAL</b> .....	<b>73</b>
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS DE PARTIDA .....	75
3.1.1 Densidad .....	75
3.1.2 Superficie específica (B.E.T.) .....	75
3.1.3 Difracción de rayos X .....	76

3.1.4	Tamaño de partícula .....	77
3.1.5	Análisis microestructural .....	77
3.2	CONFORMADO POR VÍA SECA - Prensado isostático .....	78
3.3	CONFORMADO POR VÍA LÍQUIDA - Colaje en escayola .....	78
3.3.1	Preparación de las suspensiones .....	79
3.3.2	Caracterización reológica .....	81
3.3.2.1	Zetametria .....	81
3.3.2.2	Viscosimetría .....	83
3.3.3	Colaje en escayola .....	86
3.3.3.1	Moldes para colaje en escayola .....	86
3.3.3.2	Cinética del proceso de colaje en escayola .....	87
3.3.4	Colaje bajo presión .....	88
3.3.4.1	Dispositivo experimental .....	88
3.3.4.2	Moldes para colaje bajo presión .....	91
3.3.4.3	Cinética del proceso de colaje bajo presión .....	92
3.4	CARACTERIZACIÓN DEL Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> conformado en verde .....	93
3.4.1	Densidad .....	93
3.4.2	Microestructura .....	93
3.4.3	Determinación del contenido de oxígeno .....	94
3.4.4	Análisis de superficies de los compactos en verde (XPS) .....	94
3.5	SINTERIZACIÓN DEL NITRURO DE SILICIO .....	98
3.6	CARACTERIZACIÓN DEL Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> sinterizado .....	99
3.6.1	Densidad .....	100
3.6.2	Análisis microestructural .....	100
3.6.3	Comportamiento mecánico .....	101
<b>4</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>107</b>
4.1	CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS DE PARTIDA .....	109
4.2	CONFORMADO DE Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> por prensado isostático .....	115
4.3	ESTABILIDAD DE LAS SUSPENSIONES DE Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	119

4.3.1	Comportamiento electroforético .....	119
4.3.2	Selección del dispersante .....	122
4.3.3	Influencia del pH y el contenido en sólidos en la estabilidad de la suspensión .....	124
4.3.4	Efecto de los aditivos de sinterización en el comportamiento reológico del $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	128
4.3.5	Preparación de las suspensiones - efecto de la técnica de mezclado .....	131
4.3.6	Influencia del tiempo de mezclado en la estabilidad de las suspensiones .....	139
4.4	CONFORMADO POR TÉCNICAS DE FILTRACIÓN COLOIDAL .....	143
4.4.1	Colaje en escayola .....	143
4.4.1.1	Cinética del proceso de colaje .....	143
4.4.1.2	Caracterización de los materiales conformados por colaje .....	146
4.4.2	Colaje bajo presión .....	155
4.4.2.1	Influencia del método de mezclado en el conformado bajo presión .....	155
4.4.2.2	Efecto de la presión .....	159
4.4.2.3	Caracterización de los materiales conformados por colaje bajo presión .....	166
4.5	COMPORTAMIENTO DE OXIDACIÓN DEL $\text{Si}_3\text{N}_4$ DURANTE EL PROCESAMIENTO .....	169
4.5.1	Introducción .....	169
4.5.2	Análisis de superficie del polvo de $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	169
4.5.3	Influencia de las distintas condiciones de proceso en la superficie del $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	175
4.5.4	Influencia de los aditivos de sinterización en el comportamiento de oxidación del $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	181
4.6	SINTERIZACIÓN DEL NITRURO DE SILÍCIO .....	202
4.6.1	Optimización de parámetros para la sinterización sin presión .....	202
4.6.2	Sinterización de $\text{Si}_3\text{N}_4$ preparado por las distintas rutas de conformado .....	208

4.7	EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO .....	218
4.7.1	Comportamiento mecánico a temperatura ambiente ....	218
4.7.1.1	Módulo de Young .....	218
4.7.1.2	$K_{Ic}$ por la técnica de indentación .....	219
4.7.2	Comportamiento a alta temperatura .....	221
5	CONCLUSIONES .....	229
6	REFERENCIAS .....	233

# 1. INTRODUCCION

## 1.1 GENERALIDADES

### 1.1.1 INTRODUCCIÓN

La tendencia a aumentar el límite máximo de temperatura de trabajo en procesos en los que se necesita conseguir una mayor efectividad (como en el caso de ciclos de transferencia termomecánica), o alcanzar mayores velocidades de reacción (en procesos químicos), ha supuesto una importante limitación en el uso de los materiales metálicos. Ninguna de las aleaciones metálicas que se podrían utilizar en aplicaciones ingenieriles es suficientemente inerte para alcanzar una vida media satisfactoria en condiciones de alta temperatura. El uso de los llamados "metales refractarios" (Mo, Nb, Ta, W,...) entraña serios problemas debido a la formación de óxidos vaporizables que aceleran su degradación <sup>[1,2,3]</sup>.

Los compuestos cerámicos con enlaces covalentes formados a partir de combinaciones entre los átomos de Si, Al, C, B y N, como por ejemplo  $B_4C$ ,  $Si_3N_4$ , BN, AlN y SiC, presentan un conjunto de propiedades que los hacen únicos y, en algunos casos, insubstituibles para dichas aplicaciones <sup>[4]</sup>.

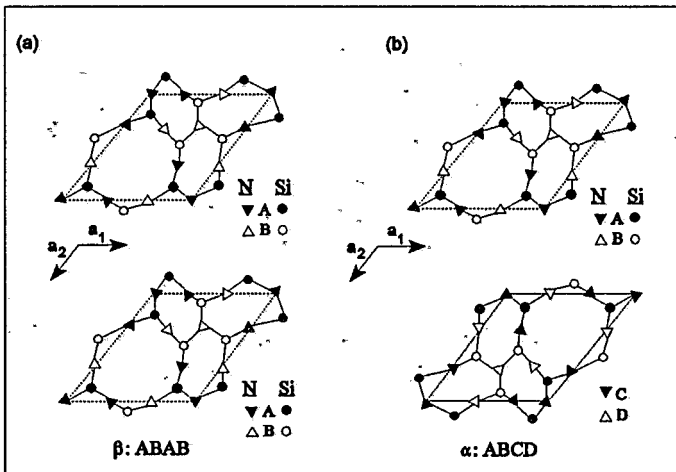
En los últimos años, esta "familia" de materiales ha sido objeto de muchos estudios y proyectos de investigación encaminados al desarrollo de materiales que puedan suplir a los metales en aplicaciones de alta temperatura en medios agresivos.

Entre los compuestos no oxídicos, el nitruro de silicio es uno de los más indicados para aplicaciones donde se requieren alta resistencia mecánica, alta resistencia al calor y al choque térmico, alta resistencia al impacto y al desgaste, ya que presenta una gravedad específica muy baja, aproximadamente una tercera parte de la correspondiente a las aleaciones metálicas resistentes al calor <sup>[5,6,7]</sup>.

Entre sus muchas aplicaciones, las más desarrolladas hasta el momento son las relacionadas con la ingeniería de turbinas para gases, tanto para producción de energía eléctrica en generadores, como en la fabricación de componentes para vehículos <sup>[8]</sup>.

### 1.1.2 ESTRUCTURA CRISTALINA Y PROPIEDADES TERMODINAMICAS

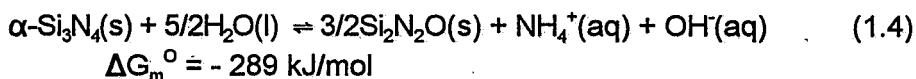
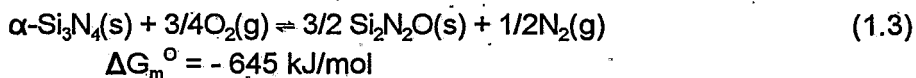
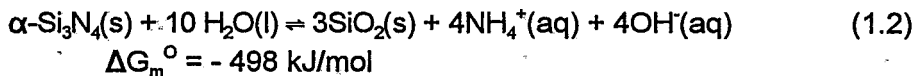
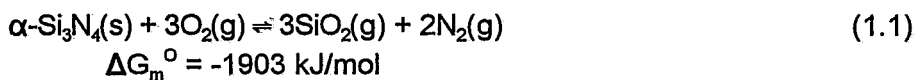
El nitruro de silicio puede cristalizar en dos estructuras hexagonales modificadas, la alfa y la beta, las cuales difieren entre si en la distancia de la red cristalina en la dirección del eje  $c$ <sup>[6,9]</sup>. El parámetro  $c$  en el  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  es aproximadamente el doble que en el  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Tabla 1.1). Los átomos de silicio están localizados en el centro de un tetraedro irregular formado por los átomos de nitrógeno y, cada átomo de nitrógeno es compartido por tres tetraedros<sup>[7,10]</sup>. La celdilla unidad  $\text{Si}_6\text{N}_8$  de la estructura  $\beta$  posee una estructura de tipo fenacita ( $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ) en la cual los átomos de berilio son reemplazados por los de silicio y los átomos de oxígeno por los de nitrógeno. La estructura consta de capas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  que se alternan en una secuencia ABAB, formándose túneles hexagonales paralelos a la dirección del eje- $c$ . En la celdilla unidad de la fase alfa ( $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ ), las capas se alternan de forma invertida en una secuencia ABCD, resultando en una distancia de red en la dirección  $c$  dos veces mayor que en la estructura  $\beta$ <sup>[10]</sup>. Esta fase presenta mayor número de posiciones intersticiales en la celdilla unidad, lo cual facilita la formación de solución sólida con iones/átomos metálicos. Normalmente se acepta que la formación de la fase  $\alpha$  está asociada a determinadas reacciones de síntesis durante la nitruración de la sílice<sup>[11]</sup>. La Fig. 1.1 presenta las estructuras cristalinas del  $\alpha$   $\text{Si}_3\text{N}_4$  y del  $\beta$   $\text{Si}_3\text{N}_4$ .



**Fig. 1.1** (a) Capas AB en la estructura cristalina del  $\beta$   $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; (b) Capas AB y CD en la estructura cristalina del  $\alpha$   $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>[9]</sup>.

Según Jack<sup>[6]</sup>, la fase  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  es la más estable en presencia de otros constituyentes, por ejemplo el oxígeno. Actualmente, sin embargo, predomina la opinión de que la estructura  $\alpha$  es energéticamente más activa e inestable que la  $\beta$ . Su formación está asociada a la ruta de nitruración directa del silicio, debido a la reacción en fase vapor de  $\text{SiO}_2$  con nitrógeno.

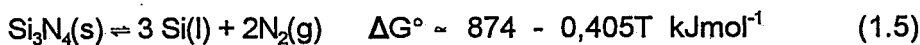
Termodinámicamente, el  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  es inestable a temperatura ambiente, en aire o en medio acuoso. La variación de energía libre estándar de formación del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en agua y en aire puede calcularse a partir de los valores tabulados de energía libre de formación de  $\text{SiO}_2$ ,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  y  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ , con el oxígeno o con el agua<sup>[12]</sup>.



Los estudios experimentales realizados sobre capas finas muestran que la cinética de oxidación en aire a temperatura ambiente es muy lenta y, probablemente, está limitada por procesos de difusión<sup>[13]</sup>.

Con el aumento de la temperatura, el  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  se hace inestable con respecto a la fase  $\beta$ . La transformación  $\alpha \rightarrow \beta$ , que se lleva a efecto mediante activación térmica a temperaturas superiores a  $1400^\circ\text{C}$ , requiere la rotura de enlaces Si-N y una posterior reconstrucción de la red, mediante procesos de difusión, sea en fase vapor (volatilización-difusión-condensación), sea en fase líquida (disolución-difusión-precipitación). Es una transformación de tipo reconstructivo y los mecanismos por los cuales tiene lugar no están todavía totalmente esclarecidos<sup>[14,15,16]</sup>.

El  $\text{Si}_3\text{N}_4$  no funde sino que se descompone a una presión de nitrógeno de 0,1 MPa a  $1900^\circ\text{C}$  según la reacción<sup>[14]</sup>,



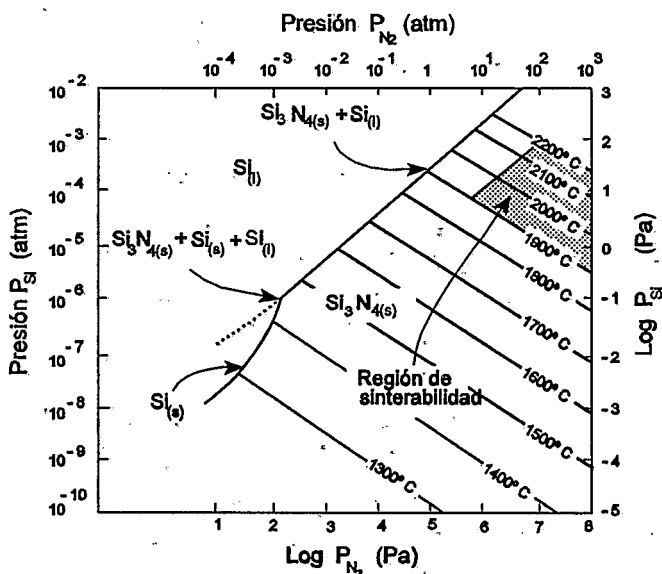
Esta reacción adquiere considerable importancia a temperaturas superiores a 1500°C. La constante de equilibrio ( $K$ ) de la reacción es

$$K = p_{\text{Si}}^3 \cdot p_{\text{N}_2}^2 \quad (1.6)$$

donde  $K$ , viene dada por la ecuación

$$K = \exp - \left( \frac{\Delta G_f + 3\Delta G_v}{RT} \right) \quad (1.7)$$

La Fig.1.2 muestra el comportamiento de la presión de equilibrio del silicio con el nitruro de silicio en función de la presión parcial de nitrógeno y de la temperatura. Estos valores indican que con el aumento de la temperatura, el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  podrá descomponerse, si no se evita el escape de los vapores de silicio del sistema, incluso para presiones elevadas de nitrógeno. Además, el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  también se encuentra, a altas temperaturas, en equilibrio con especies gaseosas como  $\text{SiN}$ ,  $\text{Si}_2\text{N}$ ,  $\text{Si}_2$  etc.



**Fig.1.2** Diagrama de equilibrio del sistema  $\text{Si}-\text{Si}_3\text{N}_4$  en función de la presión parcial de nitrógeno y de la temperatura<sup>[7]</sup>.

Esta tendencia a la descomposición se contrapone a la necesidad de utilizar temperaturas muy elevadas para sinterizarlo, pues es un compuesto con un elevado grado de enlace covalente que le confiere muy bajo coeficiente de difusión<sup>[5]</sup>, así como una fuerte orientación en sus propiedades a corto alcance. Por ello, una vez sinterizado, es muy estable tanto química como físicamente.

Sin embargo, aunque no parece haber barrera termodinámica para su densificación<sup>[17]</sup>, es muy difícil sinterizarlo en su forma pura, por lo que casi siempre es necesario recurrir al uso de aditivos de sinterización, como  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $Y_2O_3$  y otros óxidos de tierras raras, entre otros<sup>[6,18,19]</sup>. Estos aditivos, aunque sean beneficiosos para la sinterización, permanecen en el material después de sinterizado influyendo y, muchas veces, determinando las propiedades finales del nitruro de silicio.

### 1.1.3 PROPIEDADES DEL NITRURO DE SILICIO

El nitruro de silicio posee unas excelentes propiedades químicas, físicas y mecánicas, que lo hacen un material con potenciales aplicaciones en diversos sectores. Entre sus propiedades, destacan:

- i. Alta resistencia mecánica y dureza a temperatura ambiente y elevada.
- ii. Alta resistencia al impacto.
- iii. Alta relación resistencia mecánica/peso.
- iv. Alto módulo específico ( $E/\rho$ ).
- v. Buena resistencia a la fluencia.
- vi. Excelente resistencia al choque térmico resultante de su bajo coeficiente de expansión térmica.
- vii. Resistencia a la oxidación, atribuida a la formación de las capas superficiales de sílice "pasivadora".
- viii. Buena estabilidad química.
- ix. Buena estabilidad térmica.
- x. Buena resistencia a la corrosión a alta temperatura y a la erosión.
- xi. Buena resistencia al desgaste.
- xii. Bajo coeficiente de fricción.
- xiii. No mojabilidad por los metales.
- xiv. Alta resistencia dieléctrica.

En la Tabla 1.1 se presentan los valores típicos de algunas propiedades del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

**Tabla 1.1** Características del nitruro de silicio sinterizado<sup>[7,20,21]</sup>

Estructura Cristalográfica	fase $\alpha$ , hexagonal	eje-a 0,775-0,777 nm; eje-c 0,516-0,569 nm; c/a $\approx$ 0,70
	fase $\beta$ , hexagonal	eje-a 0,759-0,761 nm; eje-c 0,271-0,292 nm; c/a $\approx$ 0,37
Temperatura de descomposición ( $^{\circ}\text{C}$ )		1900
Densidad teórica ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	fase- $\alpha$	3,168 - 3,188
	fase- $\beta$	3,190 - 3,202
Coeficiente de expansión térmica (20-1500 $^{\circ}\text{C}$ ) ( $10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ )		2,9 - 3,6
Conductividad térmica (25 $^{\circ}$ )( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )		15 - 50
Difusividad térmica (25 $^{\circ}$ )( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )		0,08 - 0,29
Calor específico ( $\text{J}\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$ )		700
Resistividad eléctrica (25 $^{\circ}$ )( $\Omega\cdot\text{cm}$ )		$\approx 10^{13}$
Microdureza Vickers (GPa)		16 - 22
Módulo de Young (25 $^{\circ}$ )(GPa)		300 - 330
Resistencia a la flexión (25 $^{\circ}$ )(MPa)		400 - 950
Tenacidad a la fractura ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )		3,4 - 8,2
Resistencia a tensiones térmicas Parámetro $R = \sigma_F(1-\nu)/\alpha E$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) y $R' = R\lambda$ ( $10^3 \text{ Wm}^{-1}$ )		$R = 300-780$ $R' = 7-32$ $R = 220-580$ $R' = 0,5-10$

### 1.1.4 APLICACIONES

La Fig. 1.3 ilustra la historia y proyección de las dos formas polimórficas del nitruro de silicio, alfa y beta. La forma  $\beta$  tiene su principal aplicación como material refractario, mientras que la forma  $\alpha$  posee un gran atractivo como material de partida para las cerámicas avanzadas. Esto justifica las interesantes expectativas de crecimiento del  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  para los próximos años, muy superiores a las previstas para la forma  $\beta$  [8, 20].

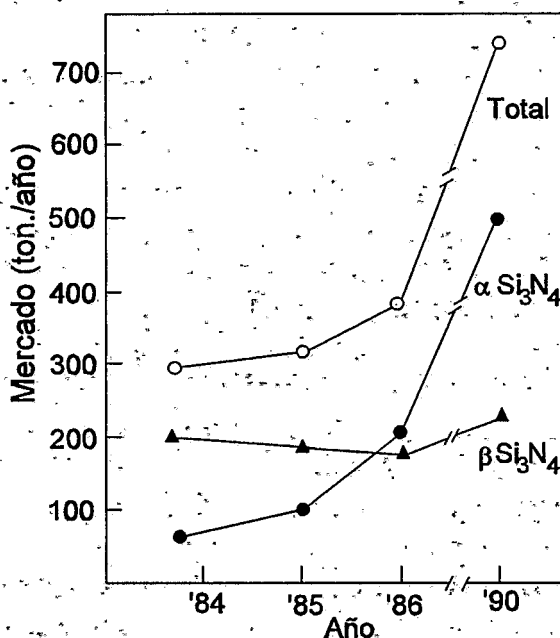


Fig.1.3 Historia y escala de mercado del polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [8].

Hasta el momento, el costo del  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  como polvo de partida depende de la cantidad solicitada, de las características del polvo deseadas, etc., por lo que puede estar sujeto a fuertes oscilaciones. Dependiendo de la pureza y del proceso de obtención, el precio del nitruro puede variar de 19 a 144 dolares/kg [8].

Teniendo en cuenta la posibilidad de aumentar sus aplicaciones como componentes estructurales en las industrias relacionadas con el sector del automóvil, se espera que su costo disminuya de forma significativa en los

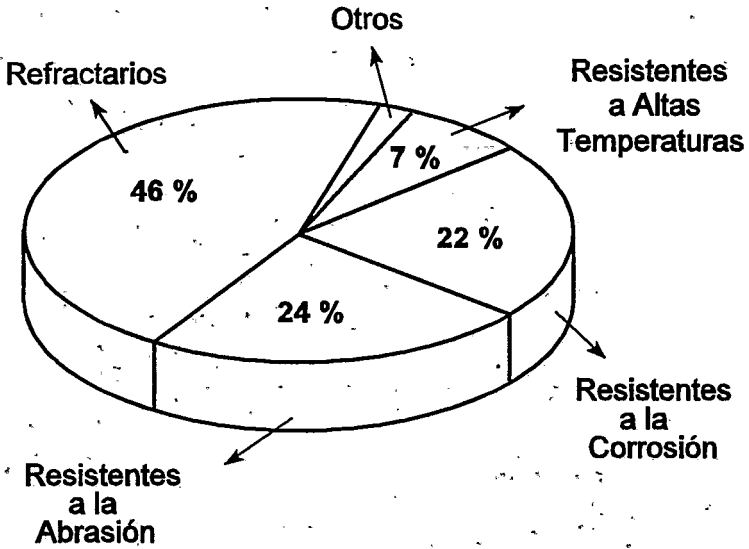
próximos años. Para lograr este objetivo, gran parte de las investigaciones que se llevan a cabo en la actualidad se refieren al desarrollo de técnicas de obtención adecuadas del polvo de partida y de técnicas de fabricación de componentes que sean reproducibles y competitivas desde el punto de vista económico.

En la Tabla 1.2 se muestran algunas aplicaciones de los productos de nitruro de silicio y las propiedades más importantes requeridas para dichas aplicaciones. La Fig. 1.4 ilustra las proporciones de la demanda por sector de aplicación. Se puede observar que cerca del 50% de la demanda actual corresponde al campo de los refractarios. En el campo de las cerámicas avanzadas, se utiliza en la manufactura de piezas de alto valor añadido, como herramientas de corte, cojinetes, matrices, tuberías, bombas y otras aplicaciones en las que la resistencia a la abrasión y a la corrosión son importantes. La elevada resistencia a la corrosión y al desgaste del nitruro justifican una elevada demanda, ya que el 20% del nitruro de silicio producido se destina a aplicaciones directamente relacionadas con dichas propiedades. El uso como material resistente a altas temperaturas no pasa del 7%. Este bajo porcentaje de aplicación se debe al hecho de que este sector se encuentra actualmente en fase de desarrollo.

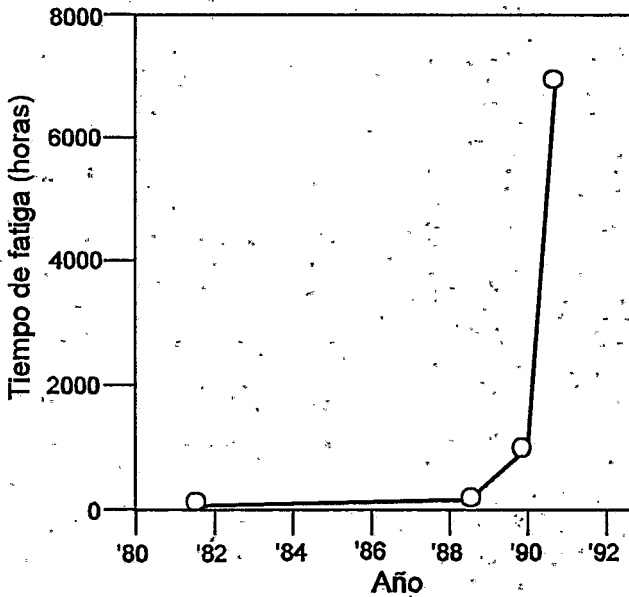
La Fig. 1.5 muestra la evolución en la vida media de componentes de nitruro de silicio para aplicaciones a alta temperatura ( $1350^{\circ}\text{C}$ ) sometidos a tensiones cíclicas (fatiga), en los últimos años. El aumento observado es el resultado de insistentes esfuerzos en el desarrollo de nuevos procesos de producción de polvos de mayor pureza y uniformidad, en el uso de distintos tipos de aditivos que mejoran la sinterabilidad del nitruro y, principalmente, en el notorio avance experimentado en el control del proceso de fabricación y en la búsqueda de nuevos métodos de conformado. Uno de los primeros polvos comerciales de nitruro de silicio utilizaba  $\text{MgO}$  como aditivo de sinterización. El  $\text{MgO}$  forma un silicato con bajo punto de fusión en el borde de los granos del nitruro, lo que limita seriamente la temperatura de trabajo. El uso de ytria y alúmina como aditivos de sinterización, permite su uso a temperaturas más altas porque favorecen la formación de una fase intergranular de mayor viscosidad. La eliminación de la alúmina y la reducción de la cantidad de aditivos requerida para la sinterización han permitido un aumento significativo de las propiedades termomecánicas del nitruro de silicio.

Tabla 1.2: Ejemplos de los productos y las características del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  para cada aplicación [8,21]

Campo de Aplicación	Ejemplos de Productos	Resistencia abrasión:	Resist. a altas temperaturas	Resist. a choque térmico.	Baja cond. térmica.	Bajo coef. expan. térmica.	Aislante eléctrico.	Resist. a la corrosión.	Resist. a la humedad.	Anti - magnético.
Cojinetes antifricción	cojinetes, rodillos, anillos	■					■	■	■	■
Componentes de equipos en general	guias de impresión, trituradores, boquillas de rectificadores, sellados mecánicos, tubulaciones.	■								
Máquinas-herramientas	cilindros de descarga eléctrica, estiramientos para trefiladores, herramientas de corte.	■	■	■		■				
Herramientas resistentes al calor	boquillas para soldadores, matrices para moldeo a presión, blindaje térmico, guías de soldadura.		■	■					■	
Componentes para acerías	base de rodillos, soportes de cilindros, tubos radiantes refractarios, protectores.	■	■	■					■	
Componentes de procesos industriales	componentes de bombas, bolas para molienda, intercambiadores térmicos.	■	■	■				■		
Generadores eléctricos de turbinas a gas	ejes, placas estacionarias.		■	■						
Motores de pistones	motores semidiesel, rotores de turbinas, componentes de válvula propulsora, aislantes, recalentadores.	■	■	■	■					
Turbinas de combustión interna	rotor de flujo axial, caja, recubrimiento de carter.		■	■						



**Fig.1.4** Demanda del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  para cada campo de aplicación<sup>[9]</sup>.



**Fig. 1.5** Evolución en la vida media de componentes de nitruro de silicio para aplicaciones a alta temperatura ( $1350^\circ\text{C}$ ) sometidos a tensiones cíclicas (fatiga), en los últimos años<sup>[21]</sup>.

## 1.2 PROCESAMIENTO

### 1.2.1 INTRODUCCIÓN

El hecho de que el polvo de partida posea las características adecuadas, no siempre garantiza la obtención de un material denso con buenas propiedades. Se ha comprobado que las variaciones en las propiedades, que determinan la fiabilidad de la aplicación desde el punto de vista ingenieril, están directamente relacionadas con la reproducibilidad del procesamiento. De esta forma, el conocimiento y control de las variables del proceso es imprescindible para mejorar la fiabilidad del producto cerámico.

El procesamiento del polvo puede dividirse en 4 etapas:

- (1) manufactura del polvo;
- (2) adecuación de sus características para el conformado;
- (3) conformado;
- (4) densificación/desarrollo microestructural para eliminar la porosidad y producir una microestructura con las propiedades deseadas.

Cada una de estas etapas presenta numerosas variables que pueden dar lugar a heterogeneidades, que permanecen en el material durante las etapas subsiguientes. Entre ellas, la presencia de aglomerados es la más común. Las partículas que constituyen el polvo están sometidas a distintos tipos de interacción atractiva, siendo las más importantes las fuerzas de van der Waals y las de capilaridad. Las fuerzas de capilaridad se producen cuando el vapor de agua se condensa en los contactos entre partículas. Las fuerzas atractivas de van der Waals son debidas a fluctuaciones de los átomos en las partículas y dependen de las propiedades dieléctricas de la partícula y del disolvente a través de la constante de Hamaker <sup>[22]</sup>.

Se han realizado una gran cantidad de trabajos para caracterizar los polvos de nitruro de silicio y relacionar sus propiedades intrínsecas con el comportamiento de sinterización, desarrollo microestructural y con las propiedades finales del material densificado <sup>[23,24]</sup>. No obstante, incluso cuando se utiliza el mismo polvo de partida, los resultados obtenidos son muy distintos. La razón principal de esta divergencia se basa en la variedad de rutas utilizadas para su procesamiento. Además, en general, se discuten las composiciones de los polvos de partida relacionándolas con las fases

presentes después de sinterizado y, en la mayor parte de los casos, se desprecian los cambios que pueden sufrir como consecuencia de los diversos tratamientos a los que se someten durante las distintas etapas de proceso.

Los materiales densos basados en nitruro de silicio se clasifican según la sinterización se lleve a cabo de forma convencional o mediante la aplicación simultánea de presión. Este último caso es el más utilizado, pero supone una alta inversión en equipamiento y mantenimiento. Desde el punto de vista tecnológico, la sinterización convencional presenta un gran interés dado su bajo costo, aunque es menos utilizada debido a la falta de control de las distintas etapas del procesamiento. El presente trabajo se ha enfocado al conformado y sinterización de nitruro de silicio por métodos convencionales con el fin de conseguir una vía de producción competitiva.

### 1.2.2 SÍNTESIS DEL NITRURO DE SILICIO

Actualmente hay varios métodos comercialmente viables para la obtención del nitruro de silicio. Los principales son:

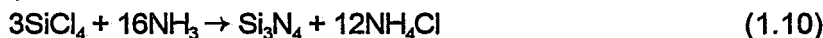
- Nitruración directa del silicio metálico<sup>[5,14,25]</sup>



- Reducción carbotérmica de la sílice<sup>[5, 7,25]</sup>



- Método de reacción en fase vapor (métodos de nitruración de haluros de silicio - CVD)<sup>[7,25]</sup>



- Pirólisis de imidas (método de reacción en fase líquida, método de nitruración del silano).



Las propiedades típicas de los polvos obtenidos por los diferentes procedimientos de síntesis se muestran en la Tabla 1.3. Dependiendo de la ruta de obtención, los polvos presentan distintas características que, a su vez, pueden tener mayor o menor influencia en las propiedades del material sinterizado.

A nivel de producción industrial, todos los procesos de obtención de

nitruro de silicio presentan ventajas y desventajas, por lo que la síntesis de polvos sigue siendo objeto de numerosos estudios y proyectos de desarrollo tecnológico.

De los métodos presentados, el método de reducción directa a partir del silicio metálico y el método de pirólisis de diimidias son los más utilizados.

**Tabla 1.3** Propiedades típicas del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  obtenido por varios procesos [7,26,27].

Procesos de Síntesis	Nitruración del Si	Deposición en fase vapor	Reducción carbotérmica	Pirólisis de diimida
Superficie Específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	8 - 25	3,7	4,8	9,1
O (% p.)	1,0 - 2,0	1,0	1,6	1,4
C (% p.)	0.14 - 0.4	-	1,05	0,1
$\Sigma$ Fe,Al,Ca (%p)	0,07-0,15	0,03	0,06	0,006
Cristalinidad (%)	100	60	100	100
$\alpha/(\alpha+\beta)$ (%)	95	95	95	86
Morfología	equiaxial	equiaxial + acicular	equiaxial + acicular	equiaxial

### 1.2.3 ADECUACIÓN DE LOS POLVOS PARA EL CONFORMADO

Para producir materiales cerámicos con buenas propiedades es necesario utilizar rutas de procesamiento en las que se pueda garantizar una buena homogeneidad y una alta uniformidad microestructural. La reducción de los defectos y el control de la microestructura y de la composición química en los bordes de grano son de esencial importancia para mejorar las propiedades mecánicas y eléctricas, así como para asegurar la reproducibilidad. Los defectos típicos introducidos por las distintas técnicas de procesamiento son los gradientes de compactación, el tamaño y distribución de porosidad, la presencia de aglomerados o la distribución heterogénea de los distintos

componentes. En este sentido, la reproducibilidad del proceso, se basa en la obtención de sistemas de polvos completamente dispersos, en los que los defectos puedan ser minimizados de forma que se puedan obtener piezas con microestructura en verde homogénea.

Los procesos de síntesis del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  casi siempre producen polvos muy finos y con baja fracción de agregados. Sin embargo, la ruta más utilizada para la producción a larga escala (nitruración de silicio metálico), resulta en polvos que necesitan ser sometidos a una intensiva operación de fractura y molienda de los aglomerados presentes. Además, debido a su extraordinaria dureza, la contaminación proveniente de los medios de molienda y de los revestimientos de los molinos es un aspecto crítico a tener en cuenta. Herbel y col.<sup>[28]</sup>, utilizando un molino de atrición con sus componentes hechos casi con la misma composición del polvo a moler y usando bolas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , observaron que un aumento en la superficie específica de 5 a 18  $\text{m}^2/\text{g}$  correspondía a un aumento de 0,04% en peso en contenido de Fe. También observaron un aumento en el contenido de C de 0,28 a 0,7% en peso después de moler el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en etanol, utilizando un molino cuyos componentes no habían sido confeccionados con materiales sintéticos a base de carbono.

Durante la molienda en agua, a medida que se crean nuevas superficies de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se oxidan inmediatamente según una ecuación del tipo,



La extensión de la reacción y el enriquecimiento de oxígeno en el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  depende tanto de la atmósfera utilizada como del contenido de agua del vehículo de molienda<sup>[29]</sup>.

Por tanto, la molienda es una etapa crítica en la que se definen las características físicas del polvo a conformar y en la que se altera la superficie de las partículas, lo que repercute en las etapas posteriores del proceso.

El conformado de una pieza cerámica puede llevarse a cabo mediante 3 grandes grupos de técnicas, en función del contenido de líquido: 1) Métodos de conformado en seco; 2) Métodos de conformado de una masa plástica; 3) Métodos de conformado a partir de suspensiones. En cualquiera de ellos, la etapa de adecuación del polvo mediante la molienda y el mezclado son de vital importancia para conseguir un producto homogéneo y reproducible. A continuación se expondrán brevemente algunos conceptos básicos sobre el

conformado por vía seca, ya que se ha utilizado en este trabajo, así como una descripción más detallada de los parámetros a tener en cuenta en el procesamiento a partir de suspensiones, como es el caso del colaje y del colaje con presión, que constituyen la parte más innovadora del trabajo.

#### 1.2.4 CONFORMADO EN SECO

Los procesos de conformado en seco son los métodos de prensado, que consisten en la compactación y conformado simultáneos del polvo o material granulado confinado en una matriz rígida (prensado uniaxial) o en un molde flexible (prensado isostático). La preparación de los polvos para el prensado, tanto uniaxial como isostático, tiene los mismos procedimientos. En general, se utiliza un material granulado, el cual debe presentar como principales características buena fluidez y buenas propiedades de deformación bajo presión. Su principal ventaja reside en el hecho de que no se requiere una etapa de secado posterior al conformado<sup>[30,31,32]</sup>.

Los métodos de prensado se pueden clasificar según distintos criterios, a saber: 1) el contenido de humedad, según el cual se clasifica en seco, semiseco y húmedo, 2) la dirección de prensado, que da lugar al prensado uniaxial, biaxial o isostático, según la presión se aplique en una, dos o más direcciones y 3) la temperatura, que da lugar a los métodos de prensado en frío o en caliente. A su vez, éstos pueden llevarse a cabo de forma axial o isostática.

El conformado por prensado uniaxial es el proceso de fabricación más usado en la producción industrial dada su gran versatilidad y capacidad de automatización. Los principales problemas en este proceso son los debidos a la fricción entre el polvo y la matriz, que resulta en gradientes de densidad, desgaste de la matriz y aparición de grietas. Los gradientes de densidad pueden reducirse utilizando una prensa de doble efecto y/o añadiendo lubricantes (ej.: estearato de zinc).

En el prensado isostático, la aplicación de presión en todas las direcciones produce una mayor uniformidad del compacto, lo que facilita su posterior mecanizado. El prensado isostático puede realizarse por dos métodos distintos: el prensado en bolsa húmeda (wet-bag) y en bolsa seca (dry-bag). En el primer caso el polvo se introduce en una matriz flexible que

se sumerge en un líquido (agua o aceite) que se encuentra dentro de un vaso de presión. En el prensado isostático en bolsa seca la matriz no está en contacto directo con el líquido hidráulico. El prensado en bolsa húmeda permite alcanzar mayor uniformidad en las densidades, versatilidad en la forma y bajos costes. No obstante, presenta un ciclo largo de proceso y dificultades de automatización. El segundo proceso ya es muy utilizado en producción industrial, aunque es más costoso.

Los métodos de prensado en caliente se distinguen cualitativamente de los demás, por cuanto el conformado y la sinterización tienen lugar simultáneamente. Por este motivo el prensado en caliente no se considera normalmente como un método de conformado.

## **1.2.5 CONFORMADO A PARTIR DE SUSPENSIONES**

### **1.2.5.1 Introducción**

El proceso de colaje a partir de suspensiones, aunque muy antiguo, sigue siendo un proceso bastante atractivo y muy utilizado dada su simplicidad y versatilidad. Los procesos de conformado a partir de suspensiones difieren básicamente de los procesos de prensado en que en los primeros la etapa de secado tiene lugar durante y después del conformado de la pieza. Este hecho evita la formación de agregados que ocurren durante el secado del polvo antes del prensado.<sup>[32,33]</sup>

Entre las muchas variaciones de este proceso, las más destacadas son: colaje en escayola<sup>[34,35,36]</sup>, colaje bajo presión<sup>[37,38,39]</sup> y colaje en cinta<sup>[40,41]</sup>. En el colaje en escayola la extracción de agua tiene lugar por succión del molde por capilaridad. En el proceso de colaje bajo presión, la suspensión es sometida a una presión externa que fuerza la salida del líquido por un molde poroso, resultando en un menor tiempo de ciclo de operación. El colaje en cinta permite el conformado de substratos finos a partir de suspensiones que contienen grandes cantidades de componentes orgánicos, lo que exige instalaciones adecuadas y un riguroso control de la etapa de secado. Dado que el objetivo de este trabajo es el estudio y control de suspensiones acuosas para la obtención de componentes estructurales, se ha profundizado en el estudio de las técnicas adecuadas para ello; el colaje en moldes de escayola y el colaje con presión.

El colaje de suspensiones consta de dos etapas claramente diferenciadas que son la preparación de una suspensión estable y homogénea y el colaje de dicha suspensión sobre un molde poroso que produce una separación sólido-líquido, gobernada por las leyes de flujo descritas en la teoría de filtración. Un tercer aspecto a tener en cuenta es el medio poroso en el que se vierte la suspensión, es decir, el molde.

En principio, para cualquier proceso de colaje, las características básicas de las suspensiones son similares. Los requisitos más importantes que deben satisfacer las suspensiones son: a) Alta densidad. Cuanto más proporción de sólido tenga la suspensión menor será la cantidad de líquido a extraer, lo que facilita el secado y disminuye la contracción; b) Alta estabilidad coloidal. Por muy concentrada que sea la suspensión, la máxima repulsión entre partículas debe ser uno de los objetivos de preparación con el fin de evitar la floculación. El parámetro que permite controlar la estabilidad de una suspensión es el potencial zeta. c) Baja viscosidad. Cuanto más estable sea la suspensión, es decir, mayor potencial zeta posea, más separadas estarán las partículas y menor será la viscosidad. Controlando estos tres parámetros se puede optimizar una suspensión para el conformado por colaje, sea sobre molde de escayola, sea por colaje bajo presión.

El segundo aspecto clave en el colaje es el referente al vertido sobre el molde y a la acción filtrante del mismo. Según el mecanismo de filtración, el colaje se puede llevar a cabo mediante dos técnicas bien diferenciadas, colaje sobre molde poroso (o sencillamente, colaje) y colaje bajo presión. Es de destacar el hecho de que las características de estabilidad y reología de la suspensión son similares en ambos procesos. La diferencia viene marcada por el mecanismo de drenaje durante la filtración. En el caso del colaje el líquido se filtra a través de un molde poroso mediante succión capilar, mientras que en el colaje bajo presión el paso del líquido a través del filtro se favorece aplicando una presión externa.

Dependiendo de la presión aplicada los moldes en el proceso de colaje podrán ser de escayola (<0,6 MPa), de resina polimérica (10-20 MPa) o metálico (> 25 MPa). Para la selección del molde adecuado también deben de tenerse en cuenta el tamaño y distribución de poros, la densidad, la resistencia mecánica, la permeabilidad y el tiempo de vida útil. El desarrollo de moldes para colaje con presión posee, en la actualidad, un gran interés desde el punto de vista tecnológico ya que, por una parte, su construcción es costosa, y por

otra, los materiales usados deben soportar una compresión relativamente alta sin perder sus cualidades (resistencia mecánica y permeabilidad) en un elevado número de operaciones.

### **1.2.5.2 Dispersión de polvos cerámicos**

La dispersión de polvos cerámicos es un proceso complejo que depende de las características químicas y físicas del polvo, del medio líquido, de las impurezas solubles e insolubles, y de otros muchos parámetros de procesamiento. Los polvos en suspensión se consideran completamente dispersos cuando cada partícula en el medio líquido continuo está completamente rodeada por él. Este estado puede alcanzarse con cierta facilidad cuando la interacción entre las partículas es despreciable, o sea, en suspensiones poco concentradas (<20%vol.). Sin embargo, con el aumento de la concentración de sólidos, como es el caso de los sistemas utilizados en la práctica del colaje, la interacción entre las cargas superficiales de las partículas y el medio pasa a tener un papel dominante, lo que hace necesario el uso de defloculantes.

La completa dispersión del polvo es el resultado del balance entre las fuerzas fluido-dinámicas, gravitacionales e interparticulares. Estas últimas provienen de las interacciones entre los átomos en la superficie o de las interfases de las partículas rodeadas por el líquido. Utilizando las relaciones entre las fuerzas interparticulares y la estabilidad de la dispersión de partículas submicrónicas es posible obtener, de forma semicuantitativa, alguna información sobre las fuerzas presentes en las suspensiones coloidales <sup>[42,43,44]</sup>.

El punto de partida para la dispersión de un sistema particulado es la etapa de mojado del polvo que se basa en los cambios de la interfase sólido/aire por sólido/líquido, lo que supone variaciones en las energías de interfase entre el sólido (el polvo) y los distintos medios (líquido y aire). La medida del ángulo de equilibrio entre dos medios distintos, es una información crítica para evaluar el comportamiento de mojado por los líquidos. No obstante, su determinación para los polvos presenta una serie de inconvenientes de orden práctico como por ejemplo la histeresis debida a la rugosidad en la superficie, adsorción de impurezas, penetración de los líquidos y rozamiento en la interfase de unión <sup>[42,45]</sup>.

El mojado de las partículas conduce a la desaglomeración del polvo. La rotura de los aglomerados con la disminución de las energías de superficie,

fue investigada por primera vez por Reh binder <sup>[46]</sup> haciendo uso de agentes con actividad superficial (surfactantes). Según sus estudios, la energía de superficie disminuye debido a la adsorción de los surfactantes haciéndose más estables los estados individuales de las partículas que los estados de aglomeración, por lo que los aglomerados se pueden romper espontáneamente sin aporte energético externo. Aunque los conceptos teóricos utilizados han sido posteriormente cuestionados <sup>[47]</sup>, los estudios de dicho autor han supuesto un importante avance.

Cuando un sistema particulado está en contacto con agua, se puede desarrollar un estado de carga en la superficie debido a varios factores como<sup>[42]</sup>:

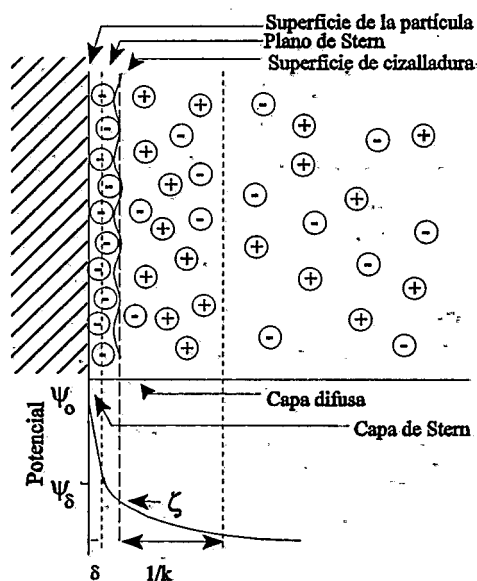
(1) Disociación de grupos en la superficie:  $S-OH + H_2O \rightleftharpoons S-O^- + H_3O^+$ .

(2) Adsorción (o desorción) de iones en el retículo cristalino (en el caso de cristales iónicos). Estos mecanismos aumentan la densidad de carga en la superficie,  $\sigma_0$ , donde los iones presentes son los determinantes de potencial. La reacción de disolución es estequiométrica.

(3) Adsorción no específica de electrolitos (iones inorgánicos, surfactantes o polímeros) los cuales pueden ser atraídos tanto por interacción electrostática como por otros tipos de interacciones moleculares y de este modo, pueden ser adsorbidos en exceso en la superficie, de carga  $\sigma_0$ ; La adsorción en este caso no es estequiométrica y proporciona un aumento en la capa de Stern con una densidad de carga total  $\sigma_s$  (como se ilustra en la Fig. 1.6). Los iones son esencialmente móviles o, por lo menos, se mueven en un plano paralelo a la superficie.

(4) Si la suma  $\sigma_0 + \sigma_s \neq 0$ , entonces ocurre una compensación por la formación de una capa difusa en la cual las interacciones superficie/ion son predominantemente electrostáticas. En este caso, los iones pueden moverse libremente, habiendo un exceso de iones contrarios y una disminución de co-iones. La capa que se forma por esta diferencia de carga, envuelve la partícula y presenta una densidad media de carga,  $\sigma_d$ . Los cálculos electrostáticos <sup>[48]</sup>, muestran que si  $\sigma_0$  es relativamente elevado y/o los iones contrarios son polivalentes, el modelo de Boltzmann-Poisson para la capa difusa predice que habrá una alta concentración de iones en las proximidades de la superficie. No obstante, en algunos casos pueden darse otros tipos de interacciones moleculares que ejercen un papel mucho más importante en regiones próximas a la superficie que las fuerzas electrostáticas. Además,

éstas fuerzas podrán conducir a la adsorción de iones que no pueden ser considerados como determinantes del potencial. Generalmente se acepta el modelo de Stern-Grahame-Gouy-Chapman (SGGC) <sup>[45,49,50]</sup>, según el cual el potencial decae linealmente en la región compacta o capa de Stern y sigue la ecuación de Boltzmann-Poisson en la capa difusa (Fig. 1.6). En una solución diluida esta disminución será aproximadamente lineal.



**Fig. 1.6** Modelo de carga y comportamiento del potencial en la interfase sólido/líquido según la teoría SGGC.

El potencial en el borde entre la capa de Stern y la capa difusa,  $\psi_d$ , se considera que es aproximadamente igual al potencial electrocinético o potencial zeta  $-\zeta$ , el cual se obtiene a partir de medidas electrocinéticas <sup>[51-53]</sup>.

Los iones determinantes del potencial de una suspensión acuosa son  $H^+$  y  $OH^-$ , los cuales reaccionan con la superficie hidroxilada (S-OH) <sup>[54,55]</sup> de la forma:



La densidad de carga en la superficie  $\sigma_0$ , puede definirse en términos de las concentraciones (densidades de adsorción  $\Gamma$ ) de  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}^+$ :

$$\sigma_0 = F(\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-}) \quad (1.16)$$

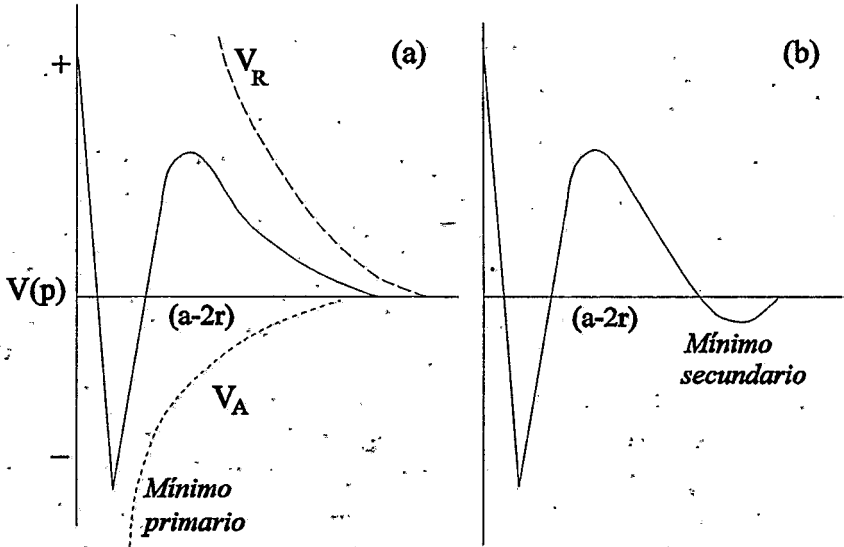
donde  $F$  es el número de Faraday. Cuando las concentraciones de carga positiva y negativa en la superficie son iguales,  $\sigma_0 = 0$ . El pH en que se obtiene esta condición se denomina punto de carga cero (p.c.c.).

El punto isoeléctrico (p.i.e.), es el punto en el que la movilidad electroforética de la partícula es cero. En ausencia de adsorción específica de iones en la capa de Stern, el p.c.c. y el p.i.e., coinciden. Este hecho, en general, ocurre cuando se utilizan electrolitos simples, con una resistencia iónica moderada, como es el caso del NaCl. Para los iones polivalentes el punto isoeléctrico depende de la concentración del electrolito adsorbido en la capa de Stern. Esta capa se transporta con la partícula durante la medida electroforética, por lo tanto el potencial  $-\zeta$  también cambia.

La energía potencial de interacción entre partículas inmersas en un líquido polar viene descrita por la teoría de Derjaguin-Landau y Verwey-Overbeek (DLVO), que considera un término de atracción por fuerzas de London-Van der Waals y un término contrapuesto de repulsión, originado por la repulsión entre las dobles capas eléctricas<sup>[45,49]</sup>.

La Fig.1.7, muestra la variación de potencial ( $V_p$ ) en función de la distancia entre dos partículas según dicha teoría. La interacción atractiva ( $V_A$ ), disminuye con el cuadrado de la distancia  $a-2r$ , entre dos partículas de radio  $r$ , separadas por una distancia  $a$ , mientras que la energía de repulsión ( $V_R$ ) de la doble-capa eléctrica disminuye exponencialmente con el inverso de la distancia<sup>[50]</sup>. La combinación de estas dos fuerzas hará que crezca la energía total de interacción, según se muestra en la Fig.1.7(a), para el caso de partículas estables en suspensión. A pequeñas distancias de separación, dominan las fuerzas de van der Waals, mientras que a distancias grandes, las fuerzas de repulsión electrostáticas superan a las de atracción. El rango de actuación de las fuerzas de repulsión está fuertemente influenciado por la resistencia iónica del medio<sup>[51,52]</sup>. En una situación típica, la barrera de energía resultante a partir de las fuerzas de repulsión aumenta a medida que las partículas se aproximan. Si la aproximación se hace con suficiente energía cinética, esta barrera es superada y las fuerzas de atracción pasan a dominar, manteniendo las partículas unidas entre si. El segundo mínimo de la Fig.1.7(b)

muestra que hay una separación finita en suspensiones con alto contenido de electrolitos. No obstante, este tipo de interacción es débil y reversible.



**Fig. 1.7** Energía potencial según la teoría de DLVO, (a) para partículas estables en suspensiones coloidales, y (b) suspensiones estables pero débilmente flocculadas en el mínimo secundario.

Utilizando el modelo de Gouy de doble capa, el potencial zeta debido a la disociación superficial puede relacionarse con el grado de disociación ( $\alpha$ ) y la concentración de electrolito ( $C$ , en mol/l) por la expresión:

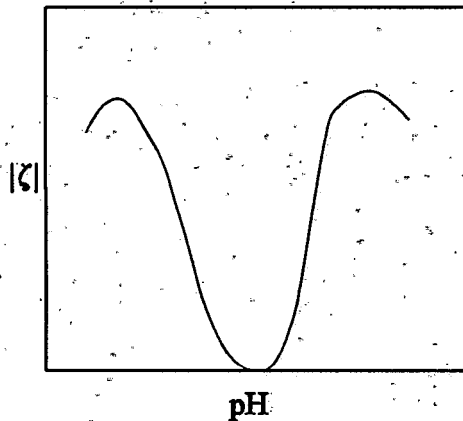
$$\zeta = \frac{2KT}{e} \operatorname{senh}^{-1} \left( \frac{136 \alpha}{A\sqrt{C}} \right) \quad (1.17)$$

donde  $A$  es el área superficial por posición ionizante.

Diferenciándose esta ecuación en función de la variación del pH en solución acuosa se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{d\zeta}{d\text{pH}} = \frac{2,3 \text{ } KT}{C} \left[ \frac{2\alpha - 1}{\coth\left(\frac{e\zeta}{2KT}\right) + 2(1 - \alpha)} \right] \quad (1.18)$$

En esta expresión, el denominador es siempre positivo y el numerador puede ser positivo o negativo, dependiendo del grado de disociación. Si se supone que  $\alpha \rightarrow 0$ , cuando se añade un ácido el potencial zeta aumenta. Cuando se añade suficiente ácido para provocar cerca de 50% de la disociación superficial, la pendiente de la curva potencial zeta/ pH llega a ser cero<sup>[56,57]</sup>. El comportamiento de la disociación superficial ácida con la adición de una base es análogo. Según esto, el comportamiento de la variación del potencial zeta frente al pH es el presentado en la Fig. 1.8. Desde el punto de vista reológico es más importante la magnitud de  $\zeta$  que el signo.



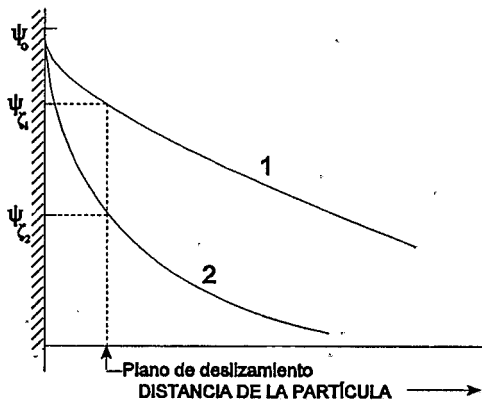
**Fig.1.8** Forma general de las curvas de potencial zeta en función del pH para suspensiones de óxidos.

Bajo el punto de vista reológico, el potencial zeta es una medida de la estabilidad de la suspensión, ya que permite evaluar las fuerzas de repulsión.

El potencial superficial y el punto de carga cero no se ven afectados por la presencia de otros electrolitos que los iones determinantes de potencial. Sin embargo, los iones contrarios ejercen una notable influencia sobre la

distribución de carga en la parte difusa de la doble capa. Un aumento de iones contrarios reduce el espesor de la doble capa y como la distancia del plano de deslizamiento a la superficie no cambia, el potencial zeta disminuye (Fig. 1.9). Otro factor que afecta a la estabilidad de la suspensión es el hecho de que en los procesos de conformado se utilizan suspensiones con un alto contenido de sólidos. Una alta concentración de partículas da lugar a interferencias entre sus dobles capas<sup>[34]</sup>. El potencial mínimo entre dos partículas en este caso pasa a ser menor que el potencial zeta.

En general, se busca obtener suspensiones coloidales estables, para un intervalo de tiempo razonable, aumentando al máximo la doble-capa eléctrica de repulsión hasta un punto en el que la barrera de energía sea varios órdenes de magnitud superior a la barrera de energía térmica,  $kT$ , donde  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta. Cuando la diferencia entre las fuerzas de atracción y repulsión es mucho mayor que el factor de energía térmica  $kT$ , la velocidad de floculación será próxima a cero, y el sistema coloidal se considera estable<sup>[58]</sup>.



**Fig. 1.9** Potencial zeta en función de la distancia del plano de deslizamiento. (1) Baja concentración de iones contrarios; (2) Alta concentración de iones contrarios.

### 1.2.5.3 Reología de suspensiones

La reología es la ciencia que estudia la deformación y el comportamiento de flujo de la materia. En sistemas cerámicos, el comportamiento reológico es esencial en etapas de almacenaje, transporte, molienda, mezclado, atomización y conformado. En particular, las medidas reológicas son determinantes en el seguimiento y control de la consistencia y flujo de suspensiones y pastas para procesos como colaje y conformado plástico.

Para que un líquido inicie un flujo laminar es necesario que se aplique una tensión de cizalla sobre el mismo. El líquido presenta un comportamiento newtoniano cuando la tensión de cizalla aplicada  $\tau$  es linealmente dependiente del gradiente de velocidad del líquido  $dv/dx$ , y

$$\tau = \eta \frac{dv}{dx} \quad (1.19)$$

donde la constante de proporcionalidad es el coeficiente de viscosidad,  $\eta$ , cuyas dimensiones son  $[ML^{-1}T^{-1}]$ .

El estado de dispersión de un sistema de partículas inmerso en un líquido puede estudiarse cuantitativamente en términos de su viscosidad ( $\eta$ ). Para bajas concentraciones de partículas esféricas se puede utilizar la relación de Einstein:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5 \phi \quad (1.20)$$

donde  $\eta$  es la viscosidad de la suspensión,  $\eta_0$  es la viscosidad del medio de dispersión y  $\phi$  la fracción en volumen de sólidos <sup>[32]</sup>.

En sistemas reales, además de la fracción en volumen también influyen otros parámetros, como el tamaño de las partículas, las cargas en superficie, el grado de aglomeración y el estado de defloculación. La viscosidad determina cómo las partículas pueden aproximarse entre sí, así como el comportamiento de las fuerzas de interacción existentes entre ellas. En concentraciones moderadas hay una superposición de las regiones perturbadas de flujo alrededor de las partículas. Para tener en cuenta este

fenómeno, se han propuesto diversas expresiones, siendo la más conocida la obtenida teóricamente por Guth y Simha<sup>[59]</sup>:

$$\eta = \eta_0 ( 1 + 2,5\phi + 14,1\phi^2 + \dots ) \quad (1.21)$$

En líquidos y soluciones que contienen grandes moléculas y en suspensiones con partículas asimétricas, el comportamiento de flujo se desvía de la linealidad presentada en la ecuación (1.19). Los fluidos que presentan estos comportamientos se denominan no newtonianos y se dividen en dos grandes grupos, en función de que los fenómenos observados sean dependientes o no del tiempo.

#### *a. Fenómenos de estado estacionario*

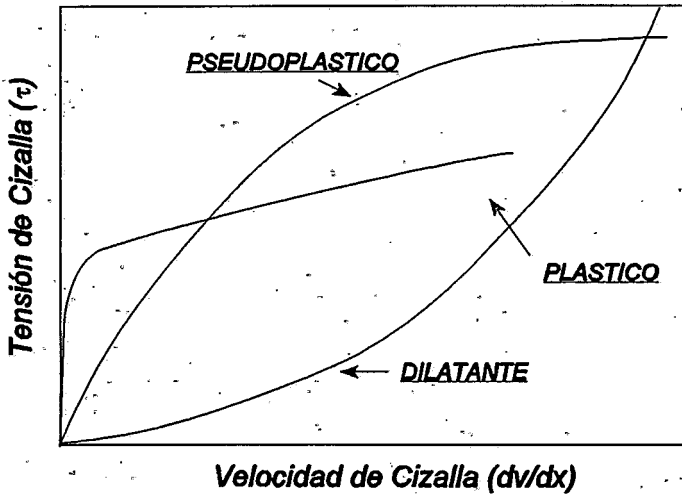
Los fenómenos de estado estacionario corresponden a tres comportamientos distintos: pseudoplasticidad, plasticidad y dilatancia (Fig. 1.10).

La pseudoplasticidad se observa cuando la viscosidad aparente disminuye con el aumento de la velocidad de cizalla. Las moléculas o partículas en un flujo laminar pueden ser parcialmente orientadas. Cuando esto ocurre la resistencia a la cizalla disminuye y, en consecuencia, la viscosidad aparente disminuye progresivamente a medida que la tensión de cizalla aumenta.

La plasticidad es similar a la pseudoplasticidad con la diferencia de que el sistema plástico no empieza a fluir hasta que la tensión de cizalla no supera un cierto valor que corresponde al llamado valor de fluencia. La plasticidad se debe a un reticulado estructural continuo que da rigidez al material y que debe romperse antes de que pueda haber flujo.

La dilatancia es un fenómeno opuesto a la pseudoplasticidad y se caracteriza por un aumento de la viscosidad aparente a medida que aumenta la velocidad de cizalla. Este fenómeno es frecuente en las pastas cerámicas defloculadas y densamente empaquetadas donde solo hay líquido suficiente para rellenar los espacios vacíos. Cuando aumenta la velocidad de cizalla, se rompe el empaquetamiento y las partículas pueden fluir. La expansión que resulta hace que no haya suficiente líquido para llenar los huecos entre

partículas con lo que las fuerzas de tensión superficial se oponen al fenómeno.



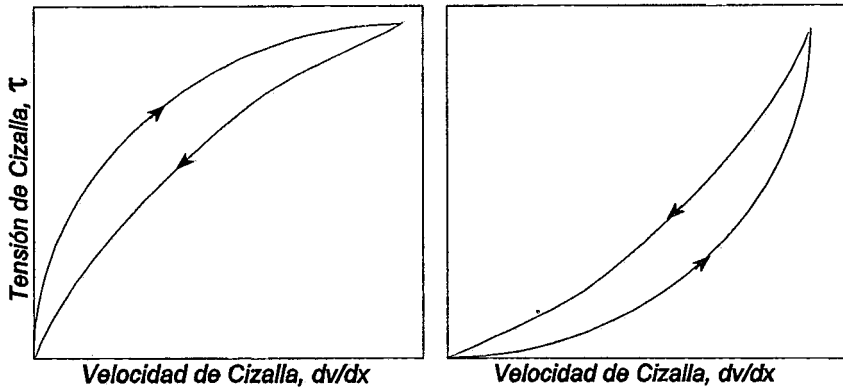
**Fig.1.10** Fenómenos reológicos de estado estacionario.

*b. Fenómenos dependientes del tiempo.*

Dentro de los fenómenos reológicos no newtonianos en los que se produce variación con el tiempo destacan la tixotropía y la reopexia.

La tixotropía es similar a la pseudoplasticidad pero dependiente del tiempo. Partiendo de la condición de reposo y sometiendo un sistema tixotrópico a una tensión que permita una velocidad de cizalla constante, la viscosidad aparente disminuye con el tiempo hasta alcanzar un equilibrio entre la destrucción de la estructura anterior y la formación de una nueva. Este comportamiento es reversible, o sea, si se deja el sistema en reposo adquiere su estructura original. La recuperación hace que se desarrolle una histerésis de la tensión de cizalla, que se conoce con el nombre de ciclo de recuperación tixotrópica (Fig.1.11a).

La reopexia es similar a la dilatancia. En este caso, también aumenta la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla, pero además depende del tiempo (Fig.1.11b).



**Fig. 1.11** (a) Comportamiento tixotrópico; (b) comportamiento reopéxico

Se han realizado muchos estudios sobre la preparación de suspensiones estables de nitruro de silicio. Persson y col.<sup>[60]</sup> hicieron una investigación sistemática de la movilidad electroforética, comportamiento de sedimentación y viscosidad en función del tipo de dispersante empleado, del pH y de la velocidad de cizalla. Utilizando polvos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  comercial obtuvieron piezas en verde con una densidad del 50% de la teórica. Bellosi y col.<sup>[61]</sup> estudiaron el comportamiento de colaje y las propiedades reológicas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  utilizando agentes defloculantes para alcanzar densidades en verde de 58,8% para una suspensión con un contenido de fase sólida de 65% en peso. No obstante, los agentes defloculantes utilizados contenían sodio, que bajo el punto de vista de las propiedades finales del nitruro de silicio no es aconsejable. Hartmann y col.<sup>[62]</sup> estudiaron las propiedades de suspensiones acuosas de dos tipos distintos de polvos comerciales y mostraron la influencia del potencial zeta, del coeficiente de coagulación crítico y de la relación de contenido sólido-líquido. Dichos autores concluyeron que el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Hermann Starck LC12 debería ser utilizado con un máximo de 55% de contenido en sólidos. Torre y Bigay<sup>[63]</sup> han definido una metodología para estudiar la defloculación basada en análisis potenciométricos, medidas de viscosidad y ensayos de sedimentación. Según dichos autores la preparación de suspensiones con alto contenido en sólidos requiere el uso de agentes defloculantes sin los cuales la dispersión de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sería completamente

inviabile. Olagnon y col. <sup>[64]</sup>, haciendo un estudio más detallado de suspensiones concentradas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , observaron que se trataba de suspensiones de comportamiento no newtoniano, donde la viscosidad es dependiente de la velocidad de cizalla, y que, en general, los aglomerados se rompen por acción de la cizalla y vuelven a formarse nuevamente cuando la velocidad de cizalla disminuye.

Las suspensiones requeridas para la obtención de materiales de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  están formadas por distintos componentes ya que para posibilitar la sinterización, se hace necesaria la presencia de aditivos, los cuales pueden interaccionar con el resto de las partículas en suspensión, pudiendo formar aglomerados por heterocoagulación. Esto hace que el estudio y el control de la estabilidad de la suspensión sea todavía más complejo <sup>[65]</sup>.

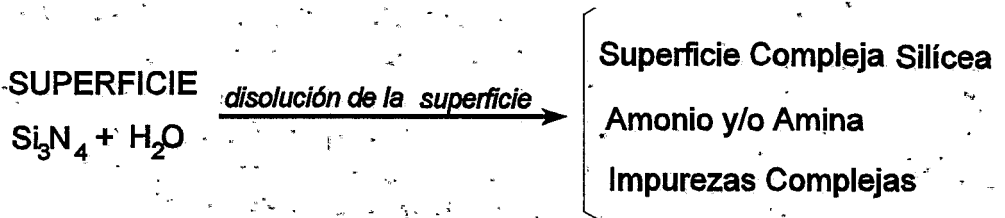
El comportamiento de dispersión del nitruro de silicio, incluso para polvos aparentemente semejantes, varía considerablemente de uno a otro. Los polvos producidos por diferentes fabricantes e incluso diferentes lotes producidos por el mismo fabricante, pueden exhibir distintos comportamientos de dispersabilidad <sup>[3,27]</sup>. Estas variaciones exigen en cada caso el estudio de los distintos parámetros involucrados en el proceso.

Bergström y col. <sup>[66]</sup> al hacer un análisis cualitativo del comportamiento de mojado del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en medio acuoso observaron que el polvo de partida presentaba un mejor comportamiento al mojado que el mismo polvo después de haber sido sometido a molienda con alcohol isopropílico. Los posibles cambios en la superficie del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , como la adsorción de orgánicos, pueden influir en el comportamiento de mojado. Sin embargo, Bergström no esclarece el proceso de obtención del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  estudiado. De este modo, no es posible verificar cual es el estado de superficie que favorece el comportamiento hidrófilo del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Por otra parte, sus estudios muestran que, independientemente del medio, acuoso o orgánico, siempre hay cambios en la superficie del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  que pueden afectar a todas las etapas subsiguientes del proceso y por tanto, al producto final.

Los primeros trabajos con nitruro de silicio muestran que el p.i.e. puede variar en un intervalo de pH entre  $\approx 3$  y 9. <sup>[67-69]</sup>

Las cargas eléctricas necesarias para que las fuerzas de repulsión actúen se originan a partir de la disolución de partículas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , estableciendo el estado de carga de la doble-capa eléctrica. En general se asume que la disolución de las partículas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ocurre en todas las

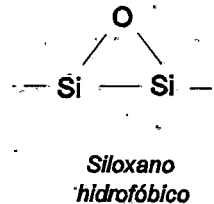
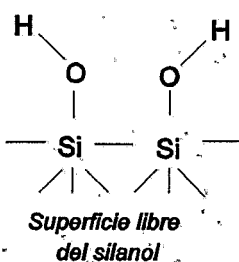
condiciones de pH, dado que el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en medio acuoso reacciona fuertemente con  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$ . Las reacciones superficiales involucradas en la formación de grupos silanol y oxinitruros han sido objeto de estudio por parte de muchos investigadores [70-72]. El proceso básico de disolución para el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puede ser representado por:



Básicamente estas interacciones ocurren según la secuencia: (a) formación de sílice y silanoles en la superficie, (b) desprendimiento y readsorción de amonio y/o aminas, y (c) disolución y readsorción de las impurezas.

*a. Formación de sílice y silanoles en la superficie*

Asumiéndose que ocurre disolución en la superficie del nitruro de silicio, se formará una capa delgada de silanol y de sílice hidratada que gobierna las interacciones posteriores. Dependiendo del pH y de la química de la fase acuosa, pueden tener lugar distintas reacciones en la superficie del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  que dan lugar a las siguientes especies:



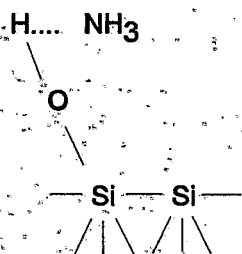
Las especies dominantes en la superficie como resultado de estas reacciones dependen del pH del medio en función del punto isoeléctrico (p.i.e.):



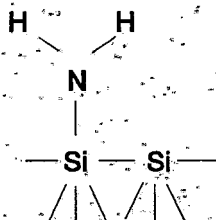
Basándose en la reacción de hidrólisis del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en agua, Whitman y Feke<sup>[70]</sup> y Crimp y col.<sup>[71]</sup> confirmaron la formación de los grupos silanol. La presencia de grupos OH y de grupos silanol adsorbidos se han verificado mediante las técnicas de espectroscopía de electrones Auger y de análisis por extracción de corriente caliente de gas<sup>[73]</sup>. Además, los espectros de espectroscopía infrarroja obtenidos por Busca y col.<sup>[74]</sup>, también muestran la presencia de bandas de adsorción a  $3600\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$ , que son atribuidas al OH adsorbido y a las bandas del grupo silanol.

#### b. Desprendimiento y readsorción de amonio y/o amina

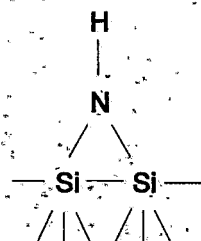
Las reacciones en superficie relacionadas con la formación de amonio y aminas son:



*Amonio unido al silanol hidrofílico*

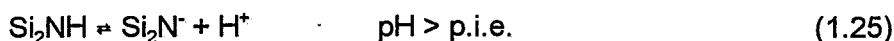
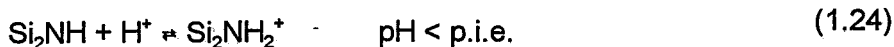


*Amina primaria en la superficie*



*Amina secundaria en la superficie*

Las especies que predominan en la superficie dependen del p.i.e. de la forma:



Busca y col. [74] estudiaron muestras preparadas por nitruración de sílice amorfa a 1300°C por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y concluyeron que coexisten especies SiOH, Si<sub>2</sub>NH, SiH y nitrógeno libre cuando hay Si en la superficie.

Los análisis realizados por FTIR en polvos sintetizados por láser detectaron en las superficies no tratadas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, la presencia de grupos amino, como los mostrados en las ecuaciones 1.24 y 1.25, con predominancia del silazano (Si<sub>2</sub>NH) sobre el silamina (SiNH<sub>2</sub>) [75]. Para los polvos expuestos a la humedad, suelen tener lugar reacciones de hidrólisis que dan origen a la incorporación de SiOH.

### *c. Disolución de la superficie y readsorción de las impurezas*

Las especies catiónicas (Na<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, etc.) y aniónicas (Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>; etc.) presentes en la suspensión como impurezas pueden llevar a la formación de especies complejas por reacción con los grupos silanol [68,76-80].

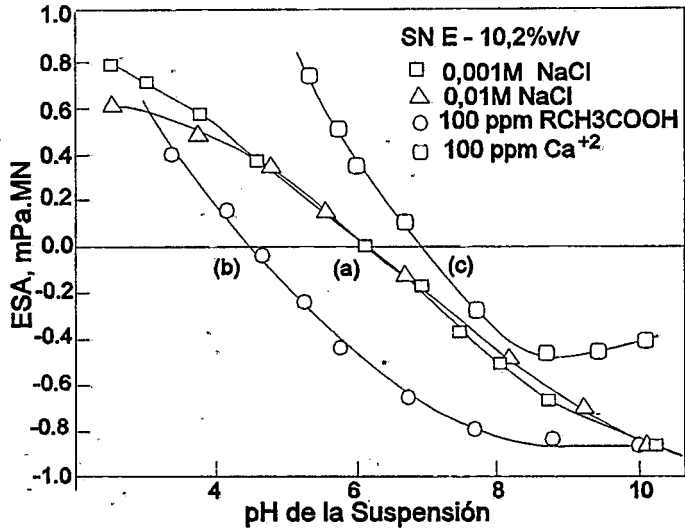
Los polvos sometidos a procesos de molienda para control de la distribución del tamaño de partículas presentan impurezas tales como hierro y calcio. En los polvos sometidos a ataque con HF, se ha detectado la presencia de fluor. Estas impurezas se introducen durante las diversas etapas del proceso (síntesis, molienda, ataque, y calcinación).

Malghan [65] comprobó que la superficie del nitruro de silicio hidratado presenta un comportamiento anfótero en agua, es decir, es capaz de absorber o liberar protones. Este comportamiento ha sido atribuido al carácter anfótero de los grupos hidroxilo y no a la presencia de grupos aislados ácidos o básicos.

La ionización de los grupos hidroxilo y amino presentes en la superficie de los polvos puede favorecer las reacciones que conducen al desarrollo de cargas eléctricas y de potencial en la superficie de las partículas. Con el fin de preservar la neutralidad eléctrica, se debe acumular una igual cantidad de cargas de signo contrario (iones contrarios) en la interfase  $\text{Si}_3\text{N}_4$  - agua. La interfase completa del sistema, incluyendo la superficie y los iones contrarios acumulados, está formada por distintas especies, como las resultantes de la contribución del agua ( $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ), las de la superficie del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SiNH}_3^+$ ,  $\text{Si}_2\text{NH}_2^+$ ,  $\text{Si}_2\text{NH}^+$ ,  $\text{SiO}^-$ ,  $\text{SiOH}_2^+$ ,  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ , etc.), y algunas impurezas presentes en el polvo o derivadas de su tratamiento posterior ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$ , etc.).

Las adsorciones no específicas no cambian el  $\text{pH}_{\text{p.i.e.}}$ . Bergström<sup>[77]</sup>, utilizando una suspensión diluida de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y haciendo el ajuste del pH con  $\text{HCl}$  1.0 N o  $\text{NH}_4\text{OH}$ , a dos concentraciones de  $\text{NaCl}$  como electrolito soporte, estudió el comportamiento electrocinético y la resistencia iónica del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Fig. 1.12). Los iones electrolitos,  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , no se adsorben específicamente y, por lo tanto, el  $\text{pH}_{\text{p.i.e.}}$  del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  no varía. Sin embargo, otros iones pueden adsorberse específicamente y si su concentración es suficiente, interfieren en la movilidad electroforética y el  $\text{pH}_{\text{p.i.e.}}$  cambia. Este tipo de comportamiento se interpreta en términos de la formación del par iónico entre los varios iones electrolíticos en solución y cargas opuestas en la superficie de la partícula<sup>[65]</sup>.

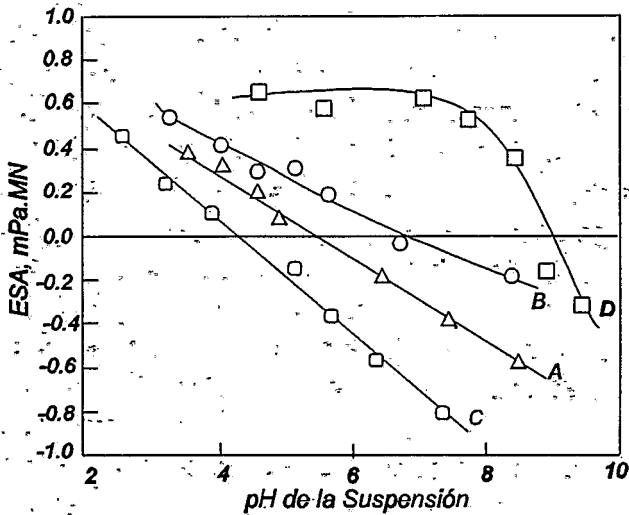
De este modo, la carga efectiva en la superficie,  $\sigma_o$ , dependerá no solamente de los grupos protonados y deprotonados, sino también de los complejos formados en la superficie. Estos productos disueltos pueden estar tanto física como químicamente absorbidos. En base a estos análisis algunos investigadores<sup>[65,79]</sup>, proponen un modelo en el que se da énfasis a la formación del silanol y la adsorción de amonio y de un determinado número de especies catiónicas y aniónicas a partir de las impurezas, que dependen de la historia del polvo. El modelo esquemático propuesto por Malghan<sup>[65]</sup> para la distribución de cargas en la superficie en función de las especies adsorbidas, supone que prácticamente todas las interacciones que tienen lugar en la superficie del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ocurren a través de enlaces Si-O.



**Fig.1.12** Efecto de los iones adsorbidos sobre el  $pH_{p.i.e.}$  del  $Si_3N_4$ . (a) Adsorción no específica de  $Na^+$  y  $Cl^-$ ; (b) y (c) adsorción específica de ácido poliácrico y de  $Ca^{2+}$ , respectivamente.

Los polvos de  $Si_3N_4$  producidos por los diferentes procesos de síntesis poseen diferentes puntos isoeléctricos ( $pH_{p.i.e.}$ )<sup>[68,77,80]</sup>. En la Fig. 1.13 se muestra el comportamiento electrocinético de suspensiones con 2% en volumen de cuatro polvos distintos en medio acuoso obtenidos por medidas de la amplitud sónica electrocinética (ESA). La diferencia en los puntos isoeléctricos correspondientes a cada uno de estos polvos se deben básicamente a los iones que presentan adsorción específica. Los aniones protolizables (carboxilatos, fosfatos, etc.) y los cationes hidrolizables ( $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ , etc.), son los que pueden formar enlaces químicos en la superficie del polvo. Anderson y col.<sup>[81]</sup> confirman en sus estudios, la influencia de la composición y concentración de los iones específicamente absorbidos en solución sobre la variación del  $pH_{p.i.e.}$ :

Dependiendo de la valencia del ion, la adsorción específica puede desplazar el  $pH_{p.i.e.}$  en mayor o menor medida. Los aniones desplazan el  $pH_{p.i.e.}$  hacia valores ácidos y los cationes hacia valores básicos de pH.



**Fig. 1.13** Amplitud sónica electrocinética (ESA) en función de las variaciones en el pH de suspensiones con 2% en volumen de cuatro polvos distintos, en medio acuoso.

#### 1.2.5.4 Teoría de filtración y cinética de colaje

La separación sólido-líquido es una operación frecuente en muchos procesos químicos y cerámicos. Los más habituales en cerámica son los de filtración y colado. En ellos los aspectos fundamentales a considerar son la ley de Darcy, los balances de materia y de fuerza y las relaciones entre porosidad y permeabilidad<sup>[32]</sup>

La cinética del proceso depende directamente del estado de defloculación de la suspensión. Si la suspensión está poco defloculada su viscosidad es alta, dando lugar a una capa porosa y poco homogénea.

Se han propuesto distintos modelos para explicar el proceso de filtración, tanto a partir de observaciones empíricas como de consideraciones teóricas. Hind<sup>[82]</sup> estudió la cinética de la filtración a partir de la permeabilidad de la capa consolidada, la densidad de la suspensión y la presión de succión o capacidad de adsorción del molde, concluyendo que la velocidad de formación de pared seguía una ley del tipo:

$$L = m\sqrt{t} \quad (1.26)$$

siendo  $L$  el espesor de pared, y  $t$  el tiempo de filtración o colaje. Posteriormente, Woodward<sup>[83]</sup>, Deeg<sup>[84]</sup> y Dietzel y Mostzesky<sup>[85]</sup> encontraron que había una clara diferencia entre la capa colada y la suspensión en todas las etapas del proceso.

Adcock y McDowall<sup>[86]</sup> trataron el colaje como un proceso de flujo viscoso a través de la capa consolidada. Estos autores introdujeron otros parámetros como la superficie específica de la fase sólida, el porcentaje efectivo de huecos, la densidad y temperatura de la suspensión y la presión. Walker y Dinsdale<sup>[87]</sup> y Dal y Deen<sup>[88,89]</sup> verificaron la influencia de la distribución y tamaño de poros del molde en la cinética de filtración. Herrmann y Cutler<sup>[90]</sup> considerando los efectos iniciales de la tensión superficial del líquido sobre el molde, verificaron que la cinética de filtración en la etapa inicial del proceso de colaje se desvía del comportamiento parabólico propuesto por Hind.

Fennelly y Reed<sup>[91]</sup> introdujeron la resistencia del filtro como parámetro crítico en la ecuación que describe la cinética. Dal y Deen habían considerado la resistencia hidráulica del molde. Sin embargo, este modelo no había recibido la consideración que merecía por la falta de rigor en la derivación de la ecuación propuesta. Aksay y Schilling<sup>[92]</sup> mostraron que el modelo anterior era básicamente correcto de manera que, cuando se ignora la resistencia del molde, la ecuación de Dal y Deen se reduce a la de Adcock y McDowall.

Tiller y col.<sup>[93]</sup> propusieron modelos teóricos para describir la mecánica del colaje y de la filtración, cuya diferencia fundamental se refiere a la extracción del líquido. Tiller observó que durante el proceso puede producirse taponado por las partículas finas que migran a través de la capa formada y son frenadas al llegar al filtro.

Hampton y col.<sup>[94,95]</sup> han desarrollado un modelo de colaje que predice la velocidad de crecimiento de capas taponadas por partículas finas.

También se han desarrollado modelos más complejos para describir el crecimiento de pared en superficies no planas (Tiller y Hsyung<sup>[96]</sup>, Correia y col.<sup>[97]</sup>). Kostic y col.<sup>[98]</sup> han desarrollado un modelo matemático para el proceso de colaje de suspensiones en el cual se introducen dos coeficientes que indican cual es la progresión del proceso de colaje y demuestran matemáticamente

que es independiente de la forma del molde.

En la Tabla 1.4 se recogen los principales modelos de filtración con los parámetros considerados en cada uno de ellos.

### 1.2.5.5 Estudio analítico de los procesos de filtración

Los sistemas de colaje y de colaje bajo presión se puede considerar como sistemas compuestos por 4 componentes o subsistemas: la suspensión, el colado, el molde poroso y el filtrado. Considerándose la ecuación de Darcy, el flujo de líquido ( $J_v$ ) que se filtra a través de un lecho poroso de espesor  $x$  es:

$$J_v = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{1}{\eta \alpha} \frac{dp}{dx} \quad (1.27)$$

donde,  $V$  es el volumen del filtrado,  $\eta$  la viscosidad del medio,  $\alpha$  la resistencia al flujo del compacto poroso (inverso de la permeabilidad),  $p$  la presión y  $A$  el área del filtro.

Durante la filtración, el sólido y el líquido pueden estar en tres compartimientos, que son:

- la suspensión, con un contenido en sólidos  $\phi_s$  (volumen),
- el colado, con un contenido en sólidos  $\phi_c$  (volumen)
- el filtrado ( $V$ ).

En este proceso, el contenido de sólido en cada compartimiento cambia, pero el contenido total de polvo y de fase líquida, permanecen constantes. En sistemas cerrados se puede derivar una relación entre la cantidad de filtrado y las características del conformado. En la Tabla 1.5 se presentan los contenidos en los distintos compartimientos durante el proceso.

**Tabla 1.4** Principales contribuciones a la teoría de filtración.

Literatura	Consideraciones aportadas
Hind (1923) <sup>[82]</sup>	$L^2 \propto t$ ; Permeabilidad del depósito, densidad de la suspensión, presión de succión del molde.
Woodward (1952) <sup>[83]</sup>	Permeabilidad del molde.
Deeg (1953) <sup>[84]</sup> Dietzel-Mostetzky (1956) <sup>[85]</sup>	Permeabilidad de la capa consolidada.
Adcock-McDowall (1957) <sup>[86]</sup>	Flujo viscoso. No consideran la resistencia del molde.
Walker-Dinsdale (1959) <sup>[87]</sup> Dal-Deen (1958, 1968) <sup>[88,89]</sup>	Resistencia del molde.
Herrmann-Cutler (1962) <sup>[90]</sup>	La ley parabólica no es válida en las primeras etapas.
Fennelly-Reed (1972) <sup>[91]</sup>	Resistencia hidráulica del molde.
Aksay-Schilling (1984) <sup>[92]</sup>	Resistencia del molde y del depósito.
Tiller-Tsai (1986) <sup>[93]</sup>	Compresibilidad del depósito. Mencionan el efecto de taponamiento.
Hampton-Savage-Drew (1988, 1992) <sup>[94,95]</sup>	Describen el efecto de taponamiento.
Kostic (1990) <sup>[98]</sup>	Modelo de cinética de filtración independiente de la forma del molde.
Tiller-Hsyung (1991) <sup>[96]</sup> Correia (1995) <sup>[97]</sup>	Colaje sobre superficies radiales. No consideran ni la compresibilidad ni el efecto de taponamiento.

**Tabla 1.5** Contenido en los distintos compartimientos durante el proceso de filtración.

	Antes de la Filtración		Durante la Filtración	
	Sólido	Líquido	Sólido	Líquido
Suspensión	$\Phi_s h_{p,o}$	$(1-\Phi_s)h_{p,o}$	$\Phi_s(h_p-h_c)$	$(1-\Phi_s)(h_p-h_c)$
Colado	—	—	$\Phi_c h_c$	$(1-\Phi_c)h_c$
Filtrado	—	—	—	V
Total	$\Phi_s h_{p,o}$	$(1-\Phi_s)h_{p,o}$	$\Phi_s(h_p-h_c)+\Phi_c h_c$	$(1-\Phi_s)(h_p-h_c)+(1-\Phi_c)h_c+V$

Comparando la masa de sólidos en los distintos compartimientos y durante la filtración se obtiene:

$$\Phi_s h_{p,o} = \Phi_s(h_p - h_c) + \Phi_c h_c \quad (1.28)$$

$$h_{p,o} - h_p = \frac{\Phi_c - \Phi_s}{\Phi_s} h_c \quad (1.29)$$

$$\Delta h_p = G h_c \quad (1.30)$$

Donde,  $G = (\Phi_c - \Phi_s) / \Phi_s$  ( $\Delta h_p = h_{p,o} - h_p$ ), representa los cambios en la posición del pistón y  $\Phi_{s,c}$  es el contenido de sólido en la suspensión o en el colado, respectivamente.

Comparando el contenido de líquido global antes y durante la filtración en función del volumen del filtrado, se obtiene

$$(1 - \Phi_s)h_{p,o} = (1 - \Phi_s)(h_p - h_c) + (1 - \Phi_c)h_c + V \quad (1.31)$$

$$V = (1 - \Phi_s)(h_{p,o} - h_p) + h_c(\Phi_c - \Phi_s) \quad (1.32)$$

Eliminando  $h_c$  y utilizando la ecuación (1.29), se tiene la relación entre el volumen del filtrado y la posición del pistón:

$$V = \Delta h_p \quad (1.33)$$

*a. Flujo a través de un compacto poroso*

El flujo a través del compacto poroso también puede ser determinado utilizándose la ecuación de Darcy y la caída de presión sobre el sistema:

$$\frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta h_p}{dt} = \frac{1}{\eta \alpha_m} \frac{dp}{dx} = \frac{1}{\eta \alpha_m} \frac{p_i - p_o}{d_m} \quad (1.34)$$

Para el colado, la ecuación resultante es:

$$\frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{dGh_c}{dt} = \frac{1}{\eta \alpha_c} \frac{p_s - p_i}{h_c} \quad (1.35)$$

donde,  $p_s$  es la presión en la suspensión,  $p_i$  es la presión en la interfase colado/molde y  $p_o$  la presión atmosférica.

*b. Filtración a presión constante*

Trabajando a una presión constante,  $p_a$ , la ecuación de Darcy puede resolverse para los dos compartimientos porosos (el molde y el colado), según:

$$p_a = p_s - p_o = (p_s - p_i) + (p_i - p_o) \quad (1.36)$$

De este modo se tiene la relación entre la posición del pistón y el tiempo. Integrándose las ecuaciones (1.34) y (1.35) se tiene:

$$\Delta h_p = \int_0^t \frac{p_i - p_o}{\eta \alpha_m d_m} dt = \frac{p_i - p_o}{\eta \alpha_m d_m} t \quad (1.37)$$

$$\int_0^{h_c} dGh_c = \int_0^t \frac{p_s - p_i}{\eta \alpha_c h_c} dt \quad (1.38)$$

$$h_c^2 = \frac{2}{\eta \alpha_c G} (p_s - p_i) t \quad (1.39)$$

Eliminándose  $p_i$  resulta:

$$p_a = \frac{\eta \alpha_m d_m \Delta h_p}{t} + \frac{\eta \alpha_c G h_c^2}{2t} \quad (1.40)$$

Utilizándose la ecuación (1.29),  $\Delta h_p$  puede ser eliminado dando el espesor del colado en función del tiempo:

$$\alpha_c h_c^2 + 2\alpha_m d_m h_c = \frac{2}{G\eta} p_a t \quad (1.41)$$

Eliminando  $h_c$  en la ecuación (1.40) se obtiene la posición del pistón en función del tiempo:

$$\frac{\alpha_c \Delta h_p^2}{G} + 2\alpha_m d_m \Delta h_p = \frac{2}{\eta} p_a t \quad (1.42)$$

Partiéndose de la ecuación (1.41) se puede notar que, a diferencia del colaje a presión atmosférica, en el colaje bajo presión el espesor no es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo. La resistencia al flujo en el molde influencia el crecimiento de la pared. En la mayoría de los casos este hecho es despreciable porque la resistencia es muy baja. No obstante, se debe verificar el valor de la resistencia antes de despreciarlo.

### c. Filtración a velocidad constante

Cuando la velocidad del pistón es constante, el flujo es constante y, por lo tanto, la velocidad de crecimiento del colado también será constante:

$$\frac{d\Delta h_p}{dt} = \frac{dGh_c}{dt} = G \frac{dh_c}{dt} = v_{p_{\text{fil}}} \quad (1.43)$$

Un crecimiento constante se consigue cuando hay un aumento creciente en la presión del sistema. Así, su dependencia con el tiempo será:

$$p(t) = p_s - p_o = (p_s - p_i) + (p_i - p_o) \quad (1.44)$$

$$= \eta \alpha_c G h_c \frac{dh_c}{dt} + \eta \alpha_m d_m \frac{d\Delta h_p}{dt}$$

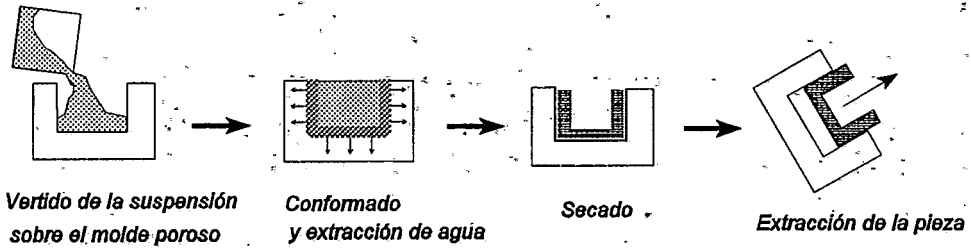
La presión en el sistema se puede describir en función del movimiento del pistón, de la forma:

$$p(t) = \frac{\eta \alpha_c v_p^2}{G} t + \eta \alpha_m d_m v_p \quad (1.45)$$

resultando una relación lineal con el tiempo.

### 1.2.5.6 Colaje

El proceso de colaje consiste en el vertido de una suspensión estable y homogénea del material a obtener sobre un molde poroso de la forma deseada. El líquido pasa a través del molde por acción capilar, dejando una capa consolidada de polvos empaquetados en las paredes del molde (Fig.1.14). Cuando el espesor de la pared consolidada es el requerido, se elimina el exceso de suspensión. La pieza húmeda resultante pierde líquido progresivamente permitiendo una pequeña contracción de la pieza (inferior al 1%). Esta contracción lleva consigo la pérdida de contacto entre la pieza colada y las paredes del molde, lo que permite la fácil extracción de aquella.



**Fig. 1.14** Secuencia del proceso de colaje en escayola.

Las suspensiones para colaje deben presentar un comportamiento ligeramente pseudoplástico con el fin de evitar sedimentación en estado de reposo. La viscosidad debe ser suficientemente baja para posibilitar el llenado del molde y la eliminación de posibles burbujas de aire. Por otra parte, el contenido en sólidos debe ser suficientemente alto para obtener una velocidad de colaje razonable y una alta densidad de la pieza colada<sup>[30-32]</sup>.

Para el colaje se utilizan normalmente moldes de escayola con una porosidad entre 40-50%. El tiempo de formación de pared es relativamente lento lo que exige el uso de suspensiones muy estables frente a la sedimentación<sup>[99,100]</sup>.

El despegue de la pieza del molde ocurre debido a su contracción durante el secado parcial, en el que el líquido filtra través del molde y las partículas se acercan entre sí, aumentando la compactación. La pieza en verde obtenida por colaje, generalmente es muy frágil. El uso de aglomerantes puede aumentar su resistencia pero, por otra parte, disminuye la permeabilidad y la velocidad de colaje aumenta.

Los compactos obtenidos por colaje están saturados con el fluido de la suspensión. Este debe ser totalmente eliminado antes de que la pieza sea sometida a alta temperatura para su densificación.

### **1.2.5.7 Colaje bajo presión**

Como ya se ha mencionado, el conformado es una etapa crítica dentro del ciclo productivo, lo que ha impulsado su crecimiento y control para satisfacer las necesidades de una industria con especificaciones cada vez más rigurosas.

El colaje ha demostrado su eficacia en la obtención de piezas de forma compleja y alta uniformidad <sup>[63,99]</sup>. Sin embargo, la mayor limitación de esta técnica se refiere a la lentitud del proceso, que lo hace útil solamente para pequeñas producciones. La velocidad de formación de pared es baja y los tiempos de secado y extracción altos, exigiendo además el secado del molde para su reutilización. Otro problema del colaje se refiere a los moldes de escayola que, aunque presentan bajo costo, tienen una vida media muy corta (máximo de 100 coladas en condiciones poco agresivas). Esto exige la fabricación continua de moldes y la disponibilidad de espacio suficiente para almacenarlos, cámaras de secado, etc.

En este contexto, el colaje bajo presión se presenta como un proceso tecnológicamente competitivo para reemplazar al colaje en la producción masiva de piezas de forma compleja y alto valor añadido.

En este caso, la cinética del proceso viene también definida por la teoría de filtración. La diferencia fundamental reside en que la eliminación del líquido y, por tanto, la compactación, se acelera por acción de una presión externa. Evidentemente, la cinética del proceso depende de la magnitud de la presión. Blanchard <sup>[37]</sup> ha señalado que un aumento de la presión de 0,025 MPa a 0,4 MPa reduce el tiempo de colaje necesario para obtener una pieza de 8,5 mm de espesor de 80 a 21 minutos. Esta es una ventaja fundamental del colaje con presión, ya que la producción de piezas de elevado espesor no es posible con el colaje convencional en escayola, que está seriamente limitado en lo referente a volumen y espesor de la pieza.

La dificultad del colaje bajo presión se refiere a la obtención de moldes mecanizables y de alta resistencia. Esto ha exigido el estudio de nuevos materiales (en general, metales o resinas poliméricas) para la elaboración de los mismos. El objetivo tecnológico, en este caso, es prolongar la vida media del molde a varios miles de ciclos de operación. Además, otro requisito imprescindible para acelerar el proceso, es la posibilidad de reutilizar el molde inmediatamente después del colado sin secado previo.

Otra posibilidad del colaje con presión se refiere a la obtención de piezas de gran tamaño, cuya producción por colaje exigiría la construcción de moldes de escayola muy pesados y voluminosos, lo que dificultaría enormemente su manipulación y almacenamiento. En el colaje con presión, la pieza colada se retira directamente sin la necesidad de manipulación del molde. En el caso de materiales cerámicos tradicionales, la presión requerida no es muy alta ( $<1$  MPa), pero los materiales cerámicos avanzados presentan distribuciones de tamaños muy finas por lo que se necesitan mayores presiones para aumentar el espesor. Las necesidades actuales están encaminadas a satisfacer los requerimientos de alta presión y, por lo tanto, a la construcción de equipos específicos de alta presión.

La concepción y el desarrollo de esta técnica de conformado surgió en la industria de sanitarios. En este sector, en los últimos 20 años el colaje con presión ha pasado de ser un prototipo a un proceso establecido de alta competitividad. Sin embargo, la cerámica avanzada no ha sido aún estudiada con atención para su producción masiva por medio de esta versátil técnica.

La Fig. 1.15 presenta, de una forma esquematizada, el empaquetamiento de las partículas durante el colaje bajo presión, el cual describe la distribución de presión en un sistema de filtración. Asumiendo que las partículas no forman una red continua, o sea, en el caso de una suspensión dispersa, la presión en el fluido es igual a la presión ( $P_a$ ) ejercida por el émbolo. La presión atmosférica  $P_o$  es la presión en la capa externa del molde (o filtro). La diferencia de presión entre el filtro y la capa consolidada ( $P_a - P_o$ ), es la fuerza motriz para que el líquido fluya. También existe un gradiente de presión del fluido a lo largo de la capa consolidada, esto es, en la interfase entre la suspensión y la capa consolidada  $P_f = P_a$ , y despreciando el gradiente de presión través del filtro,  $P_f = P_o$  en la interfase filtro - capa. A medida que el émbolo se desplaza, la filtración prosigue hasta disipar la presión diferencial del fluido, o sea, la presión del fluido tenderá a decrecer hasta alcanzar la presión ambiente. Durante este período, el gradiente medio de presión se disipa hasta el valor de la presión aplicada para producir un empaquetamiento de partículas uniforme a través de la capa consolidada.

Durante el colaje bajo presión, las suspensiones floculadas producen mayores gradientes de densidad de empaquetamiento que las suspensiones dispersas, lo que redundará en una menor calidad del producto final <sup>[39]</sup>.

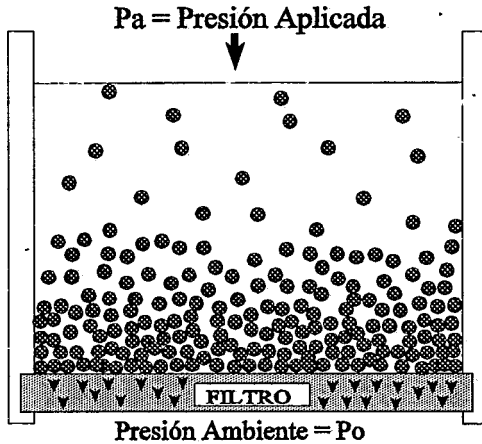


Fig. 1.15 Esquema del proceso de filtración bajo presión.

## 1.3 SINTERIZACIÓN

### 1.3.1 INTRODUCCIÓN

La sinterización es la etapa esencial para la densificación de los materiales cerámicos y la responsable de la mayoría de las aplicaciones prácticas de los productos, dado que en esta etapa se definen sus propiedades finales.

La sinterización se realiza a temperaturas suficientemente altas para que los mecanismos de transporte de masa se hagan operativos. La fuerza motriz de la sinterización es la disminución de la energía del sistema asociada a la reducción de la energía de superficie específica de las partículas <sup>[101]</sup>.

La interacción entre las partículas puede ocurrir por reacciones en estado sólido o por solución/precipitación en presencia de líquidos <sup>[102]</sup>. El primer caso es típico de sistemas oxídicos y polvos de alta pureza. El nitruro de silicio, como se ha visto anteriormente, solo sinteriza si se forma una fase vítrea en borde de grano que favorezca el transporte de masa entre granos.

El transporte de materia entre partículas en la sinterización en estado sólido puede tener lugar mediante los siguientes mecanismos <sup>[101-104]</sup>:

1. Difusión de los átomos en la superficie de las partículas;
2. Difusión de los átomos por el retículo cristalino a lo largo de la región

próxima a la superficie de la partícula;

3. Evaporación y condensación de vapor en la región cóncava próxima al cuello formado entre dos partículas;
4. Difusión de átomos por el retículo cristalino a través de los granos;
5. Difusión de los átomos a través de los bordes de grano;
6. Difusión por medio de los defectos de la red próximos a las regiones de contacto entre las partículas.

Los mecanismos citados se clasifican en dos grupos, según produzcan contracción (4, 5, 6) o no (1, 2, 3). En los primeros, la fuente de materia es la superficie de las partículas y sólo se producen modificaciones en la forma del poro, reduciendo su radio de curvatura.

La sinterización en estado sólido es un proceso que puede describirse de manera secuencial en tres etapas:

1ª Etapa: Las partículas individuales de polvo están todavía aisladas aunque empiezan a aparecer contactos para el posterior crecimiento de cuellos. Las contracciones son de hasta un 5% en volumen.

2ª Etapa: En el estado intermedio los cuellos han crecido considerablemente y los poros son casi cilíndricos, formando una fase continua.

3ª Etapa: Los poros se encuentran aislados y pueden permanecer en los bordes de los granos o atrapados en su interior o, como predice la termodinámica, desaparecer después de prolongados tratamientos térmicos.

Aunque se ha abordado el estudio de los mecanismos implicados en la cinética de sinterización, todavía hay mucha controversia sobre la forma en que se da el transporte de materia, debido a la complejidad de los fenómenos que ocurren simultáneamente durante el proceso de sinterización. Para estudiar la cinética de sinterización normalmente se usan modelos clásicos como la aproximación de los centros de dos esferas asumiendo una contracción lineal, que solo se podrá aplicar para un ordenamiento estrictamente regular de partículas esféricas y del mismo tamaño.

Exner y Petzow <sup>[105]</sup>, al hacer una evaluación crítica de los modelos propuestos para la cinética de contracción, concluyen que ésta depende de numerosos y complejos mecanismos, que no pueden ser descritos por una sola ecuación. Dichos autores resaltan que el conocimiento adquirido en este área se refiere solo a los estudios de sinterización isotérmica de materiales monofásicos. La mayor desventaja en estos casos es que los tratamientos teóricos no consideran adecuadamente algunos aspectos prácticos, ya que

la sinterización nunca es totalmente isotérmica, los sistemas son en general polifásicos y no se puede controlar la velocidad de contracción. Aunque estos factores pueden influir en las propiedades de los materiales sinterizados <sup>[106]</sup>, la teoría todavía no dispone de un modelo cuantitativo que describa estos hechos empíricos.

Lo que se ha observado hasta el presente es que en los estudios de sinterización existe una considerable distancia entre los modelos conceptuales y los resultados experimentales. Actualmente, se ha realizado un importante esfuerzo para tratar de evaluar la influencia de cada parámetro aisladamente para, posteriormente, combinarlos con el propósito de verificar el efecto de estas interacciones en el comportamiento de sinterización.

A continuación se exponen los fundamentos de la sinterización a través de una fase vítrea, necesaria para la obtención de productos densos de nitruro de silicio.

### **1.3.2 SINTERIZACIÓN EN PRESENCIA DE FASE LÍQUIDA**

Según la teoría formulada por Kingery <sup>[107]</sup>, la sinterización a través de una fase líquida se puede representar como la sucesión de tres etapas básicas: 1. reordenamiento, 2. solución-difusión-reprecipitación y 3. aumento del tamaño de grano (coalescencia). La fuerza conductora del proceso es la presión capilar de la fase líquida situada entre las finas partículas de sólido. Los espacios entre las partículas actúan como un capilar en el que se desarrolla una presión apreciable.

#### *1. Reordenamiento*

Durante el calentamiento, parte del compacto forma una fase líquida que, si presenta buena mojabilidad (ángulos de contacto  $< 60^\circ$ ) se introduce por fuerzas de capilaridad entre los poros remanentes en los cuellos entre las partículas. Esto puede producir un reordenamiento de partículas para alcanzar un mayor grado de coordinación <sup>[108]</sup>.

Aunque las teorías clásicas postulan que el reordenamiento es una primera etapa de la densificación <sup>[107]</sup>, actualmente se considera que tiene lugar durante todo el proceso. La velocidad de densificación por reordenamiento depende de la movilidad de las partículas.

El reordenamiento tiene lugar durante todo el proceso de sinterización vía fase líquida y puede ser clasificado en: Reordenamiento "primario", cuya cinética está controlada por los movimientos mecánicos originados por las fuerzas de capilaridad; Reordenamiento "secundario", controlado por procesos de disolución-reprecipitación, en los que tiene lugar reacción en los bordes de grano, que son reemplazados por capas finas de líquido<sup>[107,109]</sup>.

La dependencia del reordenamiento con el tiempo fue expresada por Kingery mediante una ecuación del tipo:

$$\frac{\Delta L}{L_0} \approx R^{-1} t^{1+y} \quad (1.46)$$

donde  $R$  es el radio de partícula y el exponente " $1+y$ " es ligeramente superior a la unidad y cambia con la viscosidad y las fuerzas de capilaridad entre los valores 1,1 y 1,6, siendo 1,3 el valor experimental que mejor representa a la mayoría de los sistemas<sup>[108]</sup>.

Los factores que controlan el mecanismo de reordenamiento son:

a. *Fracción en volumen de líquido.* - Según cálculos teóricos, una densidad en verde del 60% de la teórica necesitaría cerca de un 35% en volumen de líquido para alcanzar el 100% de la densidad por reordenamiento. Para bajos contenidos de líquido la contracción aumenta con la fracción en volumen de fase líquida.

b. *Densidad en verde.* - Con el aumento de la densidad en verde, las superficies sólido-vapor disminuyen, los contactos sólido-sólido aumentan y en consecuencia, las fuerzas de capilaridad se reducen<sup>[108]</sup>.

c. *Tamaño de partícula.* - Las partículas de pequeño tamaño tienen un efecto beneficioso ya que las fuerzas de capilaridad, al igual que la contracción, varían de forma inversamente proporcional al tamaño de partícula. La morfología de las partículas también influyen en el reordenamiento a través de las fuerzas generadas entre ellas. Partículas irregulares presentan mayor fricción y por lo tanto menor movilidad, excepto en sistemas reactivos donde las irregularidades se redondean por la mayor disolución de las puntas.

*d. Ángulos diedros.* - Bajos ángulos diedros facilitan la penetración del líquido entre las partículas, aumentando la velocidad de densificación<sup>[110]</sup>.

Para obtener elevados valores de densidad por reordenamiento se requiere un alto grado de homogeneidad en la mezcla de los polvos. Para conseguirlo, el mejor método sería usar polvos recubiertos por los aditivos que van a formar la fase líquida. De esta manera se consigue que ésta se forme sobre todas las partículas y en todos los contactos, con lo cual el llenado de los polvos es más uniforme y la densificación mayor.

Los poros que se forman durante el proceso de reordenamiento son debidos<sup>[111]</sup>, por una parte, al espacio que dejan los aditivos al fundirse y, por otra, al aumento de tamaño de los poros, inducido por el reordenamiento de las partículas. Aunque la porosidad total disminuya, el tamaño medio de los poros aumenta. La distribución y tamaño de los poros van a depender fuertemente de la distribución del líquido.

## 2. Solución - difusión - precipitación

En esta etapa tiene lugar un cambio del tamaño, forma y proximidad de las partículas, que están relacionados con la disolución de material sólido en la fase líquida, el transporte a través del líquido y la reprecipitación en otra zona. Esta etapa se basa en la disolución del material en la interfase sólido/líquido, de potencial químico alto, y su reprecipitación en posiciones de menor potencial químico. Las diferencias en el potencial químico de los átomos ( $\mu$ ) pueden originarse por los distintos estados de tensiones  $\Delta\mu = \Delta\sigma\Omega$  (siendo  $\Omega$  el volumen atómico) o por las distintas actividades ( $a$ ) de los componentes  $\Delta\mu = k T \ln(a/a_0)$ . Las tensiones se deben a la curvatura de la interfase sólido/líquido o a los gradientes de concentraciones cerca de la interfase y a las tensiones externas transmitidas por el líquido<sup>[109]</sup>.

Inicialmente se consideró que el único mecanismo responsable de la densificación en la etapa de solución precipitación era el aplanamiento por contacto (contact-flattening), propuesto por Kingery<sup>[107]</sup>. Sin embargo, en los últimos años se han encontrado numerosos mecanismos de disolución-precipitación que contribuyen a la densificación, por reordenamiento secundario y/o cambio de forma en las partículas.

Algunos de los mecanismos por los cuales ocurre la densificación en esta etapa de la sinterización son:

*a. Aplanamiento por contacto (Contact Flattening)*

Durante la sinterización en fase líquida las partículas iniciales (bien esféricas o irregulares) desarrollan una forma que se acomoda a la de las partículas vecinas, resultando en un compacto de mayor densidad. Este cambio de forma se debe a la presión efectiva que surge en los poros y se transmite a través de la fase líquida que separa partículas adyacentes<sup>[109]</sup>. Debido a estas altas tensiones la solubilidad es mayor y el material se disuelve, siendo transportado a otras regiones de menores tensiones donde se reprecipita debido a que el líquido tiene una menor solubilidad y está saturado.

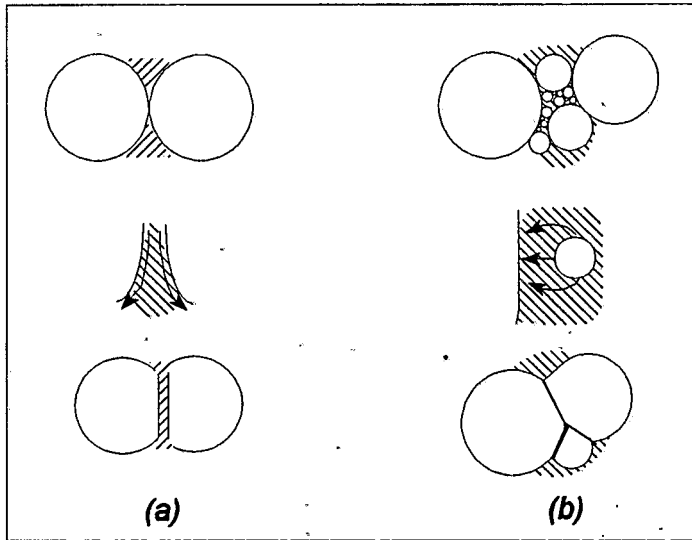
*b. Mecanismo de crecimiento de Ostwald (Ostwald "ripening")*

El mecanismo de Ostwald explica los cambios de forma y tamaño de las partículas durante la densificación. Según este mecanismo, las partículas pequeñas se disuelven y se precipitan sobre las grandes, debido a las diferencias de energía superficial específica entre partículas de distinto tamaño<sup>[112]</sup>. Así, la velocidad de disolución dependerá de la distribución de tamaños de grano, del empaquetamiento y de la atmósfera.

Según este mecanismo, la dependencia temporal es la misma que en el modelo de Kingery para aplanamiento por contacto ya que la densificación por cualquiera de los dos mecanismos depende del proceso de solución-precipitación<sup>[113]</sup>. En la Figura 1.16 se puede ver el cambio de forma y el crecimiento de cuello según los modelos de aplanamiento por contacto (Fig.1.16a) y de crecimiento de Ostwald (Fig. 1.16b), en los que la dependencia temporal es la misma<sup>[113]</sup>.

*c. Desintegración de Partículas*

Mientras que el crecimiento de grano es un efecto común para todos los sistemas, el ataque del líquido en los bordes de grano de las partículas sólidas y la posterior desintegración de estas, es un mecanismo que sólo se observa en sistemas que cumplen la condición  $2\gamma_{sl} < \gamma_{ss}$ . Si todos los bordes de grano de una partícula son atacados de manera que se dé su desintegración, se produce una pérdida de la forma original de la partícula y un aumento en la movilidad de los granos, con lo cual se podría dar una considerable contracción por reordenamiento secundario<sup>[112]</sup>.



**Fig. 1.16** Acomodación de forma y crecimiento de cuello durante el estado intermedio de sinterización en fase líquida; (a) aplanamiento de contactos, (b) disolución de granos finos.

*d. Eliminación de poros por flujo de líquido y mezcla líquido/granos*

Durante la sinterización en fase líquida, las partículas sólidas cambian de morfología por crecimiento de grano y acomodación de forma; necesitando menos líquido para llenar los capilares entre partículas que en el comienzo de la sinterización. De esta forma, parte de los poros se llena con el exceso de líquido que fluye hacia ellos arrastrando incluso partículas sólidas. El llenado de los poros por flujo de líquido es, por lo tanto, una parte final del estado intermedio de densificación y depende de la velocidad de crecimiento de grano y de sus cambios de morfología, o lo que es lo mismo, de la velocidad de transporte de materia a través del líquido<sup>[109,111]</sup>.

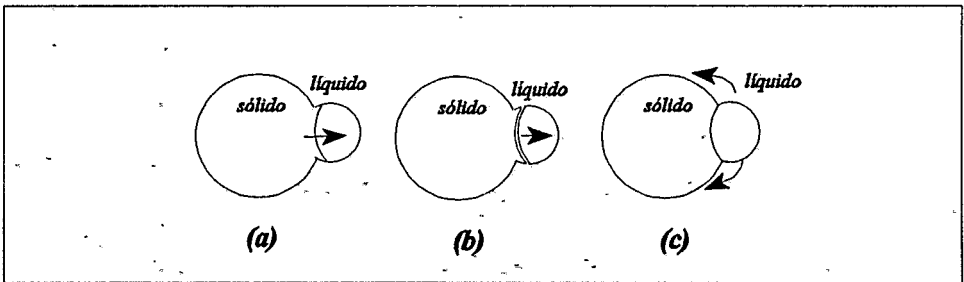
**3. Coalescencia**

La fuerza motriz para la etapa de coalescencia es la disminución de la energía del sistema por la eliminación de las interfases. Las formas más comunes de coalescencia de partículas son las presentadas en la Fig. 1.17, correspondientes a los siguientes mecanismos: - Migración de los bordes de grano por difusión en estado sólido; - Migración de los bordes de grano por

difusión a través de una fina capa de líquido en el cuello; - Solución-precipitación de granos pequeños en los grandes a través del líquido.

Otro proceso de coalescencia observado es la migración entre granos en contacto por difusión donde la fuerza conductora es el cambio en la composición química a lo largo del borde de grano, que se mueve con una orientación cristalográfica definida.

La coalescencia es un proceso que suele comenzar en los primeros minutos de la segunda etapa. Su contribución a la densificación es modesta y, por lo general, es la responsable de granos anormalmente grandes<sup>[114]</sup>. Puede, incluso, llegar a influir negativamente en la densificación, siendo la causa de la formación de porosidad residual en el interior de los granos.



**Fig.1.17** Posibles mecanismos de coalescencia entre granos en contacto; (a) movimiento en estado sólido entre los bordes de grano, (b) migración de la película de líquido, (c) solución-reprecipitación a través del líquido.

La densificación en esta etapa es función de la disminución del número y tamaño de los poros. La eliminación de porosidad puede verse afectada por los siguientes factores: oclusión de gas en los poros, productos de descomposición de los componentes, imperfecciones en el empaquetamiento, productos de reacciones en las que interviene la atmósfera de sinterización<sup>[115]</sup>.

En la mayoría de los sistemas que sinterizan en presencia de una fase líquida, el engrosamiento de la microestructura tiene lugar paralelamente a la densificación. En el estado final de la sinterización el proceso predominante es el de crecimiento de grano, con desaparición de las partículas pequeñas y su precipitación sobre las grandes. El número neto de granos disminuye, al igual que la energía superficial sólido - líquido. La cinética de crecimiento de grano depende de la separación entre granos, que a su vez es función del

tamaño de grano y de la fracción volumétrica de líquido. El tamaño medio de grano depende del tiempo en la forma:

$$\bar{R} \propto t^{1/n} \quad (1.47)$$

donde  $K$  es la constante de velocidad dada por,

$$\frac{dR}{dt} = KR^{-1} (\bar{R}^{-1} - R^{-1}) \quad (1.48)$$

y es muy sensible a la temperatura.

Las velocidades de crecimiento del tamaño de grano son altas cuando los tamaños iniciales son pequeños, las temperaturas de sinterización altas, los ángulos diedros bajos, las fracciones volumétricas de sólido altas y la solubilidad del sólido en el líquido elevada.

### 1.3.3 SINTERIZACIÓN DEL NITRURO DE SILICIO

Dadas las características discutidas anteriormente, la completa densificación del nitruro de silicio solo es tecnológicamente posible utilizando una adecuada combinación de los siguientes parámetros:

- (i) El uso de polvos ultrafinos;
- (ii) Aplicación de presión externa;
- (iii) Aumento de la temperatura de sinterización (si es necesario, simultáneamente con la presión de nitrógeno);
- (iv) Establecimiento del equilibrio de las presiones parciales de los distintos compuestos a base de silicio utilizando lechos de polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ;
- (v) Uso de aditivos de sinterización para favorecer la formación de la fase líquida<sup>[7,116]</sup>.

Durante la densificación se debe lograr que las presiones parciales de los gases también estén en equilibrio en relación a los aditivos y la propia sílice (en la forma de  $\text{SiO}$ ), las cuales crecen con el aumento de la temperatura<sup>[117]</sup>.

Si la fase líquida cumple las condiciones de mojabilidad y solubilidad requeridas<sup>[118]</sup>, la densificación del nitruro de silicio puede describirse como sigue:

Durante la sinterización los aditivos reaccionan con el  $\text{SiO}_2$  o con el oxinitruro presentes sobre la superficie de las partículas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , para formar la fase líquida. Las impurezas en los polvos de partida también son, en general, incorporadas al silicato fundido. Si la cantidad de fase líquida es suficiente y si su viscosidad a la temperatura de sinterización es suficientemente baja, se produce el proceso de reordenamiento, inducido por fuerzas de capilaridad. En esta primera etapa el grado de densificación depende principalmente del tamaño y forma de las partículas y de la cantidad y viscosidad de la fase secundaria<sup>[119-121]</sup>.

Con el aumento de la temperatura, tiene lugar el inicio del proceso de disolución-difusión-precipitación, aunque no haya acabado el de reordenamiento. La fuerza motriz en esta segunda etapa es la alta solubilidad en los puntos de contacto entre las partículas, debida a las fuerzas de capilaridad, así como a las diferencias de potencial químico entre las partículas pequeñas y grandes, produciéndose un aumento de solubilidad de las más pequeñas. La difusión de las especies disueltas en la fase líquida es considerablemente acelerada cuando se compara con la autodifusión en el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (la velocidad de difusión aumenta en un factor de diez órdenes de magnitud); como resultado, la velocidad de densificación aumenta de forma importante<sup>[122]</sup>.

Tanto para los procesos de sinterización sin presión como para los procesos asistidos con presión, se suelen utilizar polvos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con un alto contenido de fase -  $\alpha$  (>95%). La razón es que esta fase se hace inestable a temperaturas superiores a  $1400^\circ\text{C}$  y presenta la tendencia a transformarse en la fase  $\beta$  (sección 1.2.2), facilitando la densificación. Además, la precipitación del material disuelto a partir de la fase líquida, se ve afectada por la composición de las fases en el material de partida. Cuando el polvo de partida contiene una gran cantidad de partículas  $\beta$ , las partículas finas de  $\alpha$ , que empiezan a disolverse antes debido a su alto potencial químico, tienden a precipitarse continuamente sobre las partículas mayores originales de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , buscando una condición de equilibrio asociada a la energía de superficie mínima. Este mecanismo lleva a la formación de grandes granos equiaxiales. Cuando el polvo de partida contiene una baja concentración de granos de fase  $\beta$ , tiene lugar la formación de una fase líquida sujeta a una sobresaturación local (en relación al  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) debido a la escasez de núcleos de dicha fase. Este hecho lleva a una nucleación espontánea alejada del equilibrio

termodinámico, produciéndose la cristalización de granos en forma de barras prismáticas. La microestructura resultante presenta granos de morfología elongada, típica del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sinterizado cuando se utilizan polvos de partida con alto contenido de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , siendo muy importante para las propiedades mecánicas del material [7,120,123-125].

La tercera etapa de la sinterización por fase líquida, prácticamente no contribuye a la densificación. En este estadio, se produce el crecimiento de grano para minimizar la energía de superficie, esto es, los granos elongados tienden a adquirir una simetría equiaxial.

Durante el enfriamiento, la fase líquida presente en los bordes de grano y en los puntos triples, se solidifica en forma amorfa o parcialmente cristalina, en función de su composición química. En algunos casos la fase líquida puede formar solución sólida con el  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , disolviéndose en su red [6,7,125].

#### *Aditivos de Sinterización*

El tipo y la concentración de aditivos de sinterización van a determinar la temperatura de inicio y la velocidad del proceso de densificación, tanto en los procesos de sinterización sin presión como en los procesos asistidos por presión. Los aditivos determinan la morfología de los granos- $\beta$  y las características de las fases en los bordes de grano, las cuales controlan las propiedades finales del material a altas temperaturas [126-131].

Los aspectos más relevantes de la fase secundaria que, de alguna forma, influyen en las propiedades del sinterizado, son: la temperatura de reblandecimiento de la composición  $\text{SiO}_2$  + aditivo, la cantidad y viscosidad de la fase líquida a la temperatura de sinterización, la solubilidad del nitrógeno y la mojabilidad del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  por la fase líquida [129,132]. Estas características están estrechamente relacionadas con la concentración de  $\text{SiO}_2$  en la superficie de las partículas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y el contenido de las impurezas en el polvo de partida. Las relaciones de fases también son muy importantes para predecir la influencia del tipo y de la cantidad de aditivos de sinterización sobre el comportamiento a la densificación y desarrollo microestructural del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [116,123].

Los óxidos  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son los aditivos más frecuentemente utilizados para fabricar cerámicos basados en nitruro de silicio [124,133]. No obstante, la presencia de especies oxidadas como  $\text{SiO}_2$  en la superficie de los polvos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , hace que la temperatura de formación de fase líquida entre los granos sea muy baja, ya que el primer punto eutéctico del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Y}_2\text{O}_3$

aparece a una temperatura de  $\approx 1350^\circ\text{C}$  <sup>[134,135]</sup>. Sin embargo, en algunos estudios, se ha sustituido el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por óxidos de tierras raras (como los de Nd y de La), lo que permite aumentar la temperatura del primer eutéctico en unos  $200^\circ\text{C}$  <sup>[131,136]</sup>. Bajo estas circunstancias, la fase líquida que permanece en los bordes de grano una vez sinterizado el material, será más refractaria todavía. Por otra parte, altas temperaturas de formación de fase líquida, llevan también asociada la necesidad de aportar mayor energía y de recurrir a procesos de sinterización más sofisticados, como HP, HIP o GPS, lo que hace que el material obtenido no siempre sea competitivo desde el punto de vista económico.

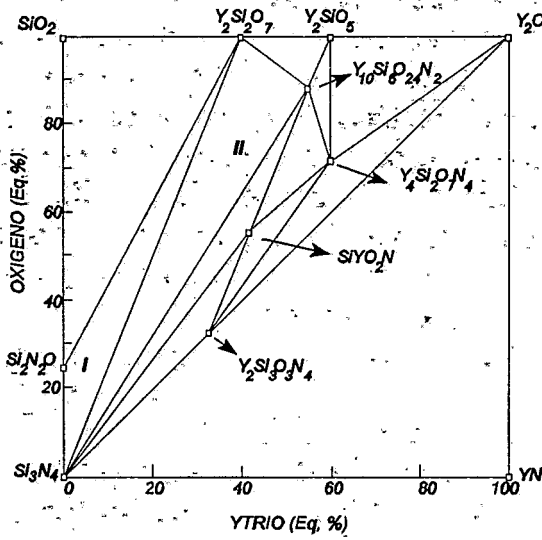
El diagrama de equilibrio del sistema Si-Y-O-N <sup>[137]</sup>, presentado en la Fig. 1.18 es muy similar a los correspondientes a la mayoría de las tierras raras, con radios cationicos superiores al del ytrio. Según este diagrama, existen solo dos fases pseudobinarias en equilibrio con el  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ , que son más estables que las fases pseudoternarias (que contienen nitrógeno) también en equilibrio con el  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Estas fases pseudoternarias, aunque extremadamente refractarias, poseen una resistencia a la oxidación muy baja, la cual disminuye a medida que aumenta el contenido de nitrógeno. La oxidación produce una elevada ganancia de peso a temperaturas superiores a los  $1000^\circ\text{C}$ , así como una considerable variación de volumen ( $> 33\%$ ), las cuales pueden causar severos daños al compacto <sup>[138, 139]</sup>. De esta forma, las composiciones más usuales en este sistema están localizadas en los triángulos de compatibilidad I y II de la Fig. 1.18. En ellos coexisten las fases más estables y resistentes a la oxidación. Los polvos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  invariablemente contienen oxígeno, tanto en el interior como en la superficie de las partículas <sup>[140,141]</sup>. Este oxígeno, debe tenerse en cuenta para definir la verdadera composición del polvo con el fin de poder prever las fases presentes tras la sinterización. Cuando se añade ytria, también se incorpora una cierta cantidad de oxígeno. En consecuencia, la mezcla  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ , dará lugar a un material cuya composición variará dentro del sistema Si/N/O/Y, donde el contenido de cada fase resultante dependerá de la concentración de oxígeno presente en los polvos de partida. La Fig. 1.19 muestra una magnificación de la región izquierda inferior del diagrama localizada en la base, que coincide con el extremo de mayor contenido de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . De acuerdo con el diagrama, es evidente que alterando el contenido de oxígeno en un polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , la relación entre las fases presentes después de la

sinterización se altera. Esto significa que pequeñas variaciones en el contenido de oxígeno introducidas durante las diversas etapas de proceso pueden cambiar también las relaciones de fase entre la matriz y las fases secundarias presentes en los bordes de grano. Su influencia aumenta a medida que disminuye el contenido de aditivos, lo que dificulta el control de la composición ya que se favorece la devitrificación en los bordes de grano<sup>[142,143]</sup>.

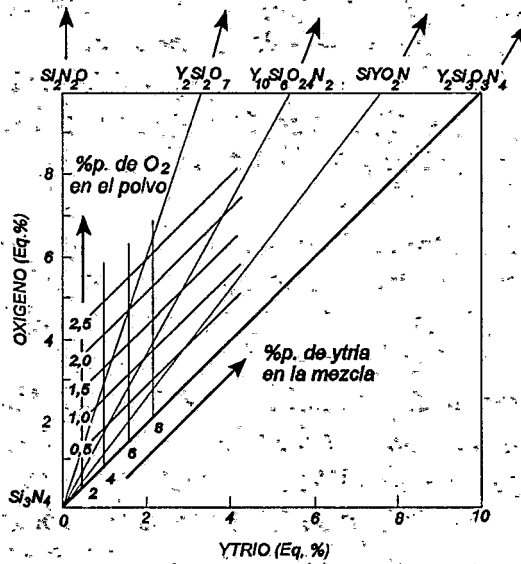
En el mercado mundial de productores de polvo hay una gran oferta de polvos de nitruro de silicio con elevada pureza y bajos contenidos de oxígeno. No obstante, debido a posteriores modificaciones en la composición como consecuencia de su manipulación y a las posibles variaciones introducidas durante las distintas etapas de procesamiento hasta el producto final, las especificaciones iniciales del polvo no son suficientes para garantizar la obtención de materiales de nitruro de silicio con buenas propiedades características.

Natansohn y col.<sup>[144]</sup>, verificaron que la resistencia mecánica y la resistencia a la oxidación en las cerámicas a base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  podrían mejorarse ajustando la composición dentro de los triángulos de compatibilidad, y teniendo en cuenta el oxígeno presente en la superficie del polvo. Por otra parte, el ajuste del contenido de oxígeno con adiciones de  $\text{SiO}_2$  o con tratamientos físicos y químicos en la superficie del polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  no resulta, necesariamente, en cerámicas con propiedades equivalentes.

Los análisis de la superficie del polvo han sido abordados con profundidad muy recientemente<sup>[68,70,72,77,145-149]</sup> aunque en general se han limitado a estudiar el estado de la superficie de polvos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en función de las distintas rutas de síntesis. Se han realizado muchos estudios sobre el comportamiento de dispersión de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  utilizándose medio acuoso u orgánico, para posteriores etapas de conformado<sup>[150,151]</sup>. Varios trabajos publicados por Greil y otros autores<sup>[146,150-153]</sup>, estudian la naturaleza del oxígeno sobre la superficie de los polvos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y su efecto sobre las características de dispersión del polvo.



**Fig. 1.18** Diagrama de equilibrio de fases para el sistema Si-Y-O-N<sup>[144]</sup>



**Fig. 1.19** Detalle del diagrama de equilibrio del sistema Si-Y-O-N.

Se han estudiado diversos métodos encaminados a reducir la capa oxidada en la superficie del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Uno de ellos consiste en el lavado de los polvos con  $\text{NaOH}$  o  $\text{HF}$  a temperatura ambiente o con tratamientos de vacío a  $1300\text{-}1400^\circ\text{C}$  <sup>[145,150]</sup>. El lavado del polvo en soluciones acuosas origina la formación de una gran cantidad de aglomerados en la posterior etapa de secado y requiere una etapa adicional de molienda. En los polvos tratados con  $\text{HF}$  se produce, además, una considerable contaminación de flúor. Otro procedimiento para evitar la formación de aglomerados es el uso de tratamientos en atmósferas reductoras de  $\text{BCl}_3$  o  $\text{HF}$ , pero también producen contaminación en la superficie del polvo <sup>[154]</sup>. No obstante, la tendencia a la oxidación del nitruro de silicio es tan elevada que incluso cuando se consigue eliminar la capa oxidada, su reoxidación es casi inevitable en las etapas posteriores del procesamiento. El desarrollo de procesos que prevengan la reoxidación mediante la utilización de circuitos cerrados de fabricación, es todavía muy costoso, lo que limita su aplicación en procesos industriales <sup>[21]</sup>.

Se ha llevado a cabo un notable esfuerzo para identificar los distintos estados de superficie del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , así como el estudio de tratamientos superficiales para alterar el estado de la misma, utilizando para ello métodos tales como el uso de recubrimientos, tratamientos térmicos en atmósfera de vacío, ataques con ácidos, etc. Sin embargo, se ha prestado muy poca atención a los cambios que ocurren directamente como consecuencia de las diversas etapas de procesamiento del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  hasta la obtención del producto final, tales como la influencia de las técnicas de mezclado y molienda y del vehículo líquido utilizado, directamente relacionados con el conformado de la pieza.

El proceso de sinterización sin presión es el método más convencional para sinterizar materiales basados en nitruro de silicio. En la sinterización sin presión se deben considerar dos factores comentados anteriormente que son de gran importancia. El primero es la necesidad de utilizar polvos submicrónicos, tanto para aumentar la fuerza motriz termodinámica, como para reducir las distancias de difusión para que tenga lugar la sinterización. El segundo aspecto es el control de la presión parcial de los reactivos en la atmósfera de sinterización para evitar la disociación del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con el aumento de la temperatura. A partir de consideraciones termodinámicas se puede favorecer la sinterización con una presión localizada de nitrógeno, cubriendo la mezcla de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con aditivos en un lecho de polvos con una composición

similar a la de la pieza conformada. Esto hace que se forme una atmósfera en equilibrio alrededor del compacto. Los valores de densidades obtenidos con SSN pueden llegar a 99% de la densidad teórica<sup>[155-159]</sup>.

### 1.3.4 OTROS PROCESOS DE SINTERIZACIÓN UTILIZADOS PARA EL $\text{Si}_3\text{N}_4$

En parágrafos anteriores se han expuesto los fundamentos teóricos y prácticos de la sinterización del nitruro de silicio. Además de la sinterización convencional, sin presión, se han desarrollado otros métodos de sinterización con el fin de evitar la descomposición del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y/o acelerar la cinética del proceso. Algunos de ellos han despertado un gran interés, como la sinterización reactiva y los procesos de sinterización con presión. A continuación se describen brevemente estos procesos dada su importancia, aunque no han sido objeto de estudio en el presente trabajo.

#### *Sinterización Reactiva - RBSN*

El material se obtiene por un proceso simultáneo de sinterización y reacción química entre el Si metálico y el nitrógeno, según la ecuación (1.8).

La reacción de síntesis del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tiene lugar a  $1420^\circ\text{C}$  y cinéticamente es muy lenta, necesitando tiempos muy largos de reacción ( $>72$  horas)<sup>[7]</sup>. En este proceso, la variación de volumen es muy pequeña ( $\sim 1,0\%$ ) y se necesita someter la pieza a tratamientos térmicos previos, en atmósfera inerte, de manera que se obtenga la suficiente resistencia mecánica para permitir su posterior mecanización.

En la mayoría de los casos, se hace necesario eliminar la capa de sílice que en general recubre la superficie del silicio metálico, favoreciendo su reacción con otras impurezas y/o aditivos, o incluso sometiendo a la pieza conformada a tratamientos térmicos en distintas atmósferas tales como Ar,  $\text{H}_2$  o vacío, antes de la reacción de nitruración. Debido a su elevada porosidad residual, los productos obtenidos por RBSN ( $\geq 15\%$ ), presentan propiedades mecánicas inferiores a las obtenidas por SSN o HPSN<sup>[7,160]</sup>.

### *Prensado en Caliente - HP*

La técnica de prensado en caliente consiste en aplicar una presión uniaxial sobre la muestra durante la sinterización con el objetivo de auxiliar la densificación a altas temperaturas, obteniéndose, en general, materiales con densidades muy próximas a la teórica.

El  $\text{Si}_3\text{N}_4$  obtenido por prensado en caliente (HPSN), presenta típicamente una microestructura de granos  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  orientados preferentemente en la dirección perpendicular a la dirección del prensado. Esta orientación es la responsable de que haya una diferencia de al menos un 20 % en algunas propiedades, como la resistencia mecánica y la conductividad térmica, en las dos direcciones, paralela y perpendicular a la de la presión aplicada<sup>[161,162]</sup>. Otra limitación de esta técnica es que solo se pueden obtener piezas con formas geométricas simples pero de elevada dureza, por lo que el mecanizado de las piezas sinterizadas aumenta significativamente el costo del producto final<sup>[3-7,162-164]</sup>.

### *Prensado Isostático en Caliente - HIPSIN*

El proceso de densificación por HIP es una de las posibilidades para obtener materiales densos sin mecanizado posterior, excepto para superficies con límites de tolerancia muy estrechos. Durante el prensado isostático en caliente, la presión se aplica por medio de un gas que consolida el polvo previamente compactado y elimina la porosidad residual. Este proceso, bajo el punto de vista de producto final, presenta algunas ventajas con respecto al HPSN (prensado en caliente). La aplicación uniforme de la presión resulta en un material con propiedades isotrópicas. La posibilidad de utilizar presiones del orden de 300 MPa, casi un orden de magnitud mayor que en el prensado en caliente uniaxial, permite alcanzar la densificación del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con mucha mayor facilidad. La mayor presión aplicada y su mayor uniformidad ayudan al proceso de reordenamiento y activa los procesos de solución-precipitación<sup>[161]</sup>. El nitruro de silicio resultante del proceso HIP presenta una microestructura de granos finos y uniformes.

Utilizando la técnica de prensado en caliente se puede obtener  $\text{Si}_3\text{N}_4$  denso por 3 rutas distintas:

- (i) HIPSN.- Prensado isostático en caliente utilizando directamente el polvo de nitruro de silicio.
- (ii) HIPRBSN.- Prensado isostático en caliente sobre el nitruro de silicio sometido previamente al proceso de sinterización reactiva (RBSN)<sup>[165]</sup>.
- (iii) HIPSSN.- Prensado isostático en caliente sobre una pieza de nitruro de silicio previamente sinterizada de forma convencional (SSN)<sup>[166]</sup>.

Independientemente de la ruta utilizada para la sinterización del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , el uso de aditivos de sinterización en mayor o menor concentración, sigue siendo indispensable.

#### *Sinterización Bajo Presión de Gas - GPS*

La sinterización bajo presión de gas es uno de los procesos más recientes desarrollados para la sinterización de materiales cerámicos no oxídicos. En este proceso se utilizan presiones de gas entre 1 y 10MPa, teniendo como principal objetivo reducir al máximo la descomposición del material con el aumento de la temperatura. La descomposición del nitruro de silicio durante la sinterización, depende de la temperatura y de la presión de nitrógeno. La cinética de descomposición del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a  $\sim 1800^\circ\text{C}$  es considerablemente alta, bajo una presión del orden de 1atm de  $\text{N}_2$ , mientras que al emplear una sobrepresión de nitrógeno la temperatura de descomposición puede aumentar hasta  $2000^\circ\text{C}$ .

El GPS difiere del HIP en el nivel de presión utilizado para alcanzar la densificación. El HIP utiliza presiones del orden de 100 - 300 MPa, mientras que en GPS se usan presiones de 1-10MPa.

Los procesos alternativos de sinterización citados en este apartado son en general procesos de costo elevado, lo que en muchos casos hacen inviable su utilización a nivel industrial.

Se puede observar en la literatura, que en todos los casos, sin excepción, la sinterización se consigue con el uso de aditivos formadores de fase líquida. O sea, para que ocurra la densificación del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  es necesaria la presencia de una fase líquida independientemente del proceso de sinterización elegido. Incluso en HIP, donde se utilizan presiones muy elevadas para

favorecer la densificación, no se consigue densificar el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  si no es la presencia de aditivos. Ping Lu y otros<sup>[167]</sup>, utilizando polvos ultrapuros, presiones del orden de 193 MPa y temperaturas del orden de 2050°C no han logrado alcanzar valores de densidad superiores al 75% de la densidad teórica, o sea, valores muy próximos a los usuales de densidad en verde (50-65%). Esto indica claramente que es necesaria, por lo menos, la presencia del oxígeno para promover la formación de sílice en la superficie del nitruro y, en consecuencia formar la fase líquida necesaria para la sinterización.

## **2. OBJETIVOS**

El creciente interés suscitado por los materiales cerámicos no oxídicos está justificado por las excelentes propiedades que presentan en las condiciones de trabajo cada vez más agresivas impuestas por las nuevas tecnologías. Entre ellos, el que más expectativas ha despertado es el  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , cuya alta resistencia al desgaste y al choque térmico y sus excelentes propiedades a alta temperatura, permiten utilizarlo en aplicaciones en las que los óxidos cerámicos y los metales no pueden competir.

No obstante, el uso masivo del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  requiere aunar todos los esfuerzos en resolver los problemas que limitan su aplicación, a saber: 1) su gran tendencia a la oxidación, y 2) las dificultades que entraña su sinterización que, exige el uso de aditivos para formar una fase vítrea, la cual queda retenida en los bordes de grano tras la sinterización. La naturaleza de esta fase secundaria determina el comportamiento mecánico del material, especialmente a altas temperaturas, lo que supone una fuerte limitación para satisfacer la demanda tecnológica actual.

En las dos décadas anteriores ha tenido lugar una auténtica explosión de investigaciones sobre el  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , encaminadas básicamente a superar los obstáculos mencionados. Fruto de dichas investigaciones ha sido el desarrollo de métodos de síntesis capaces de proveer polvos más finos y uniformes, con mayor pureza y, con un contenido de oxígeno menor y más controlado. Además, se han realizado notables esfuerzos en la obtención de productos con mejores propiedades intrínsecas, habiéndose aumentado en varios órdenes de magnitud, como es el caso de la respuesta a tensiones cíclicas. Sin embargo, en la mayoría de los casos se ha recurrido a técnicas de síntesis y procesos de conformado y/o sinterización muy sofisticados en los que el costo final es muy elevado, por lo que no se ha alcanzado un desarrollo paralelo a nivel de producción.

En la actualidad, las perspectivas se centran en disminuir los costes de fabricación para obtener productos capaces de soportar las sollicitaciones que se les exige a precios competitivos. En este sentido, el uso de procesos convencionales para el conformado y la sinterización de materiales de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  es una opción muy atractiva desde el punto de vista tecnológico. La meta es obtener productos de alta calidad, similares a los obtenidos por técnicas más sofisticadas, pero utilizando métodos convencionales y, por tanto, disminuyendo los costes de producción hasta alcanzar una viabilidad suficientemente atractiva para suministradores y fabricantes.

trabajos que estudian el estado de oxidación en superficie de distintos polvos, pero muy pocos han dedicado su atención al examen del estado de superficie que se genera en el procesamiento. Por ello, en el presente trabajo se ha planteado como objetivo fundamental, no solo el control de los procesos de conformado hasta la obtención de la pieza en verde, sino también la influencia de aquellos en el estado superficial de ésta.

Así pues, se han pretendido alcanzar condiciones de procesamiento sencillas y reproducibles, para lo cual se han utilizado métodos de filtración coloidal en medio acuoso, analizando en todo momento los posibles problemas derivados del uso de agua en la estabilidad y en la tendencia a la oxidación del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Para ello, y a fines comparativos, se han hecho pruebas en paralelo con suspensiones preparadas en medio orgánico, recomendado por la mayor parte de los autores. Este ha sido otro objetivo de esta memoria: demostrar si el uso de medios orgánicos es indispensable o si, por el contrario, se pueden encontrar condiciones adecuadas de procesamiento en medio acuoso.

Finalmente se ha pretendido establecer la interrelación entre las distintas etapas del procesamiento y sus efectos en el comportamiento mecánico del compacto sinterizado, especialmente a altas temperaturas.

Como consecuencia de todo ello, el objetivo final ha sido elaborar una sistemática para poder procesar cualquier composición adecuada para cada tipo de aplicación mediante un preciso control de las distintas etapas del procesamiento, desde la caracterización de los polvos de partida, hasta la obtención del compacto, en base a la importante contribución realizada en el ámbito del conformado por técnicas de filtración coloidal.

### **3. EXPERIMENTAL**

### 3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS DE PARTIDA

A partir de los análisis suministrados por los fabricantes respectivos, los polvos de partida utilizados en el presente trabajo se han caracterizado para determinar sus propiedades físicas tales como densidad, superficie específica, estructura cristalina, distribución granulométrica y morfología. Las condiciones experimentales en que se ha realizado dicha caracterización se exponen a continuación.

#### 3.1.1 DENSIDAD

Las densidades se han determinado utilizando la técnica de picnometría de gas (He-Aire), en un equipo tipo Multipycnometer de la casa Quantachrome Corporation (USA). El método se basa en la medida del volumen ocupado por la muestra de sólido ( $V_p$ ) que se introduce en una célula de medida de volumen conocido ( $V_c$ ). La medida de volumen se realiza por medio de la variación de presión del fluido, en este caso gas, que se introduce en la célula con y sin la muestra, a una determinada temperatura. Utilizándose un volumen de referencia ( $V_R$ ) y partiéndose de la ecuación de los gases perfectos, el volumen de la muestra se determina por la relación:

$$V_p = V_c - V_R [(P_1/P_2) - 1] \quad (3.1)$$

donde  $P_1$  y  $P_2$ , son las presiones inicial y final del gas en la célula de medida.

#### 3.1.2 SUPERFICIE ESPECÍFICA (B.E.T.)

La superficie específica se ha determinado utilizándose el principio de adsorción/desorción de una monocapa de gas en la superficie del sólido con la variación de la temperatura, según la teoría desarrollada por Brunauer, Emmet y Teller (BET)<sup>[168]</sup>. Para un sólido, la superficie específica viene dada por la relación:

$$S_E = \frac{V_m \cdot S_o}{W} \quad (3.2)$$

donde  $V_m$  es el volumen de la monocapa de gas adsorbido,  $S_o$  la superficie ocupada por mililitro de adsorbato y  $W$ , el peso de la muestra.

El equipo empleado para las medidas fue un Monosorb Surface Area Analyzer MS-13 de la firma Quantachrome Corporation (USA), utilizando  $N_2$  como adsorbato. El error estimado para el método es del 7%.

### 3.1.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La estructura cristalina de los polvos de partida se ha determinado por difracción de rayos X (DRX) utilizándose un difractómetro Siemens mod. D5000 con un generador Kristalloflex 710. La radiación empleada ha sido la correspondiente a la línea  $K_\alpha$  del Cobre ( $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ ) y el filtro, de Níquel. Las condiciones de ensayo en las cuales se han realizado los análisis fueron: Intensidad de corriente de 30 mA, diferencia de potencial de 50 kV y velocidad de barrido  $0,5^\circ/\text{min}$ . Los difractogramas se han registrado entre  $15$  y  $70^\circ$  y se han analizado comparándolos con los patrones de difracción registrados en fichas del Powder Diffraction File (ASTM) [169].

Para el polvo de nitruro de silicio las intensidades de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  se han calculado utilizando las intensidades relativas a los planos  $\{210\}$  correspondientes a cada fase, de acuerdo con las relaciones siguientes [170],

$$\% \beta \text{ Si}_3\text{N}_4 = \frac{I_{\beta(210)}}{I_{\beta(210)} + I_{\alpha(210)}} \times 100 \quad (3.3)$$

$$\% \alpha \text{ Si}_3\text{N}_4 = \frac{I_{\alpha(210)}}{I_{\alpha(210)} + I_{\beta(210)}} \times 100 \quad (3.4)$$

### 3.1.4 TAMAÑO DE PARTÍCULA

El tamaño medio y la distribución de tamaño de partícula se han determinado utilizando un analizador de partículas láser Coulter mod. LS 130 (USA) cuyo sistema de medida se basa en la difracción que experimenta un haz de luz láser cuando interacciona con las partículas de sólido. Este método es válido para determinar distribuciones de tamaños de partículas entre 0,5 - 800  $\mu\text{m}$ . Para tamaños de partícula inferiores a 0,5  $\mu\text{m}$ , el equipo realiza la determinación mediante dispersión diferencial de luz polarizada. Para ello se utiliza un haz de luz polarizada obtenido con una lámpara de tungsteno-halógeno y un polarizador. Para tamaños próximos a la longitud de onda de la luz, la diferencia entre la dispersión de la luz polarizada vertical y horizontalmente es función del tamaño de partícula. El vehículo de dispersión utilizado en los análisis fue agua.

### 3.1.5 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL

La microscopía electrónica de barrido (MEB) ha sido utilizada para estudiar la forma y estado de agregación de los polvos de partida. Se utilizó para los análisis un microscopio electrónico de barrido, marca Zeiss modelo DSM-950, con un poder de resolución de 70Å, que permite profundidades de campo del orden de 500Å.

Las muestras en forma de polvo se dispersaron directamente sobre un porta-muestras y posteriormente se metalizaron con una capa de oro de aproximadamente 100Å, para conseguir una superficie conductora.

La microscopía electrónica de transmisión (MET) ha sido utilizada en los polvos muy finos como el  $\text{Y}_2\text{O}_3$  molido. Las muestras han sido dispersadas directamente sobre una rejilla de Cu, tipo Holey Carbon Filme, 400 mesh. A continuación han sido recubiertas por deposición de grafito para hacer la superficie conductora. El microscopio de transmisión electrónico utilizado es el JEOL 2010 (a 200 KeV) equipado con un detector de ventana ultrafina de energía dispersiva de rayos X.

### 3.2 CONFORMADO POR VÍA SECA - PRENSADO ISOSTÁTICO

El conformado de los materiales estudiados se ha llevado a cabo por dos rutas distintas a saber, conformado por vía seca (prensado isostático) y conformado por vía líquida (colaje en escayola y colaje bajo presión).

Entre los procesos de conformado de polvos cerámicos, el prensado isostático es una de las rutas más utilizadas en la industria y, por lo tanto, la que posee los parámetros de proceso mejor establecidos. Por este motivo, ha sido utilizada en este trabajo, como referencia para los demás procesos estudiados, ya que permite la obtención de materiales homogéneos y con buenas densidades.

El prensado isostático se ha llevado a cabo mediante una etapa previa de mezclado y molienda en molino de atrición revestido internamente con teflón y con palas de nylon. Se han utilizado bolas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\phi_m \sim 1,5$  mm), y alcohol isopropílico como vehículo de molienda. La mezcla, una vez homogeneizada, se ha secado en estufa a  $\sim 65^\circ\text{C}$  por tiempos superiores a 24 horas, pasando a continuación a un proceso de tamizado en malla de nylon inferior a  $60 \mu\text{m}$ , con el fin de romper los aglomerados originados durante el secado. El polvo así obtenido se ha introducido en gomas de caucho elásticas e impermeables (de 0,5 ó 1,0 cm de diámetro). Estas, a su vez se han introducido y fijado en carcasas metálicas agujereadas para que la goma quede tensa y, de esta forma, las barras no se deformen al prensarlas. Se ha utilizado una prensa isostática de la casa National Forge Europa, Pressure Systems Division. Basándose en estudios anteriores de conformado de polvos cerámicos, la presión de trabajo utilizada ha sido de 200 MPa<sup>[171]</sup>.

### 3.3 CONFORMADO POR VÍA LÍQUIDA - COLAJE EN ESCAYOLA

El conformado a partir de suspensiones exige el estudio y optimización de las condiciones de estabilidad de aquellas, lo que requiere tener en cuenta varios parámetros. Una vez fijadas las condiciones de preparación de las suspensiones, se realizó el estudio de los parámetros de procesamiento por colaje y por colaje bajo presión.

La obtención de piezas en verde densas y homogéneas a partir de suspensiones depende de los siguientes factores:

- Preparación de suspensiones estables, dispersas y con alto contenido de sólidos.
- Moldes con buenas características de absorción y resistencia mecánica.
- Condiciones adecuadas de secado de la pieza antes de la sinterización:

### 3.3.1 PREPARACIÓN DE LAS SUSPENSIONES

La interacción líquido/sólido está directamente relacionada con la energía desprendida durante el proceso de mezclado<sup>[32]</sup>. Además, los distintos componentes de la mezcla,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y líquido, podrán presentar comportamientos distintos durante esta etapa del proceso. Utilizándose medio acuoso y, en algunos casos, medio orgánico (alcohol isopropílico), se ha llevado a cabo el estudio de la influencia del medio y tipo de proceso de mezclado en el comportamiento reológico de la suspensión resultante, así como el grado de oxidación alcanzado en la superficie del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en función de las condiciones de procesamiento. La influencia del tipo de mezclado se ha estudiado a partir de cuatro métodos distintos:

PROCESO A - Por este proceso, las mezclas se han preparado mediante la acción mecánica de un mezclador de alta cizalla, marca Silverson L2R, UK. La fuerte acción de cizalla del equipo sobre los componentes de la mezcla, produce un fuerte calentamiento de la suspensión por lo cual el tiempo de mezcla utilizado se ha limitado a 3 minutos.

PROCESO B - En este proceso, se ha utilizado el mismo principio de funcionamiento del molino de bolas pero, en este caso, se ha sustituido la jarra cerámica, por un bote de plástico y las bolas, normalmente de cerámica, por bolas de nylon con alma de acero ( $\phi_m = 1 \text{ cm}$ ). Este tipo de molino presenta una buena eficiencia de homogeneización por el efecto cascada que producen las bolas al resbalar por las paredes del recipiente a medida que este gira. La relación sólido/bolas ha sido inferior (1:10) a la normalmente utilizada para las

operaciones de molienda (1:20 o más)<sup>[30]</sup>. De este modo, el objetivo principal en este tipo de proceso es favorecer el mezclado y romper los aglomerados introduciendo la mínima contaminación posible.

PROCESO C - El mezclado, en el proceso C se ha realizado por la acción de rotación-centrifugación de un molino centrífugo constituido de jarra y bolas de zircona. Por este proceso, la acción de molienda en función del tiempo de mezcla es casi inevitable, ya que la jarra gira velozmente en torno a su eje vertical, lo que genera un rápido movimiento del medio de molienda, favoreciendo tanto la cizalla como el impacto.

PROCESO D - Otro método de mezclado adoptado para preparar las suspensiones ha sido el molino de atrición, el mismo utilizado para el prensado isostático, descrito anteriormente. Este método, en el caso del conformado a partir de suspensiones se ha utilizado en algunos casos y solo a efectos comparativos, ya que la molienda va a favorecer la creación de nuevas superficies que, para el nitruro de silicio, implican un mayor grado de oxidación<sup>[172]</sup>. La mezcla en molino de atrición se ha realizado utilizando agua o alcohol isopropílico.

Cara a optimizar el proceso de colaje se llevó a cabo un estudio sistemático de las condiciones de defloculación de las suspensiones. Para ello se probaron distintos defloculantes comerciales empleados en el colaje de materiales cerámicos. En este caso se encontraron algunos que permitían obtener suspensiones defloculadas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con contenidos en sólidos relativamente bajos, de hasta 50% peso, de acuerdo con estudios realizados por otros autores. Sin embargo, el propósito de este trabajo es optimizar las condiciones de colaje y colaje con presión, lo que supone la preparación de suspensiones de mayor contenido en sólidos, para favorecer el secado y disminuir la contracción. Las pruebas de defloculación se realizaron con suspensiones de distintos contenidos en sólidos (desde 50 a 65%p.) preparadas con la técnica de mezclado A, que permite obtener datos reproducibles y comparables en cortos espacios de tiempo. Estas condiciones de alto contenido en sólidos solo se lograron con hidróxido de tetrametilamonio como se expone en el capítulo de resultados.

### 3.3.2. CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA

El comportamiento reológico de las suspensiones se ha estudiado utilizando las técnicas de zetametria y viscosimetria, que se describen a continuación.

#### 3.3.2.1 Zetametria

Se ha determinado la variación de potencial zeta en función del pH del medio para suspensiones acuosas preparadas a partir de los distintos polvos de partida. Valores absolutos altos de potencial zeta implican alta estabilidad en la suspensión, mientras que un potencial zeta nulo corresponde al punto isoeléctrico, en el que no hay doble capa y la suspensión flocula. Se han determinado los puntos isoeléctricos del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y de los aditivos con el fin de predecir los valores adecuados de pH para preparar una suspensión estable.

Las medidas de potencial zeta se llevaron a cabo en un aparato de la firma Coulter, modelo D.E.L.S.A. 441. El método de medida se basa en la dispersión de haces de láser provocados al incidir sobre las partículas en suspensión acuosa que se mueven bajo la aplicación de un campo eléctrico, y en la medida de la velocidad de las partículas a partir del desplazamiento Doppler del haz de láser dispersado<sup>[173]</sup>.

Cuando una partícula en un líquido está sujeta a un campo eléctrico, sufre una aceleración hasta alcanzar una velocidad final que es directamente proporcional a la movilidad electroforética de las partículas del sistema<sup>[53]</sup>.

Así, la movilidad electroforética ( $v$ ), que depende del pH, de la resistencia iónica, de la viscosidad, de la temperatura y de la constante dieléctrica del vehículo de la suspensión, viene dada por la relación

$$v_E = \frac{v}{E} \quad (3.5)$$

donde,  $v$  es la velocidad final (cm/s) y  $E$  el campo eléctrico aplicado (V/cm).

El potencial zeta se calcula a partir de la movilidad electroforética por la ecuación:

$$\zeta = 4\pi\eta v_E / \epsilon \quad (3.6)$$

donde  $\epsilon$  es la constante dieléctrica,  $\eta$  es la viscosidad del líquido,  $k$  es la constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-16}$  ergs/K) y  $\Psi_s$  el potencial de la capa de Stern (Fig.1.6).

La luz dispersa correspondiente a algunas de las frecuencias desplazadas incide sobre un fotodetector. Además, la luz no dispersada (haz de referencia), que parte de la misma fuente de láser incide directamente sobre el fotodetector, con lo que se puede analizar el desplazamiento entre los haces. El sistema presenta cuatro fotodiodos independientes y cuatro analizadores de señal separados que permiten la medida del desplazamiento Doppler en cuatro ángulos distintos y simultáneamente.

Cada par de pulsos característicos del desplazamiento por efecto Doppler, corresponde a una especie de partículas y puede ser convertido en movilidad electroforética de acuerdo con la ecuación:

$$v_E = 2\pi v_i / EK \cos \alpha \quad (3.7)$$

donde,  $v_i$  es una medida del desplazamiento Doppler en la especie  $i$  (1/s);  $K$  es la magnitud del vector de difusión;  $\alpha$  es el ángulo entre el vector de difusión y la dirección de la partícula que migra en un campo eléctrico y  $E$  el campo eléctrico aplicado.

El equipo está acoplado a un ordenador que procesa los datos medidos para los distintos ángulos y calcula los valores de movilidad electroforética y de potencial zeta.

En este estudio, las medidas de potencial zeta se han realizado a partir de suspensiones acuosas de polvo dispersadas mediante agitación mecánica a una concentración de 15 mg de la muestra en 100 cm<sup>3</sup> de electrolito (NaCl, 0,01M). El NaCl se ha añadido para mantener la fuerza iónica del medio aproximadamente constante en los márgenes del pH de trabajo. Los diferentes valores de pH para cada suspensión se ajustaron añadiendo HCl o NaOH bajo agitación mecánica hasta su estabilización. Transcurridas 24 horas, las suspensiones se dispersaron en ultrasonidos (15 minutos) y el pH fue nuevamente evaluado inmediatamente antes de la medición del potencial zeta. Con el fin de evitar que la posible disolución parcial de los recipientes de vidrio

podiera afectar al punto isoeléctrico de las muestras<sup>[174]</sup>, se utilizaron recipientes de polietileno para su almacenamiento. Las medidas se repitieron en todos los casos al menos dos veces.

### 3.3.2.2 Viscosimetría

El estudio de la reología de las suspensiones se ha realizado en función de su comportamiento de flujo al variar la velocidad de cizalla, para lo cual se utilizó un viscosímetro rotacional de cilindros concéntricos marca Haake, modelo Rotovisco RV20<sup>[175]</sup>. El sistema de ensayo es del tipo Searle de acuerdo con la norma DIN 53018. Las medidas se realizaron a partir del gradiente de velocidad resultante al introducir la suspensión en un vaso cilíndrico fijo (vaso de medición) donde se sumerge el otro cilindro (acoplado al sistema de medida, rotor) que puede girar a una velocidad de rotación fija o variable (Fig.3.1). La resistencia del líquido cizallado es proporcional al momento de giro (M), que depende de la viscosidad del medio.

Considerándose  $R_a$  el radio del cilindro externo o vaso,  $R_i$  el radio del cilindro interno o rotor (ambos en cm) y  $\omega$  la velocidad angular [ $1/s$ ], el gradiente de velocidad en el rotor ( $D_i$ ) en función de la geometría del sistema viene dado por la relación,

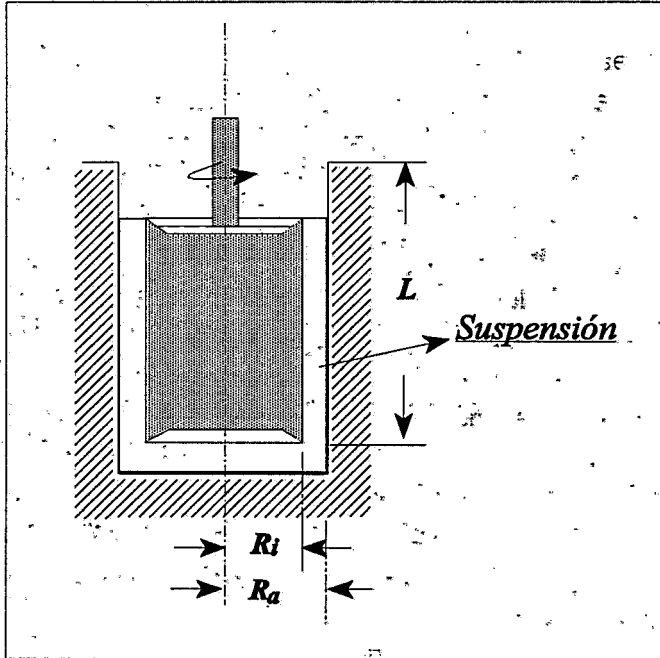
$$D_i = 2\omega \frac{R_a^2}{R_a^2 - R_i^2} \quad (3.8)$$

La velocidad angular puede ser representada por  $\omega = 2\pi n/60$ , donde  $n$  es el número de revoluciones del motor, [ $s^{-1}$ ]. El gradiente de velocidad en el rotor viene dado por la relación  $D_i = M.n$  [ $s^{-1}$ ], donde  $M$  es el factor de cizalla que depende de los radios del vaso de medición y del rotor. A su vez, la tensión de cizalla es directamente proporcional al factor de cizalla y se representa por la ecuación:

$$\tau = f.M_d \quad (3.9)$$

en la cual  $f$  es un factor de forma dado por:

$$f = \frac{1}{(2\pi h R^2)} [Pa] \quad R_i < R < R_a \quad (3.10)$$



**Fig. 3.1** Sistema de medición por cilindros coaxiales (Sistema Searle).

La tensión de cizalla en el líquido a una distancia  $R$  cualquiera es:

$$\tau_R = \frac{M_d}{2\pi \cdot h \cdot R^2} \quad (3.11)$$

Siendo,  $M_d$  el momento de giro para el radio  $R_i$  [N.m] y  $h$  la altura del rotor [cm].

Cuando el momento de giro efectivo en el radio  $R_i$  (superficie del rotor) es detectado por el viscosímetro, la señal  $S$  medida puede ser introducida en la ecuación 3.11 de modo que,

$$\tau = f \left[ \frac{M_d}{S} \right] S \quad (3.12)$$

$$a = \frac{M_d}{S} \left[ \frac{N.cm}{\text{división de escala}} \right] \quad (3.13)$$

$$\tau = A.S \quad [Pa] \quad (3.14)$$

$A = f.a$  [Pa/división de escala] y  $S$  es el valor de escala proporcional al momento de giro. Para un determinado número de revoluciones  $n$ , la viscosidad ( $\eta$ ) es:

$$\eta = \frac{\tau}{D} = \frac{A.S}{M.n} \quad [Pa.s] \quad (3.15)$$

$$G = \frac{A}{M} \cdot 1000 \quad (3.16)$$

$$\eta = \frac{G.S}{n} \quad [mPa.s] \quad (3.17)$$

donde  $G$  es un factor constante del aparato.

Todas las medidas se estabilizaron térmicamente a 25°C. El sistema de medida utilizado fue el MV1, en el que el vaso posee un diámetro de 41,85 mm y el rotor un diámetro de 40,11 mm. Para todas las medidas realizadas, se determinaron las curvas de flujo utilizando un ciclo en el que el gradiente de velocidad subía de 0 a 1000 s<sup>-1</sup> en dos minutos, se mantenía la velocidad máxima durante 1 minuto y se reducía hasta 0 en 2 minutos.

El equipo de medida está acoplado a un ordenador que permite el registro de más de 100 pares de valores de  $\tau$  y  $D$  y permite comparar las curvas de flujo obtenidas con distintos modelos matemáticos, posibilitando ajustar la curva de flujo de la suspensión analizada al modelo reológico más parecido. Sin embargo, el equipo no es suficientemente sensible a baja

velocidad de cizalla como para poder medir el punto de fluencia. Para evaluarlo, a efectos comparativos se ha tomado el valor de  $\tau$  obtenido a una velocidad de cizalla de  $10 \text{ s}^{-1}$ , velocidad más baja detectada por el viscosímetro. La tixotropía se ha evaluado como la diferencia en viscosidad entre las curvas de subida y bajada a una cierta velocidad de cizalla.

### 3.3.3 COLAJE EN ESCAYOLA

#### 3.3.3.1 Moldes para colaje en escayola

Los estudios de conformado de nitruro de silicio por colaje en escayola se han realizado a partir de suspensiones dispersas, estables y con un elevado contenido de sólidos (65 %peso), utilizándose moldes con las siguientes dimensiones y geometrías:

- Discos de  $\phi = 3 \text{ cm}$ , para los estudios cinéticos del proceso.
- Barras cilíndricas de  $\phi = 0,6 \text{ cm}$ , longitud =  $8 \text{ cm}$ , para los análisis de caracterización del proceso, tales como efecto de la concentración de sólidos y de los dispersantes en las densidades en verde, en el estado de superficie resultante de los distintos procesos de preparación de la suspensión, en el comportamiento a la sinterización y en la microestructura.
- Placas de  $0,4 \times 6 \times 12 \text{ cm}$  para los análisis de caracterización mecánica.

Los moldes se prepararon utilizando escayola comercial de la casa Herbor S.A., tipo Alamo 70. En la confección de los moldes para colaje se deben tener en cuenta algunos aspectos importantes: la pureza de la escayola; la relación escayola/agua utilizada en la preparación de los mismos; la resistencia mecánica; y el diseño del molde.

La pureza de la escayola es necesaria para reducir la posible contaminación. La relación escayola/agua utilizada en la preparación de los moldes determina sus propiedades mecánicas finales, de las que dependen su durabilidad, resistencia, calidad en la reproducción, etc., además de definir el tamaño y distribución de poros que a su vez, interfieren directamente en la capacidad de extracción de agua durante el proceso de conformado. La relación escayola/agua utilizada en el presente estudio para la confección de los moldes ha sido de  $100/70$ <sup>[176]</sup>.

### 3.3.3.2 Cinética del proceso de colaje en escayola

El estudio de la cinética del proceso de colaje en escayola se llevó a cabo durante el colado de discos, utilizándose dos procedimientos distintos:

- 1) El registro de la velocidad de formación de pared mediante un transductor de ultrasonidos.
- 2) Medida del tiempo necesario para colar volúmenes distintos de suspensión.

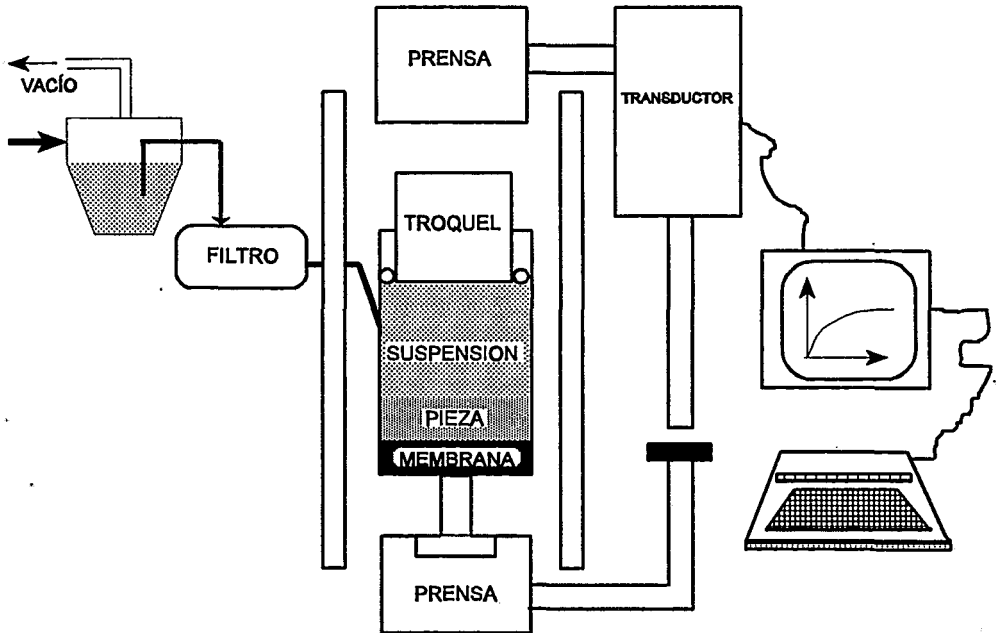
Los materiales sólidos son, en general, buenos conductores de señales sonoras, por lo que el espesor de la capa formada se puede evaluar por medidas de interferencia de ultrasonidos (interferometría acústica), en las que las señales se reflejan en las interfases de materiales que presentan densidades específicas distintas. En la Fig.3.2 se esquematiza el comportamiento de las señales medidas. Cuando se hace llegar a un material una señal acústica por medio de un transductor/emisor, ésta se propaga a través del sólido con una velocidad específica  $v_m$  y se refleja cuando cambia el medio de propagación (en una interfase). La señal reflejada es recibida por un detector. La diferencia de tiempo entre la emisión y la detección es función del espesor de la capa atravesada y puede ser registrada en un osciloscopio. De esta forma, también se puede determinar el espesor de varias capas consecutivas. Los datos registrados fueron procesados de forma a obtenerse la curva de la variación del espesor de crecimiento de pared con el tiempo.

Por otra parte, se ha evaluado la velocidad de formación de pared a través del colado de volúmenes distintos de suspensión. Para ello se han introducido volúmenes de suspensión de 2 a 6 cm<sup>3</sup> en los huecos cilíndricos de una placa de caucho situada sobre un molde plano de escayola, midiendo el tiempo de colado transcurrido hasta que no queda más suspensión. Las curvas de espesor de pared/tiempo así obtenidas son muy similares a las obtenidas por ultrasonidos.



constante y el crecimiento de pared del colado también. No obstante, a medida que la resistencia del flujo aumenta, para que el desplazamiento del pistón se mantenga constante es necesario que la presión del sistema sobre el colado aumente.

En este estudio, se han realizado pruebas para el conformado a presión constante. Las presiones utilizadas fueron: 1,7; 3,4; 6,3 y 10,8 MPa.



**Fig. 3.3** Esquema del aparato utilizado para el estudio de colaje bajo presión con sistema continuo de toma de medidas.

constante y el crecimiento de pared del colado también. No obstante, a medida que la resistencia del flujo aumenta, para que el desplazamiento del pistón se mantenga constante es necesario que la presión del sistema sobre el colado aumente.

modo a  
0,8 MPa

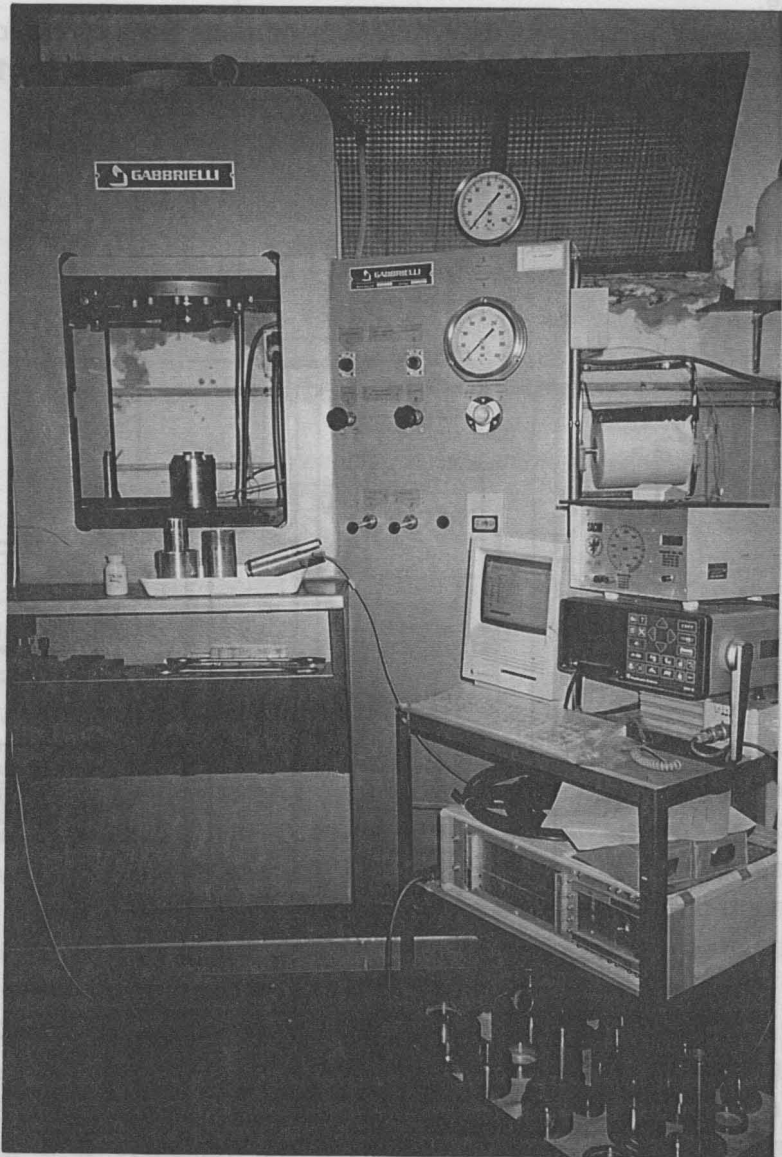


Fig. 3.4  
cuyo  
nível  
desplaza  
formado  
permite  
muestras  
poroso  
no h

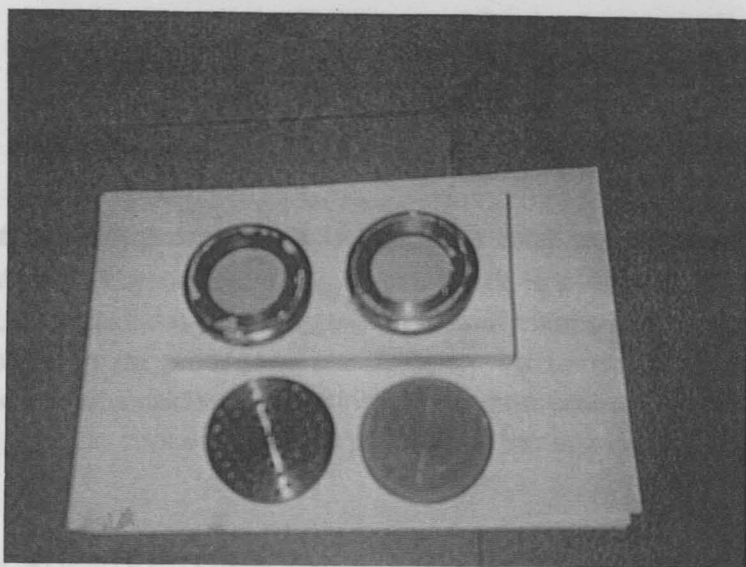
presión  
cónico,  
presión  
control de  
sólidos  
ador que  
Fig. 3.4  
el molde  
1,15  
0,8 MPa  
presión  
ante 1,0

condiciones de presión constante, la velocidad de crecimiento de pared del colado aumenta con la resistencia del flujo de la pared, debido a que la presión del sistema sobre el colado aumenta. En consecuencia, a velocidad de desplazamiento del pistón, la velocidad de flujo es

**Fig.3.4** Equipo utilizado para realizar el colaje bajo presión.

### 3.3.4.2 Moldes para colaje bajo presión

Los moldes para el proceso de colaje o filtración bajo presión deben presentar resistencia mecánica suficiente para soportar la presión aplicada sobre el sistema, y al mismo tiempo, presentar una buena permeabilidad al flujo de líquidos. En este aspecto es importante su porosidad y distribución del tamaño de poros, que deben de estar interconectados y presentar un diámetro medio suficiente para permitir el paso del líquido sin demasiada resistencia, aunque no excesivamente grande para que no ocurra impregnación del mismo por las partículas. En el curso de las pruebas efectuadas se ha comprobado que la permeabilidad del sistema filtrante es dos o tres órdenes de magnitud mayor que la de la pared colada, por lo que ésta puede despreciarse. En este estudio se utilizaron moldes de acero inoxidable sinterizado poroso (Fig. 3.5) con una cavidad interior de 4,5 cm, recubiertos con hojas de papel de filtro, para evitar demasiada impregnación del molde por las partículas en suspensión y favorecer el proceso de drenaje.



**Fig. 3.5** Moldes de acero utilizados para colaje bajo presión.

### 3.3.4.3 Cinética del proceso de colaje bajo presión

La cinética del proceso de colaje bajo presión se ha determinado usando suspensiones dispersas, estables y con un contenido en sólidos del 65 %p., considerando para cada experimento los siguientes parámetros: el contenido en sólidos de la suspensión ( $v_0$ ), la densidad de la pieza colada ( $v_c$ ), la viscosidad ( $\eta$ ) del medio de suspensión (en este trabajo, agua) a la temperatura de ensayo, la presión aplicada ( $\Delta P$ ), el desplazamiento del pistón ( $l$ ), el área del filtro ( $A$ ) y la permeabilidad del lecho poroso ( $K$ ). A partir de ellos se ha determinado es espesor ( $x$ ) considerando el sistema suspensión-lecho poroso como conservativo y haciendo el balance de masa. Considerando la ecuación de Darcy (1.27) se tiene:  $lAv_0 = xA(v_c - v_0)$  y, por lo tanto,

$$x = \frac{v_0 l}{v_c - v_0} \quad (3.18)$$

Integrando la ecuación de Darcy por toda la duración del proceso, se tiene:

$$\frac{1}{A} \int_0^v dV - \int_0^t K \frac{\Delta P}{\eta x} dt \quad (3.19)$$

Sustituyendo en esta ecuación el valor de  $x$  calculado según la ecuación (3.18), resulta:

$$x^2 = \frac{2K\Delta P}{\eta} \left( \frac{v_0}{v_c - v_0} \right) t \quad (3.20)$$

### 3.4 CARACTERIZACIÓN DEL $\text{Si}_3\text{N}_4$ CONFORMADO EN VERDE

Las piezas coladas tanto en escayola como las coladas bajo presión fueron secadas al aire durante al menos 24 horas para su posterior caracterización en verde y tratamiento térmico.

Los compactos en verde de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro y de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con los aditivos de sinterización obtenidos por los distintos procesos de conformado fueron caracterizados determinándose sus densidades, contenido total de oxígeno y especies formadas en la superficie del polvo antes y después de procesado.

#### 3.4.1 DENSIDAD EN VERDE

Las densidades en verde se determinaron utilizando el principio de Arquímedes, por inmersión en mercurio, a través de la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{P_m}{P_m + P_{Hg}} \cdot \rho_{Hg,T} \quad (3.21)$$

donde,  $P_m$ , es el peso de la muestra;  $\rho_{Hg,T}$  la densidad del mercurio a la temperatura (T) de ensayo y  $P_{(Hg)}$  el empuje de la pieza.

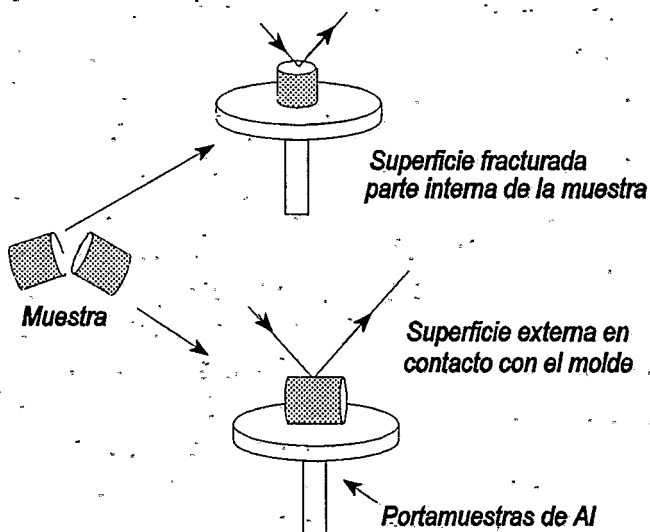
Las densidades fueron determinadas al menos para tres muestras de cada condición de proceso y composición. La densidad teórica de cada composición se ha calculado a partir de la ley de mezclas teniendo en cuenta, en cada caso, la concentración de aditivos de sinterización añadida.

#### 3.4.2 MICROESTRUCTURA

Los análisis de la microestructura en verde se han realizado a partir de superficies de fractura de los compactos en verde mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Las superficies de fractura de las muestras se metalizaron con oro para conseguir la conductividad superficial necesaria para

Cuando se analizan muestras aislantes, como es el caso del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , la emisión de los fotoelectrones puede provocar la aparición de cargas positivas en superficie. Al no poder recuperar la neutralidad a través de la conexión a tierra del espectrómetro, los electrones se ven atraídos por la muestra, lo que puede provocar que, en el espectro, los picos cambien hacia una aparente mayor energía del enlace. Este desplazamiento se corrige utilizando un patrón interno como referencia para asignar de forma correcta las diferencias entre las energías cinéticas. Normalmente, se considera el pico C1s ( $\text{BE} = 284,9\text{eV}$ ), que aparece en todas las muestras debido a la presencia de hidrocarburos adsorbidos del ambiente.

Una de las formas de obtener las muestras para los análisis por XPS es coger un poco de material rascando de la superficie a analizar, pero como el objetivo del análisis en la presente memoria es verificar las posibles modificaciones en el polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  después de ser sometido a distintas rutas de proceso, los análisis se han realizado en una superficie interior del compacto. En particular, en los procesos de colaje, a fin de observar posibles contaminaciones del moldeo en escayola o incluso de segregaciones de los aditivos durante el conformado, se analizaron, además de las superficies de fractura, las superficies externas en contacto con las paredes del molde (Fig.3.7).



**Fig. 3.7** Superficies de las muestras analizadas por XPS.

la observación. Se ha empleado el mismo equipo utilizado para los análisis del polvo (apartado 3.1.5).

### 3.4.3 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE OXÍGENO

El contenido de oxígeno total en muestras en verde resultantes de los distintos procesos de conformado, se determinó mediante la técnica de fusión en gas inerte utilizando un equipo EF-400 de la firma Leco. Se realizaron al menos tres análisis para cada determinación. La precisión de las determinaciones es de  $\pm 5\%$ . El desvío patrón ( $\sigma_n$ ) para cada muestra estuvo dentro del intervalo  $\pm 1\%$ .

### 3.4.4 ANÁLISIS DE SUPERFICIES DE LOS COMPACTOS EN VERDE (XPS)

Los análisis de superficies, tanto en los compactos en verde como en el polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  recibido, se han realizado utilizando la técnica de análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)<sup>[177-179]</sup>.

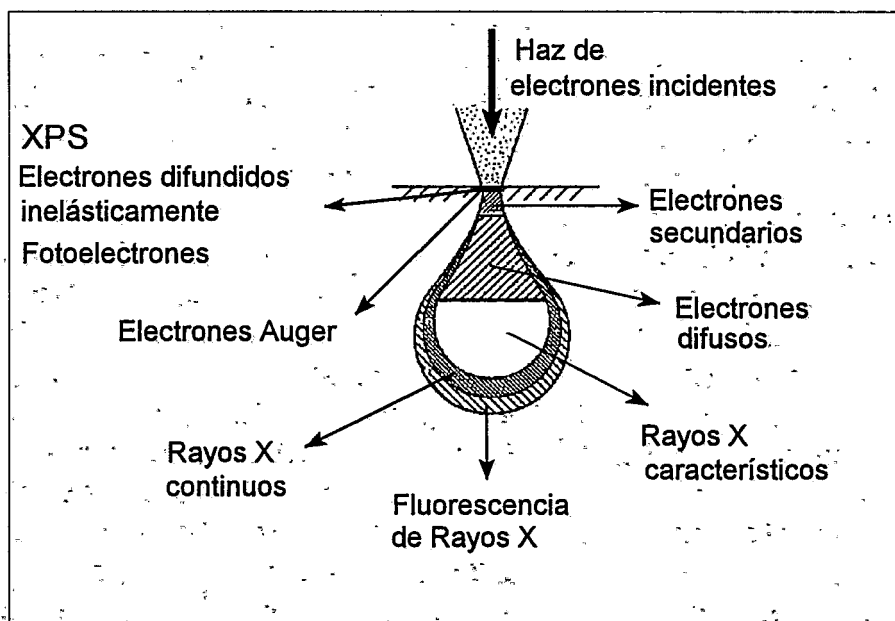
Entre las técnicas de análisis químico de superficie que utilizan las radiaciones electromagnéticas, la de XPS utiliza la radiación incidente de los fotones emitidos por una fuente rayos X y detecta las radiaciones emergentes producidas por los electrones de los niveles más internos de los átomos en la superficie. Comparándose con las demás técnicas de análisis a partir de electrones incidentes, la XPS es una de las técnicas que analiza apenas algunas capas de átomos en la superficie del sólido (Fig.3.6). Utilizándose la ecuación de Einstein, la energía de enlace del electrón ( $BE$ ) viene dada por la diferencia entre la energía de los fotones incidentes ( $h\nu$ ) y la energía cinética de los electrones emitidos ( $E_c$ ) de la siguiente forma:

$$BE = h\nu - E_c - F_{esp} \quad (2.22)$$

donde  $F_{esp}$  es la función de trabajo del espectrómetro.

La técnica de XPS utiliza una fuente de rayos X de baja penetración,

normalmente  $K\alpha$  Mg = 1235,6 eV o  $K\alpha$  Al = 1486,6 eV, donde gran parte de la radiación incidente es suficientemente pequeña como para asegurar que la profundidad de la penetración sea relativamente grande y que el camino libre medio de difusión inelástica de los electrones emitidos de esta forma, sean sensibles a nivel superficial. La energía típica de escape en XPS es del orden de 500 a 1400 eV. Las emisiones de energía detectadas por esta técnica se deben básicamente al llamado "desplazamiento químico real", causado por la formación de pares electrón-hueco resultantes de las dispersiones inelásticas que sufren los electrones cuando están en movimiento dentro del sólido. En este caso las energías están fuertemente influenciadas por los tipos de enlace entre los átomos y, por supuesto, por las especies atómicas del medio en que se hallan estos electrones. En realidad, el espectro obtenido por XPS es el resultado de diversas funciones de onda del electrón considerando las distintas interacciones de estos electrones, bien con otros electrones, o bien con el propio núcleo del átomo.



**Fig.3.6** Resolución espacial de los varios tipos de interacción entre haz de electrones incidentes y superficie analizada.

Esta técnica permite analizar, en un sólido, superficies que varían de 2 hasta 20 capas atómicas de profundidad, dependiendo del material, de la energía del fotoelectrón y del ángulo de medida (en relación a la superficie). Las determinaciones a nivel de capas electrónicas internas del átomo pueden ser directamente utilizadas para determinar las especies químicas presentes en la superficie del material. Dado que estas capas presentan niveles de energías característicos para cada especie atómica, la observación de determinados picos de energía de enlace de un espectro de XPS es una indicación de la presencia en la superficie de una especie elemental particular. La información adicional dada por la posición exacta del pico puede entonces indicar el estado químico del elemento correspondiente. Se pueden analizar todos los elementos a la vez, excepto el hidrógeno y el helio. Es un análisis no destructivo, aunque algunos materiales sensibles a los rayos X pueden sufrir algún daño <sup>[178]</sup>.

En esta memoria, los espectros fotoelectrónicos se obtuvieron a través de un espectrofotómetro Fisons ESCALAB MkII, utilizándose emisiones de Rayos X del  $MgK\alpha$  (con energía del fotón,  $h\nu = 1253,6$  eV), y un ángulo de despegue de electrones de  $45^\circ$ . La presión base del espectrómetro fue de  $10^{-9}$  mbar. El cañón de rayos-X fue operado a 12 KV y 10mA, correspondiendo a una potencia de 120W.

Se determinó para cada muestra analizada un espectro general con un largo intervalo de energía, entre 50 y 1150eV, con un barrido, acompañado de análisis detallados con cerca de 60 barridos para los picos Si2p, N1s, O1s y C1s. Para las muestras que contenían aditivos de sinterización se realizaron también los análisis detallados correspondientes a los picos Y3d y Al2p. El analizador ha sido operado en modo fijo de transmisión de análisis (FAT), con una energía de 50eV para el espectro general y de 20eV para los espectros correspondientes a los picos individuales. Los datos de los análisis fueron procesados en un sistema de base de datos VGS 5000 en un ordenador DEC PDP11. Para los análisis detallados de los picos N1s y Si2p, que presentan típicamente una anchura de líneas de 1,8-2,0 eV, se empleó una mezcla de Gaussiana con 30% de contribución Lorentziana <sup>[179]</sup>. Los valores de porcentajes atómicos se calcularon a partir de las integrales de áreas de los picos, substrayéndose el ruido de fondo y utilizando los factores de sensibilidad proporcionados por el sistema.

Hasta el momento, la mayoría de los autores han dedicado sus esfuerzos a la caracterización y tratamiento de los polvos disponibles de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con el fin de reducir al máximo la tendencia a la oxidación, así como a correlacionar las características optimizadas de los polvos de partida con las propiedades finales del producto.

Entre estas dos grandes líneas de trabajo actuales (síntesis y caracterización de los polvos, por una parte, y uso de técnicas de procesamiento sofisticadas y costosas, como el HIP o el GPS, por otra) existe una gran laguna, que es la puesta a punto y control de procesos convencionales de conformado y sinterización de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . De esta forma, el objetivo principal de este trabajo es establecer unas pautas generales para el estudio sistemático del procesamiento de materiales de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  por técnicas de filtración coloidal y su posterior sinterización sin presión.

El planteamiento propuesto presenta varios puntos de interés por su carácter innovador. El primero de ellos se refiere a la necesidad de estudiar controladamente los distintos parámetros involucrados en la preparación de suspensiones estables y homogéneas que, en algunos casos, son completamente distintos a los que se observan en sistemas oxídicos. El estudio de las propiedades electroforéticas de suspensiones de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ha sido abordado por numerosos autores, pero muy pocos trabajos establecen las pautas para su posterior conformado. Por ello, el estudio de la reología de las suspensiones y del proceso de colaje, es también novedoso. Se ha pretendido a lo largo del trabajo establecer relaciones causa - efecto entre las características de la suspensión y las del material final obtenido.

Otro objetivo planteado por su carácter tecnológico y por su fácil transferencia a ciclos de producción, es el estudio de la técnica de colaje bajo presión. Esta técnica, que no requiere alta sofisticación, surgió como idea hace 20 años y, en solo 10 años pasó a ser una realidad cotidiana en la producción de sanitarios. Este estudio se perfila como uno de los primeros trabajos sistemáticos encaminados a controlar este proceso en materiales cerámicos técnicos avanzados, habiendo demostrado su gran versatilidad y su sencilla transferencia a la industria.

Otro aspecto en el que se ha incidido con especial interés es el referente a las posibles transformaciones que puede sufrir el polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a lo largo de los tratamientos a los que se somete durante las distintas etapas del procesamiento. Es frecuente encontrar, en la bibliografía más reciente,

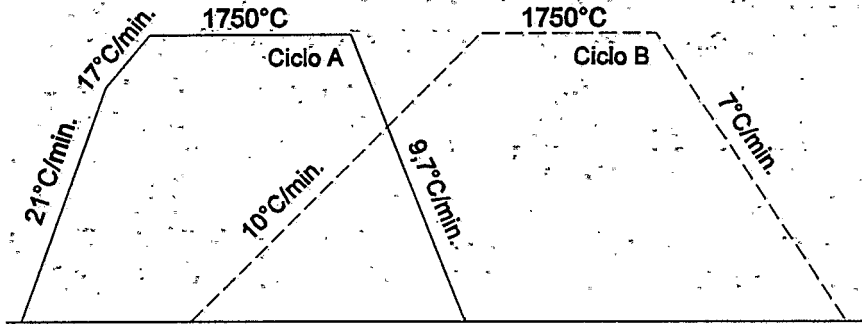
### 3.5 SINTERIZACIÓN DEL NITRURO DE SILICIO

La sinterización del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se ha llevada a cabo en un horno de resistencia de grafito de la Thermal Technology Inc., tipo Astro mod. JOB 1000-3560-FP-20 en atmósfera de nitrógeno. En todos los tratamientos térmicos se han realizado antes del calentamiento varias purgas del horno con la carga a sinterizar, a una presión de vacío de 0,01 KPa, seguida de la introducción de  $\text{N}_2$  hasta una presión de 20 KPa. Durante la sinterización, la presión de  $\text{N}_2$  se ha mantenido a 20KPa, a una velocidad de flujo de 0,6 l/min. Los ciclos térmicos empleados para la sinterización de los materiales obtenidos se presentan en la Fig. 3.8. En ambos ciclos la temperatura de sinterización utilizada ha sido de 1750 °C durante 1 o 2 horas, diferenciándose entre si en las velocidades de calentamiento y de enfriamiento. El ciclo de la Fig 3.8(A) se utilizó para piezas de pequeñas dimensiones, mientras que para piezas mayores, y con el fin de evitar la formación de tensiones térmicas residuales, se ha utilizado un ciclo térmico más prolongado tanto durante el calentamiento como durante el enfriamiento (ciclo B).

Los estudios termodinámicos muestran que el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  presenta una presión de vapor muy alta a las temperaturas normales de sinterización, 0,1MPa a 1775 °C bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  (Fig.1.2), llevando a la descomposición de acuerdo con la reacción de la ecuación (1.5).

En atmósfera de oxígeno, la descomposición es todavía más crítica, presentando una presión de vapor del orden de 100 Pa a 1500°C, temperatura a la que se forma  $\text{SiO}(\text{g})$ . Por este motivo, a veces se recurre a otros métodos de sinterización que utilizan presiones elevadas de gases, lo que encarece los procesos de fabricación y además, muchas veces, dificulta el proceso de densificación en la etapa final de la sinterización debido a la oclusión de los gases en los poros<sup>[102,180]</sup>. Sin embargo, el proceso de sinterización sin presión se hace económicamente atractivo si se pueden tomar medidas para prevenir o reducir la oxidación del nitruro durante la cocción. Entre estas medidas destacan las estudiadas en este trabajo, que son: una sobrepresión de nitrógeno y el uso de un lecho protector en torno a las muestras durante los tratamientos térmicos. El lecho protector, por una parte, rodea a la muestra, reduciendo su posible oxidación y la difusión de los productos de descomposición (protección pasiva, ej. BN), y por otra, puede generar una

atmósfera en equilibrio con la pieza dificultando la oxidación o descomposición del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a altas temperaturas (protección activa, ej.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ )<sup>[181]</sup>.



**Fig. 3.8** Ciclos térmicos utilizados en la sinterización del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

De esta forma, se ha estudiado la influencia de la composición del lecho activo en la densificación del material durante la sinterización utilizándose un crisol-cerrado de BN y lechos de protección con las siguientes composiciones: SN, SN3A3Y e SN6A6Y. Para tal estudio se emplearon muestras coladas de composición SN3A3Y, sinterizadas según el ciclo A (Fig.3.8a), con presiones de  $\text{N}_2$  de 20 KPa. La oxidación del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  durante su sinterización se ha seguido mediante la variación de masa antes y después de la sinterización y utilizándose por lo menos tres muestras para cada determinación. Una vez determinadas las condiciones óptimas de sinterización sin presión del nitruro de silicio, se estudió la influencia de las distintas rutas de procesamiento en el comportamiento de sinterización del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

### 3.6 CARACTERIZACIÓN DEL $\text{Si}_3\text{N}_4$ SINTERIZADO

Las piezas de nitruro de silicio obtenidas por las distintas rutas de conformado estudiadas, y sinterizadas en las condiciones descritas, fueron caracterizadas mediante las siguientes determinaciones:

### 3.6.1 DENSIDAD

Las densidades del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sinterizado en las distintas condiciones y contenidos de aditivos fueron medidas empleándose el mismo método que el utilizado para las densidades en verde (apartado 3.4.1 de esta memoria) pero en este caso, se ha utilizado agua como medio de inmersión.

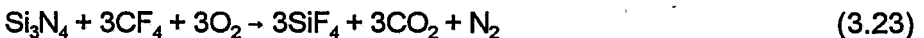
### 3.6.2 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL

Los análisis de microestructura del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sinterizado se realizaron mediante microscopía óptica de luz reflejada (MOLR) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

La técnica de MOLR se ha utilizado para evaluar los distintos procesos en función de la distribución y tamaño medio de poros, haciendo uso de un microscopio Zeiss 67371 con un poder de resolución de  $\sim 1\mu\text{m}$ . Los análisis de las muestras sinterizadas se han realizado a partir de superficies planas y pulidas con spray de diamante con tamaño de gránulo de hasta  $1\mu\text{m}$ .

Los análisis de microscopía electrónica de barrido, se han realizado con el equipo descrito en el apartado 3.1, con el fin de evaluar la homogeneidad de la microestructura y el tamaño y distribución de los granos. Las micrografías se han obtenido a partir de muestras sinterizadas, pulidas hasta  $1\mu\text{m}$  y atacadas químicamente o con plasma.

Dada la inercia química del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , el ataque con NaOH y/o KOH permite conseguir que los granos se resalten, eliminando las fases vitreas presentes en los bordes de grano, mientras que el ataque realizado por plasma de  $\text{CF}_4$  en condiciones adecuadas ataca selectivamente los granos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  <sup>[182,183]</sup>. De una forma simplificada ocurre según la ecuación:



Pese a que en la literatura se citen algunos métodos de ataque químico para el  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , estos todavía no están bien establecidos y cambian en cada caso, dando resultados más o menos satisfactorios en función de la composición de las fases en los bordes de grano que, en realidad, al ser eliminados, alteran la microestructura real del material sinterizado. En este

trabajo se estudió el ataque químico en la superficie del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sinterizado utilizándose un ataque alcalino a partir de una mezcla de  $\text{NaOH}$  y de  $\text{KOH}$  en una proporción molar de 1:1 a una temperatura de  $275^\circ\text{C}$ , en aire <sup>[184]</sup>. El tiempo de ataque se ha optimizado utilizando intervalos de tiempos de 10 a 35 minutos, para la composición SN3A3Ym.

El ataque con plasma ha sido realizado con  $\text{CF}_4$  sobre la superficie de las muestras pulidas durante un tiempo, previamente optimizado, de 40 segundos y después de haber mantenido las muestras en la cámara de ataque durante 10 minutos con  $\text{N}_2$  en caliente. Tiempos excesivos de ataque por plasma pueden ocasionar un desgaste excesivo de los granos dificultando el recubrimiento de las muestras con oro para su posterior observación por MEB.

### 3.6.3 COMPORTAMIENTO MECANICO

El principal campo de aplicación del nitruro de silicio es como material estructural, donde propiedades de comportamiento tales como módulo de Young, dureza y tenacidad son de gran importancia tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas.

#### *Determinación del Módulo de Young*

El módulo de Young es una propiedad característica de cada material. No obstante, su valor depende de la porosidad, de la densidad de grietas, de las características microestructurales y de la temperatura de medida. Considerando la porosidad del compacto, el módulo de Young del mismo a temperatura ambiente ( $E$ ) puede calcularse por la ecuación:

$$E = E_0 \cdot \exp(-b p) \quad (3.24)$$

siendo  $E_0$  el módulo de Young teórico correspondiente a porosidad nula,  $b$  una constante que depende de la forma de los poros ( $b \sim 3$  para poros esféricos) y  $p$  la porosidad en tanto por uno.

En este trabajo se ha determinado experimentalmente el módulo de Young de distintas probetas a temperatura ambiente utilizando la técnica de la medida de frecuencia de vibración propia del material. El período de

vibración (T) del material está relacionado con el módulo de Young ( $E \sim 1/T^2$ ) mediante una constante de proporcionalidad que depende de la masa y de la geometría de la muestra.

El equipo utilizado para las medidas es un Grindosonic (The Impulse Excitation Technique) de la casa J.W. Lemmens (Belgica).

Para las medidas se utilizaron probetas prismáticas (3x5x50mm), las cuales se apoyaron sobre dos puntos y fueron excitadas mediante un golpe brusco en su punto central. Un detector próximo a la muestra, recoge la señal del periodo de resonancia emitido. Por esta técnica se calcula el módulo de Young mediante la siguiente ecuación:

$$E = \frac{m (M \cdot 10^{-3})}{b \cdot R^2} \quad [ \text{MPa} ] \quad (3.25)$$

donde  $m$  es la masa de la muestra,  $M$  es un factor de forma que depende de la relación longitud/altura ( $l/h$ ),  $b$  la base de la muestra y  $R$  es el valor proporcionado por el equipo de medida, función del período de vibración.

El módulo de Young teórico para el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  según Davidge<sup>[187]</sup> es de 310 GPa.

#### *Factor crítico de intensidad de tensiones, $K_{IC}$ .*

Uno de los parámetros técnicos más importantes para la predicción del comportamiento mecánico de los materiales cerámicos estructurales es la tenacidad ( $K_{IC}$ ), o factor crítico de intensidad de tensiones, que representa la resistencia que ofrece un sólido a la propagación de una grieta<sup>[185,186]</sup>. La mecánica de fractura distingue tres modos básicos de propagación de grietas, según los cuales la fractura en un material ocurre como consecuencia de esfuerzos de: (I) tracción, (II) cizalla, y (III) torsión. El modo de fractura (I), en el cual el esfuerzo de tracción hace que las superficies de fractura se desplacen una con respecto a la otra (comportamiento típico de fractura frágil), es el que tiene lugar más frecuentemente en los materiales cerámicos. La tenacidad para este modo de fractura se representa por  $K_{IC}$ <sup>[187]</sup>.

Considerando la representación clásica de Griffith<sup>[188]</sup> para una grieta de longitud  $2c$  sometida a una tensión aplicada  $\sigma_c$ , el factor de intensidad de

tensiones  $K_{IC}$ , viene dado por:

$$K_{IC} = \sigma_c Y \sqrt{c} \quad (3.26)$$

Esta relación muestra que la resistencia de los materiales cerámicos es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tamaño del defecto. Es decir, se puede aumentar la resistencia del material disminuyendo el tamaño de los defectos que contenga. Esto se puede lograr optimizando el procesamiento.

El mismo criterio, pero basado en el balance de energía necesaria para crear una nueva superficie de fractura en materiales cerámicos, relaciona  $K_{IC}$  con el trabajo reversible ( $\gamma$ ) de creación de una nueva superficie de acuerdo con la ecuación:

$$K_{IC} = (2 \cdot \gamma \cdot E)^{1/2} \quad (3.27)$$

donde  $E$  es el módulo de Young.

#### *Determinación del $K_{IC}$ por el método de indentación*

Entre las varias técnicas utilizadas para evaluar la tenacidad de los materiales cerámicos, la indentación Vickers ha sido muy utilizada por ser un método experimentalmente simple y rápido, además de proporcionar información adicional sobre la dureza y la forma en que se produce la propagación de la grieta<sup>[189,190]</sup>. La Fig. 3.9 presenta los criterios de medidas que deben ser considerados para evaluar la dureza y tenacidad del material por la técnica de indentación.

El primer autor que relacionó la longitud de las grietas que emergen de los vértices de la huella por un indentador piramidal con la carga aplicada fue Palmqvist<sup>[191]</sup>. Posteriormente, Evans y Charles<sup>[192]</sup>, mediante un análisis dimensional, mostraron que la longitud de la grieta se puede relacionar con el radio de indentación,  $r_i$ , a través de una expresión del tipo:

$$\frac{K_{IC} \Phi}{H\sqrt{r_i}} = F_1(C/r_i) \cdot F_2(\mu, \nu, r_p/r_i) \quad (3.28)$$

donde H es la dureza del material,  $\Phi$  es el llamado factor de constricción ( $\sim 3$ ),  $\nu$  el coeficiente de Poisson,  $\mu$  el coeficiente de rozamiento entre el indentador y la superficie del material,  $r_p$  el radio de la zona plástica y  $F_1$  y  $F_2$  son funciones que se determinan empíricamente.

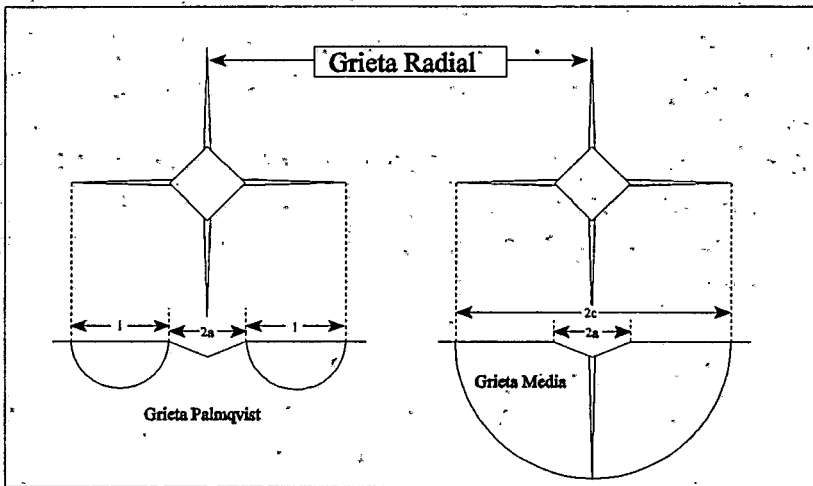


Fig. 3.9 Esquema de los tipos de grietas que se generan por medio de una indentación del tipo Vickers.

El modelo propuesto por Evans, aunque muy representativo, se muestra conflictivo para relaciones de  $c/r_i$  del orden de 3. Miranzo y Moya<sup>[193]</sup> introdujeron las debidas correcciones en el desarrollo de Evans proponiendo un modelo según el cual el  $K_{IC}$  viene dado por la ecuación 3.29, que ha sido la utilizada para la determinación de la tenacidad de las muestras estudiadas.

$$\frac{K_{IC}}{H\sqrt{r}} \cdot f \left( \frac{E}{H} \right)^{-1} = \begin{cases} 0,1 \cdot (c/r_i)^{-1,145}, & \frac{c}{r_i} > 2,95 \\ 0,05 \cdot (c/r_i)^{-0,5}, & \frac{c}{r_i} < 2,95 \end{cases} \quad (3.29)$$

$$f(E/H) = \frac{1}{1 - m_r} \cdot \left( \frac{1}{2/3(1 + 3\ln\beta_{\text{exp}})} \right) \beta_{\text{exp}}^{2 - 1,5} \quad (3.30)$$

En estas ecuaciones  $H = 0,47 \cdot P \cdot r_i^{-2}$  es la dureza del material,  $P$  la carga aplicada,  $E$  el módulo de elasticidad,  $\beta_{\text{exp}}$  es un parámetro relacionado con el cociente entre los radios de la zona plástica y de indentación, y  $m_r$  está relacionado con la creación de una superficie libre.

La determinación experimental del factor crítico de intensidad de tensiones se ha realizado sobre muestras perfectamente pulidas y planoparalelas empleándose un microdurómetro LECO modelo 100-A con punta piramidal de diamante (tipo Vickers) aplicándose cargas de 10 a 50 Kgf con un tiempo de carga para cada indentación de 15 segundos.

#### *Determinación del $K_{IC}$ por el método de flexión en cuatro puntos*

La determinación del comportamiento de la tenacidad con la temperatura se ha estudiado por el método de flexión en 4 puntos. Para ello, se han utilizado probetas coladas de composiciones SN3A3Ym y SN6A6Ym sinterizadas a 1750°C/2horas, ciclo B (Fig. 3. 35). Las probetas fueron mecanizadas en forma de barras prismáticas (6x4x45mm<sup>2</sup>), de entalla recta (profundidad = 3mm). El comportamiento mecánico ha sido estudiado a temperaturas de 1200° y 1300°C utilizando una máquina de ensayos mecánicos Instron-8500, que puede trabajar hasta temperaturas de 1500°C. La velocidad de calentamiento ha sido de 10°C/min y la velocidad de carga de 0,5 cm/min. Antes de la aplicación de la carga las muestras fueron mantenidas por un tiempo de 15 minutos a la temperatura de ensayo para su estabilización.

Los valores de  $K_{IC}$  a alta temperatura han sido calculados según los procedimientos de la norma ASTM STP601, a partir de las siguientes ecuaciones:

$$K_{IC} = \frac{P \cdot 20 \cdot a^{1/2}}{2b^2d} \quad y \quad (3.31)$$

$$y = 1,99 - 2,47 \left(\frac{a}{b}\right) + 12,97 \left(\frac{a}{b}\right)^2 - 23,17 \left(\frac{a}{b}\right)^3 + 24,8 \left(\frac{a}{b}\right)^4 \quad (3.32)$$

donde  $b$ ,  $a$  y  $d$  son el espesor, la longitud y la anchura de la probeta y  $P$  la carga aplicada.

## **4. RESULTADOS Y DISCUSION**

#### 4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS DE PARTIDA

El presente estudio se ha realizado utilizando un polvo de nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), tipo LC 12 SX de la firma Hermann C. Starck (Berlín, Alemania). Los aditivos oxídicos utilizados fueron óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) tipo HPA 0,5 (Condea, Alemania) y óxido de ytrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), (Mandoval, Reino Unido).

La Tabla 4.1 presenta los niveles de pureza y contenidos de las principales impurezas según los análisis químicos proporcionados por los fabricantes para el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y los aditivos de sinterización ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ).

**Tabla 4.1** Análisis químico de los polvos de partida.

Material de Partida	$\text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	
Pureza (%p.)		>99,97	>99,98	
Principales Impurezas	Si (ppm)	—	20	14
	Na (ppm)	—	25	—
	Fe (ppm)	54 ppm	14	< 5
	Ca (ppm)	<7 ppm	15	< 5
	C (%p.)	0,18	—	—
	O (%p.)	2,04	—	—
	Otras (ppm)	—	30	80

La presencia de oxígeno en el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de partida es una impureza que influye de manera significativa en el comportamiento de sinterización, como se ha descrito en la literatura<sup>[7,144]</sup>. No obstante, los niveles de oxígeno que se incorporan cuando se utilizan los aditivos también deben ser tomados en consideración.

La caracterización fisicoquímica de los polvos de partida se ha realizado mediante medidas de densidad, superficie específica, distribución y tamaño medio de partículas, estructuras cristalinas y morfología de las partículas.

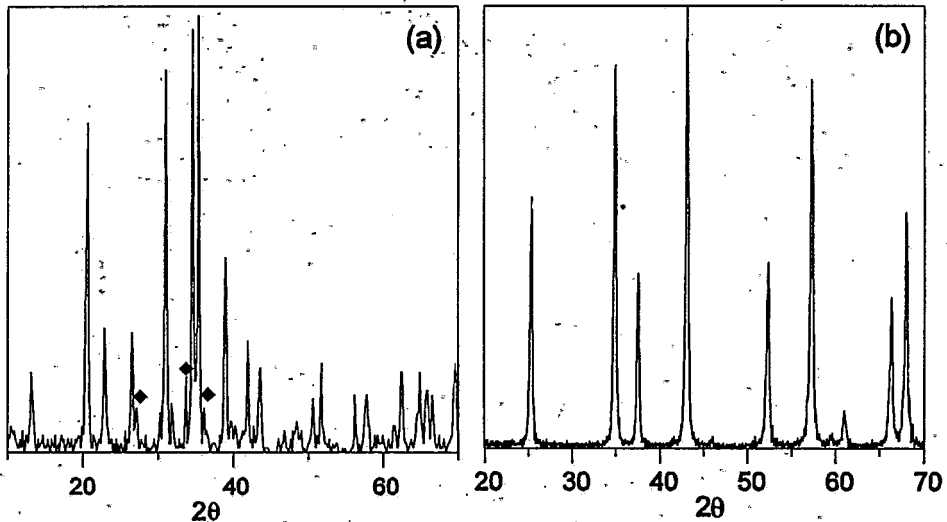
Los valores de densidad, superficie específica y distribución de tamaño de partícula se recogen en la Tabla 4.2.

**Tabla 4.2** Valores de densidad y superficie específica determinados para los polvos de partida.

MATERIAL	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	3,19	3,98	4,83
Superficie específica (m <sup>2</sup> /g)	18,1	9,5	6,9
Tamaño medio de partícula ( d <sub>50</sub> , μm)	0,8	0,4	3,5

La densidad teórica del Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> varía de 3,17 a 3,19 g/cm<sup>3</sup>, en función de las fases cristalinas presentes. De acuerdo con el difractograma presentado en la Fig. 4.1(a), el Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> utilizado en este estudio presenta los picos correspondientes a dos fases cristalinas, α y β. Utilizándose las intensidades relativas de los picos detectados por difracción de Rayos-X, los cálculos de las fases presentes revelan un contenido relativo de fase α del 88%.

La densidad medida para la alúmina está bastante próxima a la densidad teórica de la fase α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El difractograma de Rayos X obtenido confirma este dato presentando los picos característicos de la α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como se observa en la Fig. 4.1(b).



**Fig. 4.1** Difractogramas de Rayos-X obtenidos para los polvos de partida. (a)  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , los picos señalados se refieren a los picos más intensos de la fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; (b)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

El tamaño medio de partícula medido para el  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Tabla 4.2) es unas cuatro veces superior al tamaño medio del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Este hecho podrá originar heterogeneidades en la distribución del aditivo en el compacto en verde y, por lo tanto, en la pieza sinterizada. Por este motivo, el polvo de partida de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  se sometió a un proceso de molienda con el fin de reducir el tamaño de partícula. La molienda se llevó a cabo en medio acuoso, utilizando un molino de atrición. La variación de la distribución de tamaño de partícula en función del tiempo de molienda se muestra en la Fig. 4.2. El tamaño medio de partícula obtenido para la ytria después de 8 horas de molienda es de  $0,8 \mu\text{m}$ . Los difractogramas presentados en la Fig. 4.3 muestran que no se formaron nuevas fases cristalinas como consecuencia de la molienda en medio acuoso.

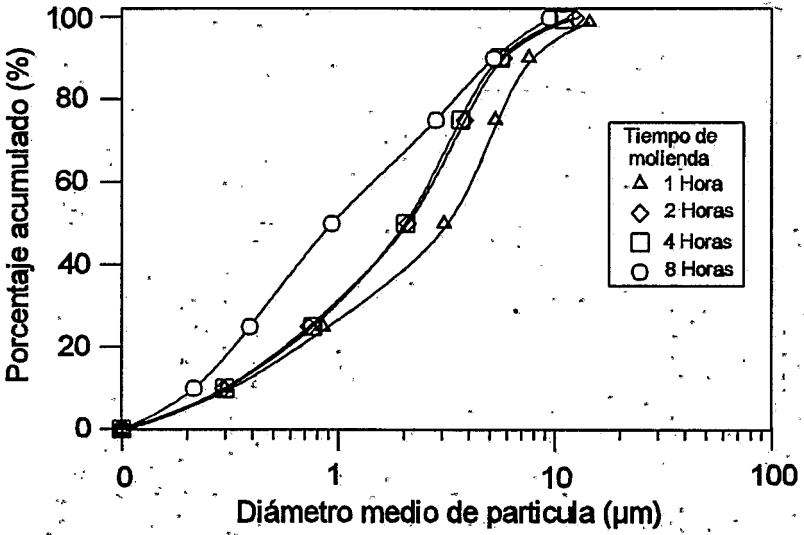


Fig. 4.2 Distribución de tamaño de partícula del  $Y_2O_3$  en función del tiempo de molienda.

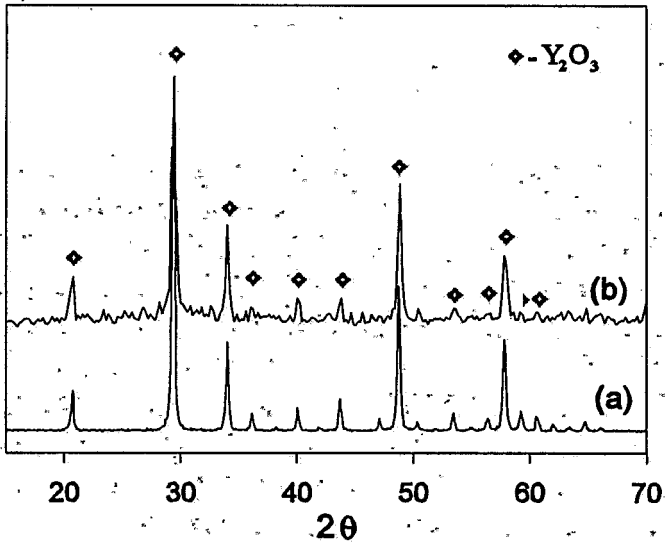
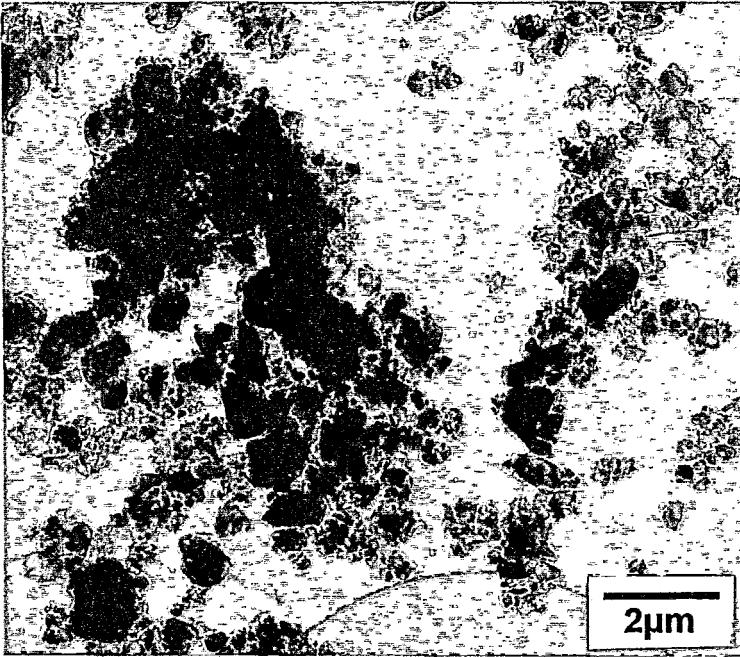


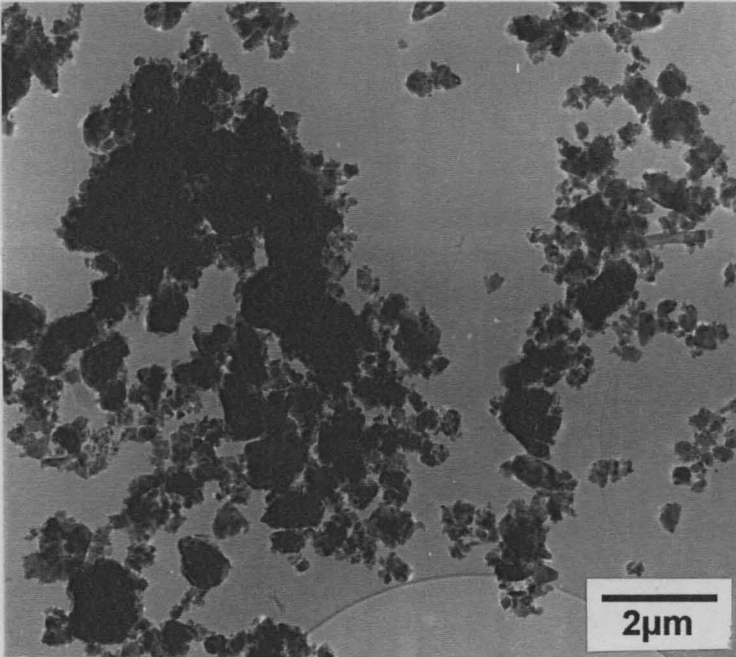
Fig. 4.3 Difractogramas de Rayos-X obtenidos para el  $Y_2O_3$  antes y después de la molienda.

La micrografía obtenida por MET de la Fig. 4.4, para el polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  utilizado en este estudio, muestra que éste se constituye de partículas muy finas y de forma equiaxial características de los polvos sintetizados por reducción carbotérmica [27]. Las micrografías obtenidas por MEB tanto para el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  como para los polvos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  se presentan en la Fig. 4.5. El  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fig. 4.5b) presenta partículas muy finas, homogéneas y equiaxiales. El  $\text{Y}_2\text{O}_3$  de partida, cuya micrografía se muestra en la Fig. 4.5c, presenta partículas aciculares de gran tamaño cuando se compara con las anteriores. Tras 8 horas de molienda, el tamaño y morfología de las partículas de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , (Fig. 4.5d) se aproximan a las del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Fig.4.5a).



*Fig.4.4 Micrografía del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de partida obtenida por MET.*

La micrografía obtenida por MET de la Fig. 4.4, para el polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  utilizado en este estudio, muestra que éste se constituye de partículas muy finas y de forma equiaxial características de los polvos sintetizados por reducción carbotérmica [27]. Las micrografías obtenidas por MEB tanto para el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  como para los polvos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  se presentan en la Fig. 4.5. El  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fig. 4.5b) presenta partículas muy finas, homogéneas y equiaxiales. El  $\text{Y}_2\text{O}_3$  de partida, cuya micrografía se muestra en la Fig. 4.5c, presenta partículas aciculares de gran tamaño cuando se compara con las anteriores. Tras 8 horas de molienda, el tamaño y morfología de las partículas de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , (Fig. 4.5d) se aproximan a las del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Fig.4.5a).



*Fig.4.4 Micrografía del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de partida obtenida por MET.*

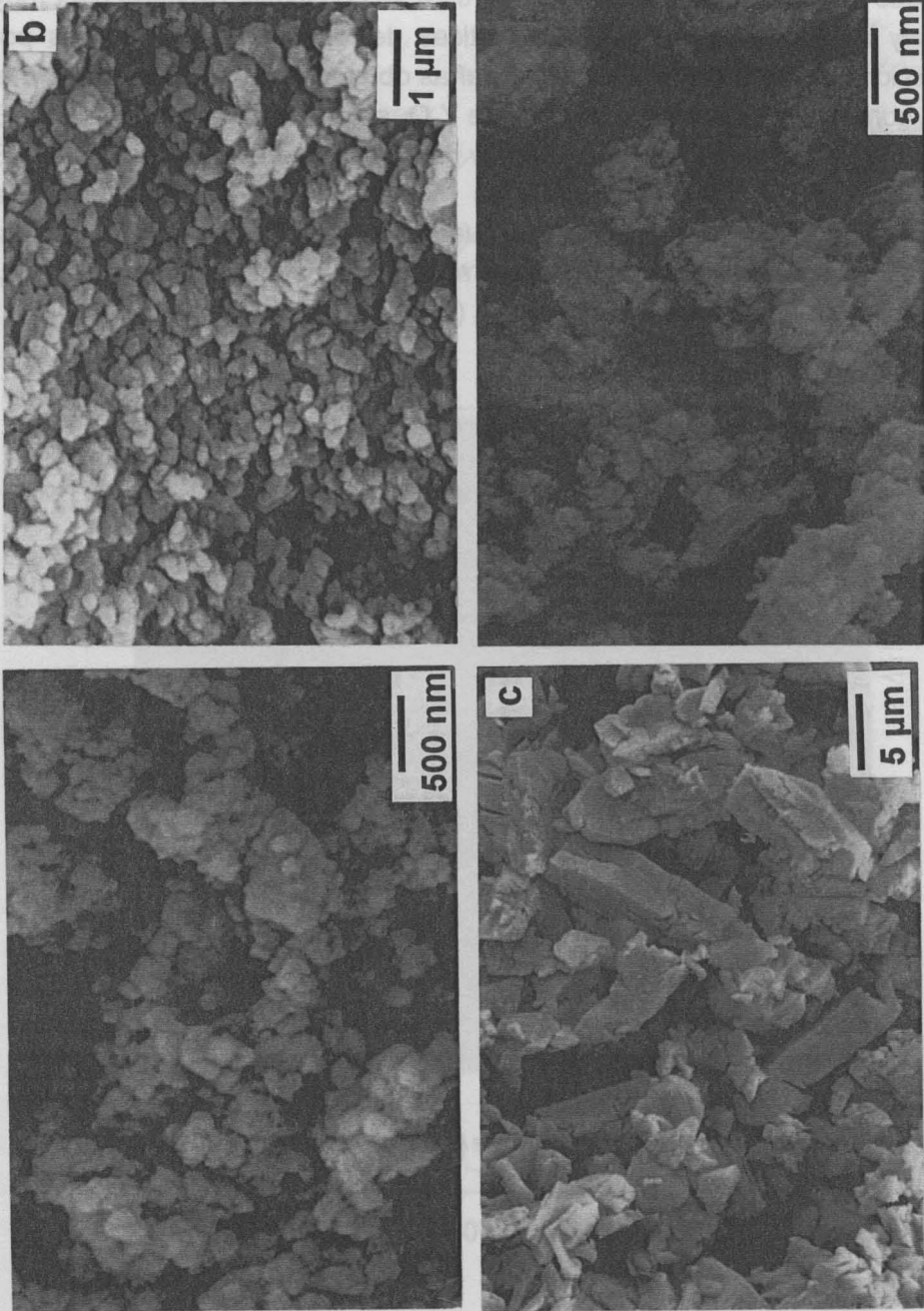


Fig. 4.5 Micrografías obtenidas por MEB de los polvos de partida: (a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (c)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; (d)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  molida.

Fig. 4.3 Difractogramas de Rayos-X obtenidos para el  $\text{Y}_2\text{O}_3$  antes y después de la molienda.

## 4.2 CONFORMADO DE $\text{Si}_3\text{N}_4$ POR PENSADO ISOSTÁTICO

Los procesos de conformado por vía seca son los más conocidos y estudiados. Entre ellos, el prensado isostático ofrece buenas posibilidades para obtener compactos uniformes con elevadas densidades en verde. Además, esta es una ruta de conformado bien establecida y, en principio, más sencilla que los métodos de colaje, ya que no es necesaria la preparación de una suspensión estable y homogénea, la cual requiere un estudio pormenorizado de los parámetros coloidales y reológicos. Esto dificulta enormemente el conformado por vía líquida. Por este motivo se ha elegido esta ruta para seleccionar las composiciones utilizadas para el posterior estudio del procesamiento de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en vía líquida.

Para el conformado por prensado isostático, las muestras se prepararon a partir de mezclas realizadas en molino de atrición, como se ha descrito anteriormente, utilizando alcohol isopropílico como medio de molienda.

Se prepararon muestras por prensado isostático a 200 MPa con las composiciones más usuales encontradas en la literatura, con bajos contenidos de aditivos, como las que se presentan en la Tabla 4.3.

**Tabla 4.3** Composiciones preparadas por prensado isostático.

Muestra	Composición ( % en peso de sólidos)
SN2A6Y	$\text{Si}_3\text{N}_4 + 2 \text{ \% p. Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{ \% p. Y}_2\text{O}_3$
SN3A3Y	$\text{Si}_3\text{N}_4 + 3 \text{ \% p. Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ \% p. Y}_2\text{O}_3$
SN4A6Y	$\text{Si}_3\text{N}_4 + 4 \text{ \% p. Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{ \% p. Y}_2\text{O}_3$
SN6A2Y	$\text{Si}_3\text{N}_4 + 6 \text{ \% p. Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{ \% p. Y}_2\text{O}_3$
SN6A4Y	$\text{Si}_3\text{N}_4 + 6 \text{ \% p. Al}_2\text{O}_3 + 4 \text{ \% p. Y}_2\text{O}_3$
SN6A6Y	$\text{Si}_3\text{N}_4 + 6 \text{ \% p. Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{ \% p. Y}_2\text{O}_3$

Los valores de densidad en verde obtenidos para las distintas composiciones se recogen en la Tabla 4.4. Como se puede apreciar, la densidad en verde en función de la composición varía muy poco dentro del intervalo de contenido de aditivos utilizado. Los valores de densidad en verde del conformado por prensado isostático está influenciado más por las condiciones de proceso (presión, tiempo de carga/descarga) que por pequeñas variaciones en la composición.

**Tabla 4.4** Valores de densidad en verde de piezas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  prensadas isostáticamente con diversos contenidos de aditivos.

Muestra	Densidad teórica ( $\text{g/cm}^3$ )	Densidad en verde ( $\text{g/cm}^3$ )	Densidad relativa (% t)
SN2A6Y	3,30	$1,92 \pm 0,01$	58,4
SN3A3Y	3,25	$1,92 \pm 0,01$	59,1
SN4A6Y	3,31	$1,93 \pm 0,01$	58,3
SN6A2Y	3,26	$1,92 \pm 0,01$	58,2
SN6A4Y	3,29	$1,91 \pm 0,01$	57,6
SN6A6Y	3,33	$1,92 \pm 0,01$	58,0

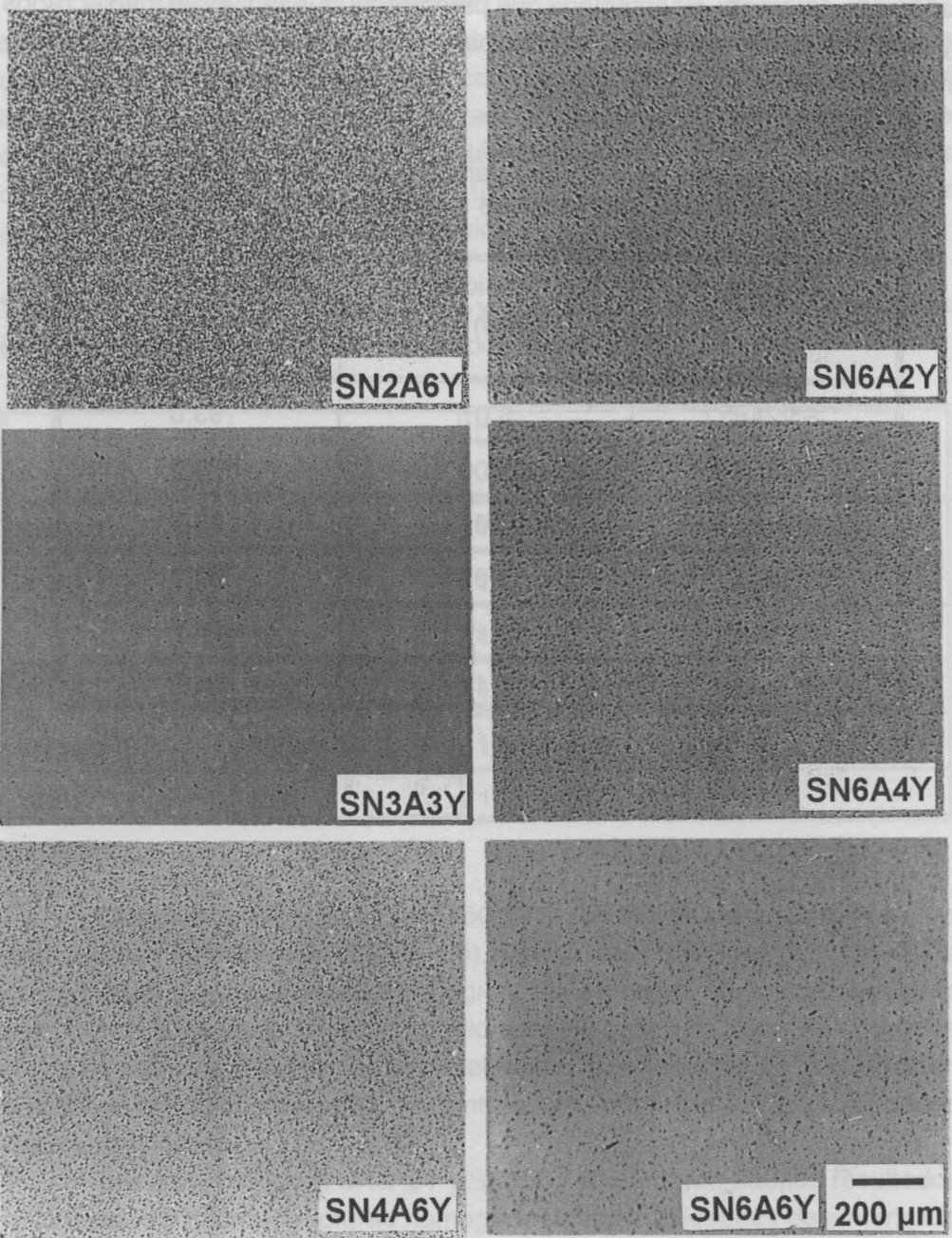
Después de sinterizadas a  $1750^\circ\text{C}/1\text{h}$ . en atmósfera de nitrógeno, las densidades resultantes (Tabla 4.5), varían muy poco en función de la composición dentro del intervalo elegido. Sin embargo, las microestructuras resultantes a partir de análisis por microscopía óptica en superficies pulidas (Fig.4.6), muestran diferencias apreciables en la distribución de porosidad en función de la composición que, evidentemente, influenciarán las propiedades finales del material.

Las composiciones SN3A3Y y SN6A6Y presentaron buenos resultados de densidad y microestructuras homogéneas antes y después de sinterizado el material, por lo que dichas composiciones fueron seleccionadas para los posteriores estudios de procesamiento en vía líquida. Para conocer y controlar el efecto de los aditivos a lo largo del proceso, se puede modificar la

composición de partida y mejorar una propiedad determinada en función de su aplicación, sabiendo de antemano qué parámetros pueden verse involucrados y cómo se puede actuar sobre ellos para obtener materiales homogéneos y reproducibles.

**Tabla 4.5** Valores de densidad para las muestras conformadas por prensado isostático con distintas composiciones y sinterizadas a 1750°C/1h.

Muestra	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad relativa a la teórica (%t)
SN2A6Y	3,07	93,0
SN3A3Y	3,06	94,2
SN4A6Y	3,09	93,5
SN6A2Y	3,07	92,2
SN6A4Y	3,10	94,2
SN6A6Y	3,14	94,3



**Fig. 4.6** Micrografías obtenidas por microscopía óptica a partir de superficies pulidas de las muestras sinterizadas conformadas por prensado isostático.

### 4.3 ESTABILIDAD DE LAS SUSPENSIONES DE $\text{Si}_3\text{N}_4$

#### 4.3.1 COMPORTAMIENTO ELECTROFORÉTICO

Como ya se ha indicado, el potencial zeta define la estabilidad de una suspensión, de forma que, para que ésta sea elevada, el pH debe estar suficientemente alejado del punto isoeléctrico, en el que la suspensión presenta su mínima estabilidad y flocula.

La variación de potencial zeta de suspensiones acuosas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en función del pH se muestra en la Fig. 4.7, en la que se observa que el punto isoeléctrico tiene lugar a un  $\text{pH} = 8,5$ . La localización del p.i.e. depende del grado de oxidación en la superficie del polvo, lo que exige tomar en consideración los siguientes aspectos:

Un alto contenido de oxígeno en la superficie del nitruro de silicio hace que el p.i.e. se desplace en la dirección del punto isoeléctrico de la sílice ( $\text{pH} = 2,2-3,5$ )<sup>[194,195]</sup>. El alto valor del  $\text{pH}_{\text{p.i.e.}}$  encontrado indica que el polvo de partida utilizado en este estudio presenta pocas especies oxidadas en su superficie. La formación de especies en la superficie del nitruro de silicio cuando se halla en medio acuoso depende del pH, según el cual se favorece la formación de especies del grupo siloxano (O-Si-O) o del grupo silazano (Si-N-Si). Como se ha visto en el apartado (1.2.5.3), a pH superior al correspondiente al punto isoeléctrico se favorece la formación de  $\text{SiO}^-$  y  $\text{Si}_2\text{N}^-$ , mientras que a pH inferior al isoeléctrico se favorece la formación de  $\text{SiOH}_2^+$  y  $\text{Si}_2\text{NH}_2^+$ .

La oxidación en el polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puede ser minimizada utilizando un medio de dispersión que asegure el predominio de especies aminadas en superficie, o sea, en condiciones de pH mayor que su punto isoeléctrico.

El  $\text{Si}_3\text{N}_4$  prácticamente no densifica sin la presencia de los aditivos que contribuyen a la formación de fase vítrea durante la sinterización. Si las condiciones de suspensión son tales que no permiten una distribución uniforme de los aditivos, estos tenderán a aglomerarse, dando lugar a una microestructura final heterogénea.

La variación del potencial zeta en función del pH de suspensiones acuosas de los polvos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  se muestran en las Figs. 4.8 y 4.9, respectivamente. En el caso de la alúmina el p.i.e. determinado se da a  $\text{pH} = 9,1$ , en conformidad con los valores reportados por otros autores para

polvos de alúmina con un elevado grado de pureza <sup>[174,196]</sup>. En cuanto al  $Y_2O_3$ , el p.i.e. tiene lugar a un pH = 8,5, valor ligeramente inferior al reportado para este óxido <sup>[197]</sup>. Esto puede ser debido al elevado tamaño de partícula del polvo inicial, que también dificulta su puesta en suspensión. Además, y dado que se utiliza como aditivo de sinterización, su distribución uniforme en el compacto de  $Si_3N_4$  solo será posible si el tamaño de partícula es suficiente fino como para permitir un mezclado homogéneo con los otros componentes. Por esta razón, el polvo de  $Y_2O_3$  de partida se ha sometido a un proceso de molienda en molino de atrición. Esta molienda afecta a la superficie de las partículas, por cuanto supone la fractura de superficies y creación de otras nuevas, modificando también el comportamiento electroforético del polvo. Como se observa en la Fig. 4.9, al moler durante 8 horas en molino de atrición, el punto isoelectrico se desplaza hasta un pH = 9. Este aumento del p.i.e. puede estar asociado a la adsorción de grupos OH sobre las superficies creadas durante la molienda.

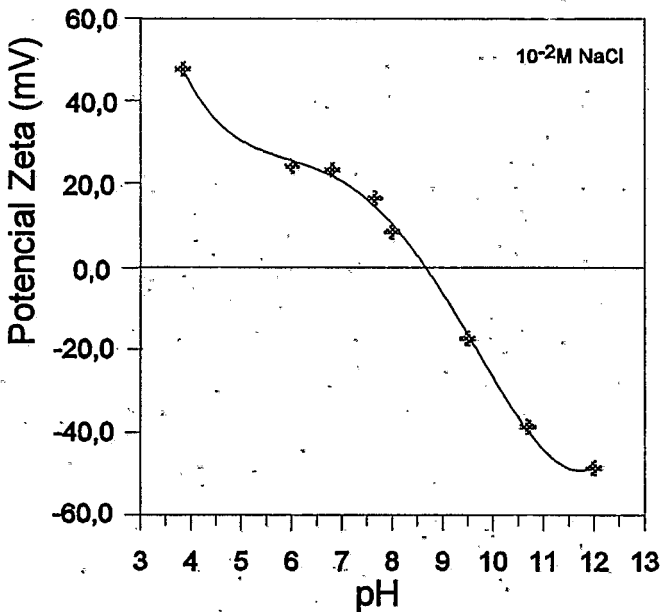


Fig. 4.7 Variación del potencial zeta ( $\zeta$ ) para el  $Si_3N_4$  en función de la variación del pH.

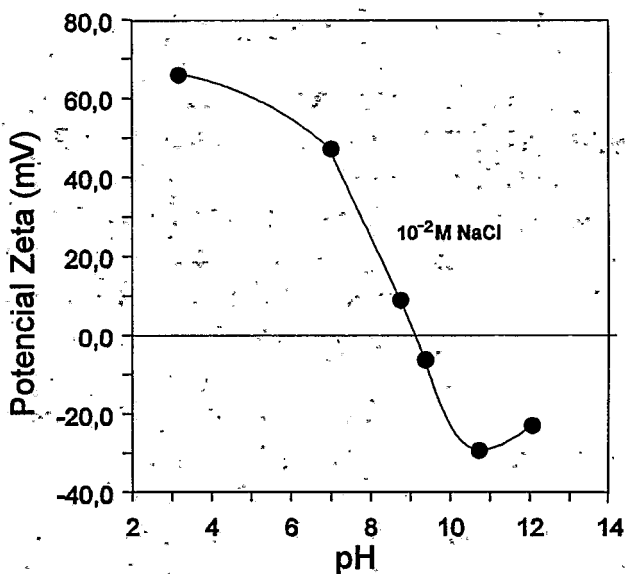


Fig. 4.8 Variación del potencial zeta ( $\zeta$ ) para el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en función del pH.

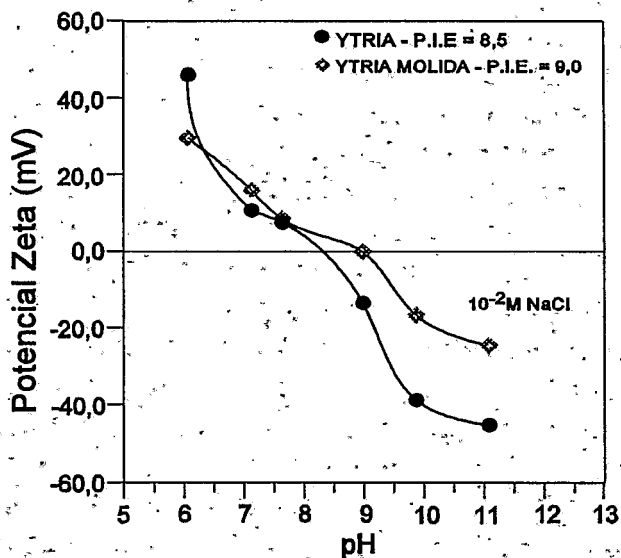


Fig. 4.9 Variación del potencial zeta ( $\zeta$ ) para los polvos de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  de partida y molido en función del pH.

### 4.3.2 SELECCIÓN DEL DISPERSANTE

El nitruro de silicio, aunque posee una buena mojabilidad, presenta una fuerte tendencia a la floculación cuando se halla en suspensiones acuosas de alto contenido en sólidos (> 50%p.).

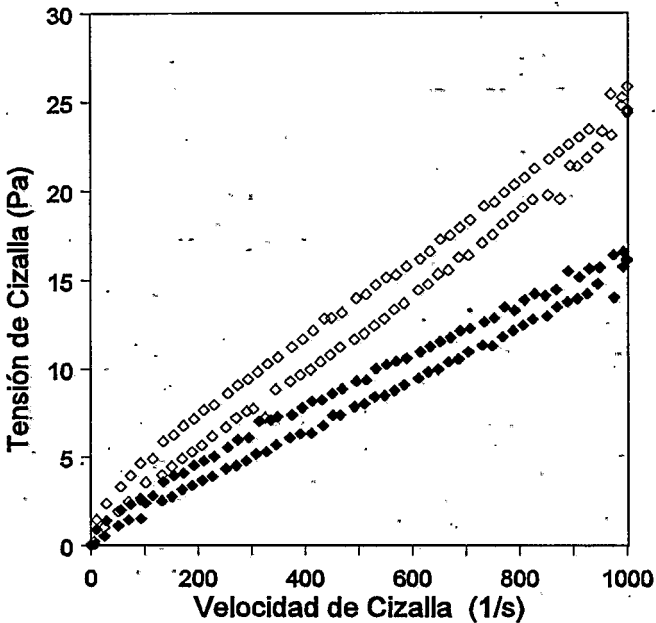
La formación de distintas especies en la superficie del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en suspensión acuosa, lleva consigo la presencia de cargas de distinto signo. El aumento de la concentración de sólidos favorece el solapamiento de las dobles capas. A este hecho se suma la atracción heteropolar que lleva a la formación de puentes coloidales que provocan la floculación de la suspensión.

Para reducir los efectos de superficie del polvo se requiere la adición de defloculantes que permitan aumentar el potencial de repulsión entre las partículas hasta sobrepasar el potencial de atracción<sup>[198]</sup>. Con este fin se ensayaron distintos defloculantes comerciales de uso habitual en la estabilización de suspensiones cerámicas. El comportamiento de dispersión ha sido evaluado a través de observaciones visuales puesto que, en la mayoría de los casos, la viscosidad presentada ha sido demasiado alta. En algunos casos no ha sido posible el mojado del polvo por líquido, incluso después de un proceso de homogeneización en molino de bolas durante 24 horas. Los resultados, a nivel puramente cualitativo, se muestran en la Tabla 4.6. De todas las condiciones estudiadas las únicas que dieron resultados positivos fueron aquellas en las que se utilizaba un pH muy alcalino, como en el caso del hidróxido de tetrametilamonio (HTMA). No obstante, dado su carácter fuertemente básico también se estudió, con fines comparativos, la variación de viscosidad de la suspensión utilizando NaOH. Las curvas de flujo de suspensiones preparadas con HTMA y con NaOH a valores de pH de 11,5 y 10,5 respectivamente y con una concentración de sólidos de 60 %p., se presentan en la Fig.4.10. Las bajas viscosidades obtenidas con adiciones de NaOH y HTMA, demuestran que solo en condiciones de pH alcalino se pueden obtener suspensiones dispersas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con alto contenido en sólidos (>60 %p.). El sodio, sin embargo, no es deseable durante la sinterización del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  por ser un fuerte formador de vidrio con la  $\text{SiO}_2$  a muy bajas temperaturas<sup>[102]</sup>. De esta forma, el HTMA ha sido seleccionado como el agente dispersante más adecuado para la preparación de suspensiones estables con alto contenido de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

**Tabla 4.6** Comportamiento de dispersión del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con distintos tipos de dispersantes.

Dispersante	Conc. (% p.)	Medio de Dispersión	pH	Máximo de Sólidos (% p.)	Viscosidad Estimada	Observaciones
DOLAPIX * PC - 33	1	H <sub>2</sub> O	8,4	33,2	Alta	Después de 3h de agitación
	2	H <sub>2</sub> O	9,4	33,5	Muy alta	
DARVAN - C #	1	H <sub>2</sub> O	7,5	48	Alta	—
	2	H <sub>2</sub> O	9	45	Muy alta	—
KV5080*	0,5	H <sub>2</sub> O	7,2	28,1	Alta	—
KV5088*	0,5	H <sub>2</sub> O	10	44,8	Alta	—
KV9021*	2	Etanol	—	50	Muy alta	12 horas en molino de bolas
KV9027*	2	Etanol	—	50	Muy alta	
HTMA <sup>‡</sup>	1	H <sub>2</sub> O	11-12,5	70	Muy baja	—
NaOH	—	H <sub>2</sub> O	11	70	Muy baja	—

\* Zschimmer-Schwarz, Germany ; # Vanderbilt, USA; ‡ Aldrich, UK.



**Fig. 4.10** Curvas de flujo de suspensiones de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  al 60%p. en sólidos, defloculadas con HTMA (◇) y NaOH (◆).

### 4.3.3 INFLUENCIA DEL pH Y DEL CONTENIDO EN SÓLIDOS EN LA ESTABILIDAD DE LA SUSPENSIÓN.

Una suspensión adecuada para el conformado por colaje debe satisfacer dos requisitos básicos: 1) presentar un alto contenido de sólidos (alta densidad) con una viscosidad suficientemente baja que le proporcione la fluidez necesaria para llenar todo el molde, y 2) permanecer estable durante el proceso de colaje.

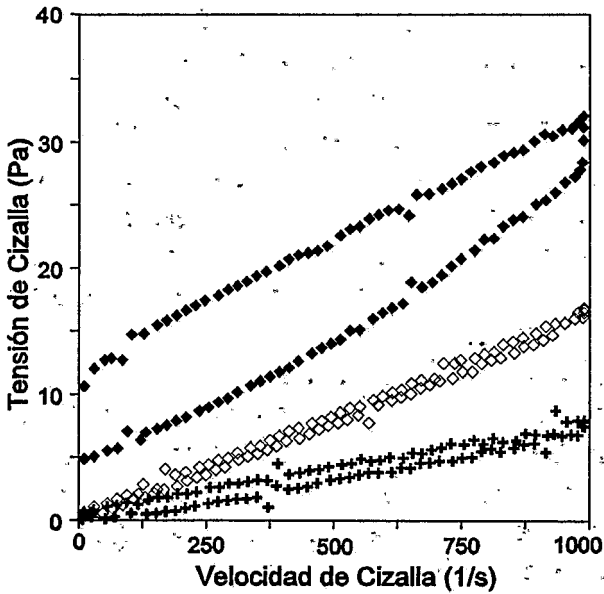
Por ello, es preciso el estudio reológico de suspensiones en función del contenido en sólidos, con vistas a alcanzar condiciones de alta densidad y estabilidad, lo que facilita el secado de la pieza colada.

En la Fig. 4.11 se muestra el comportamiento reológico de suspensiones de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  al 60%p. de sólidos preparadas con HTMA en un mezclador de alta cizalla a distintos valores de pH. A pH=11 la suspensión presenta una elevada plasticidad, con un punto de fluencia alto (~10 Pa). Esto

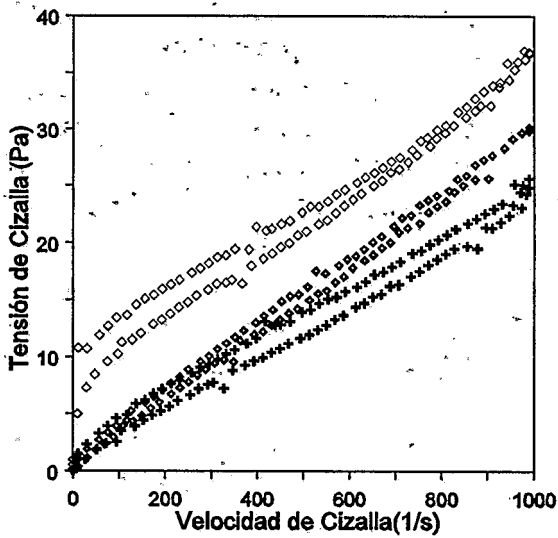
impide el uso de esta suspensión, ya que el vertido puede no ser homogéneo. Además, el comportamiento es fuertemente tixotrópico, con un ciclo de recuperación muy ancho, lo que supone una alta inestabilidad con el tiempo<sup>[199]</sup>. A valores de pH superiores (11,5 y 11,7) el punto de fluencia desaparece, y por tanto, la plasticidad. En estos casos, el mejor ajuste de la curva sigue el modelo de Newton, y los valores de viscosidad son suficientemente bajos como para garantizar el colado uniforme. En el caso de la suspensión a pH = 11,7 la viscosidad baja con respecto a la de pH = 11,5, pero aumenta la tixotropía.

En la Fig. 4.12, correspondiente a suspensiones preparadas en las mismas condiciones pero con contenidos en sólidos de 65% en peso de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , se confirma claramente que el menor valor de tensión de cizalla ocurre a un pH = 11,5. Por lo tanto, éste es el pH más adecuado para preparar suspensiones dispersas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . A valores de pH un poco inferiores, como es pH = 11,1, se observa que el comportamiento tixotrópico cíclico se desvía hacia un comportamiento de flujo plástico con punto de cizalla alto. A valores mayores (pH=12,4) la viscosidad vuelve a aumentar, posiblemente debido a la presencia de los iones contrarios que, en altas concentraciones, pasan a tener un efecto negativo en la estabilidad de la suspensión<sup>[200]</sup>.

En la Tabla 4.7 se resumen los parámetros reológicos de suspensiones al 60%p. y al 65%p. de sólidos preparadas con HTMA a distintos valores de pH. En ambos casos, un pH=11 es insuficiente para proporcionar la estabilidad requerida. A pH=11,5 se alcanzan las mejores propiedades reológicas (no hay punto de fluencia, la viscosidad es baja y prácticamente no hay ciclo tixotrópico).



**Fig. 4.11** Curvas de flujo de suspensiones de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  al 60 %p. de sólidos a  $\text{pH}=11$  (◆), 11,5 (◇) y 11,7 (+).

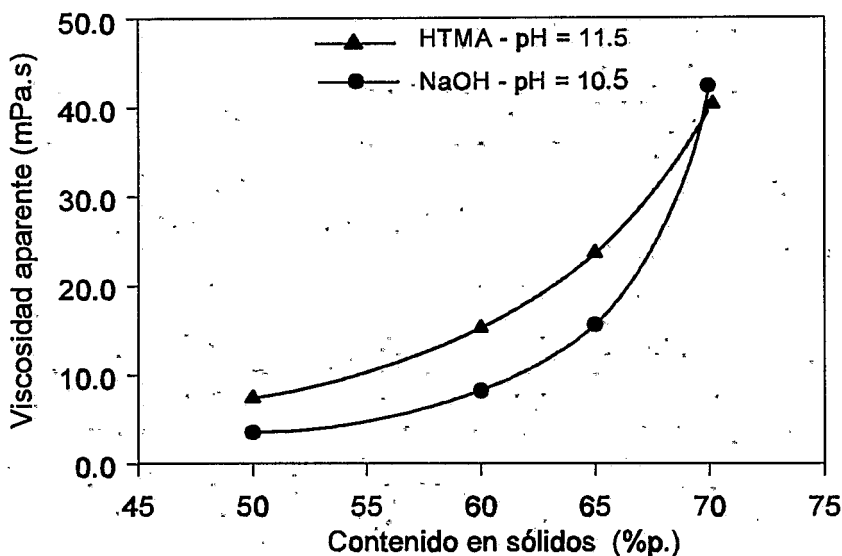


**Fig. 4.12** Curvas de flujo de suspensiones de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (contenido en sólidos 65% p.), a  $\text{pH}=11,1$  (◇); 11,5 (+) y 12,4 (◆).

**Tabla 4.7** Parámetros reológicos de suspensiones de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con 60 y 65%p de sólidos defloculadas con HTMA.

Reología de las Suspensiones de Nitruro de Silicio					
Contenido en sólidos (%p.)	pH	$\tau$ a $10\text{s}^{-1}$ (Pa)	$\eta$ a $100\text{s}^{-1}$ (mPa.s)	$\eta$ a $500\text{s}^{-1}$ (mPa.s)	$\Delta\tau$ a $500\text{s}^{-1}$ (Pa)
60	11,0	4,9	74,8	28,4	8,6
	11,5	0,6	21,4	16,7	0,5
	11,7	0,6	15,0	8,6	1,2
65	11,0	10,8	145	45,7	1,6
	11,5	1,5	4,9	28,2	2,3
	12,4	1,0	42,4	31,8	1,2

De esta forma, y fijado el pH óptimo a un valor de 11,5, se ha procedido a la determinación de las curvas de flujo de suspensiones de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  preparadas a este pH con HTMA en función del contenido en sólidos. En la Fig. 4.13 se muestra la viscosidad aparente (tomada a  $500\text{s}^{-1}$ ) en función del contenido en sólidos, que, como cabía esperar, sigue un aumento en forma exponencial. En la misma figura, y a fines comparativos, se muestran los valores correspondientes a suspensiones defloculadas con NaOH a pH=10,5, valor óptimo de pH encontrado para la defloculación con esta base. Las viscosidades son, en general, más bajas que las obtenidas con HTMA, lo que favorecería la selección de NaOH como dispersante. Sin embargo, el sodio, como se ha comentado anteriormente, es un fuerte formador de vidrio con la sílice durante la sinterización a muy bajas temperaturas, siendo por lo tanto una impureza extremadamente indeseable en el  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

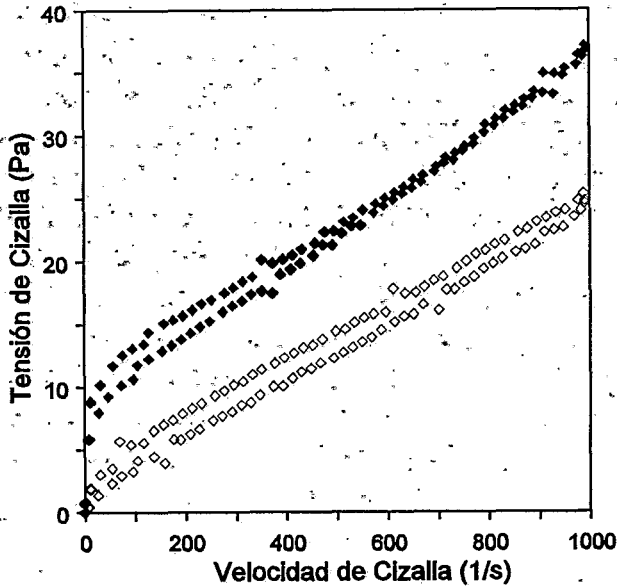


**Fig.4.13** Viscosidad aparente en función del contenido en sólidos (velocidad de cizalla  $500 \text{ s}^{-1}$ ).

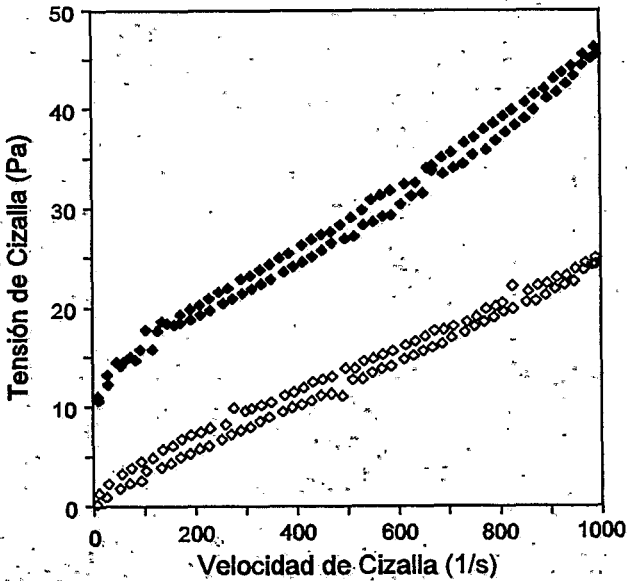
#### 4.3.4 EFECTO DE LOS ADITIVOS DE SINTERIZACIÓN EN EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DEL $\text{Si}_3\text{N}_4$

Fijadas las condiciones de preparación de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  para el posterior conformado (contenido en sólidos, concentración y tipo de dispersante) se estudió el efecto de los aditivos de sinterización,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , en el comportamiento reológico de suspensiones de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con un contenido total en sólidos del 65 % p., preparadas de acuerdo con el procedimiento A (mezclador de alta cizalla).

La Fig. 4.14 presenta el comportamiento de la velocidad de cizalla en función de la tensión de cizalla para el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con 6% p. de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , a pH = 11,3 y pH = 11,5. Una vez más la condición de pH = 11,5 resulta en menores valores de viscosidad y mejor comportamiento reológico. Resultados similares se obtienen para mezclas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con 6 % p. de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fig. 4.15).

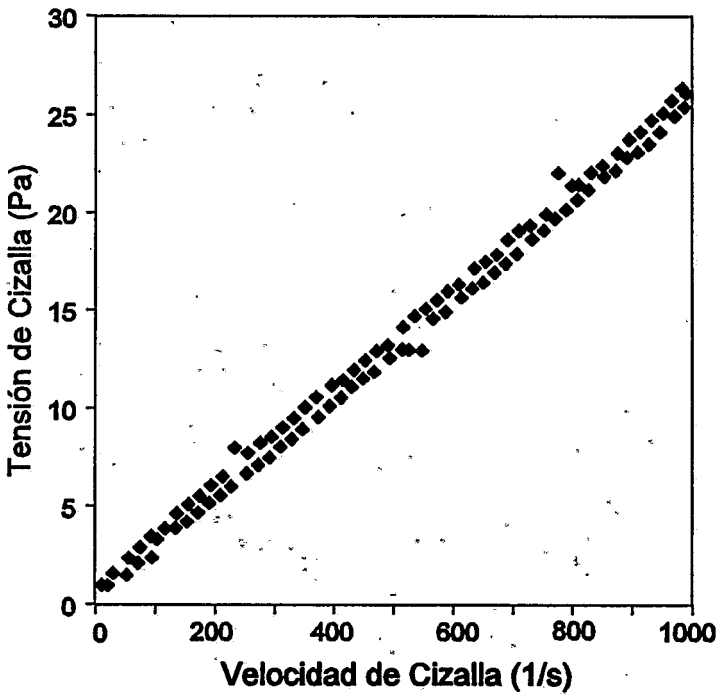


**Fig. 4.14** Curvas de flujo del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con 6% p. de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , a  $\text{pH} = 11,3$  ( $\blacklozenge$ ) y  $\text{pH} = 11,5$  ( $\diamond$ ). (Contenido total de sólidos: 65 %p.).



**Fig. 4.15** Curvas de flujo del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con 6% p. de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a  $\text{pH} = 11,0$  ( $\blacklozenge$ ) y  $\text{pH} = 11,6$  ( $\diamond$ ). (Contenido total de sólidos: 65 %p.).

Al introducir aditivos de sinterización, el componente mayoritario sigue siendo el  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , que es el que determina las características reológicas. De esta forma, los aditivos no modifican significativamente la reología, la cual está principalmente influenciada por el pH del sistema. El comportamiento reológico correspondiente a la mezcla a  $\text{pH}=11,5$  con ambos aditivos,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (6 %p.) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (6 %p.), se presenta en la Fig. 4.16, donde se observa que la dependencia del tiempo prácticamente desaparece y se obtienen valores muy bajos de viscosidad ( $< 27 \text{ mPas}$ , a  $500 \text{ s}^{-1}$ ). Solo se muestran los resultados correspondientes a la composición con mayor concentración de aditivos, en donde cabría esperar mayores diferencias. Es obvio que en la composición con 3 %p. de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 3%p. de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , tampoco se observan diferencias significativas con respecto a la suspensión de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sin aditivos.



**Fig. 4.16** Comportamiento reológico de la mezcla  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3$  (6% p.) +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (6% p.). Contenido total de sólidos: 65 %p..

Los óxidos añadidos no modifican en ningún caso la reología del sistema, controlada por el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  siempre y cuando el pH esté suficientemente alejado del punto isoeléctrico de todos los componentes del sistema.

En todos los casos se consideran suspensiones con contenidos en sólidos del 65 % en peso. Sin embargo, al introducir los aditivos, que poseen densidades superiores a las del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , al mantener la misma concentración en peso, el volumen de partículas en la suspensión cambia de 36,8% para el nitruro puro a 36,3% en la composición SN3A3Y y a 35,8% en la SN6A6Y. Aunque las diferencias son pequeñas, pueden explicar las pequeñas variaciones que se observan en el comportamiento reológico.

#### **4.3.5 PREPARACIÓN DE LAS SUSPENSIONES - EFECTO DE LA TÉCNICA DE MEZCLADO**

La etapa de mezclado constituye uno de los puntos críticos para los procesos de conformado a partir de suspensiones y también uno de los más difíciles de evaluar, dado que las heterogeneidades remanentes o introducidas durante esta etapa pueden ser observadas solamente después de la sinterización.

El mezclado, empleado para facilitar la homogeneización de la masa cerámica, favorece dos fenómenos importantes, que son: la integración físico-química entre los componentes del sistema, o sea, la estabilización de la suspensión, y la desaglomeración de los aglomerados débiles<sup>[33]</sup>.

De esta forma, la reología de la suspensión cerámica, además de verse influenciada por la concentración y características del polvo (tamaño de partícula, pureza, etc.), y por las características de las suspensiones (pH, composición, etc.) también va a depender de cómo se ha realizado la mezcla. La eficiencia del mezclado está directamente relacionada con la energía empleada para el proceso, que depende a su vez del tipo de equipo utilizado. Así, estos fenómenos que ocurren simultáneamente durante la etapa de mezclado, también van a estar estrechamente relacionados con el tipo de equipo utilizado para llevarlo a cabo.

De esta forma, se ha estudiado la influencia de distintos procesos de mezclado para las tres composiciones SN, SN3A3Y y SN6A6Y, utilizándose los tres tipos de procedimientos A, B y C descritos en el apartado (3.3.1).

Como ya se ha discutido, el proceso A utiliza un mezclador de alta cizalla, que es muy eficiente para romper los aglomerados de partículas, pero debido a la fuerte turbulencia causada por el sistema, resulta en un calentamiento de la suspensión que limita su tiempo de uso a unos pocos minutos.

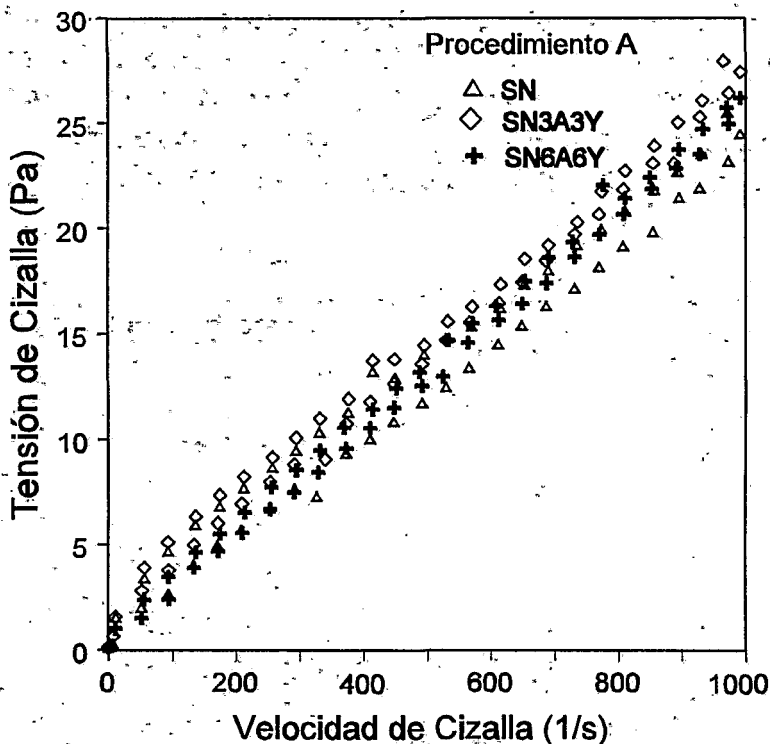
El proceso B utiliza una adaptación del molino de bolas y está constituido por bolas de plástico introducidas en un bote de plástico, que facilitan el mezclado pero no poseen la energía suficiente para producir la molienda de los componentes de la suspensión.

El proceso de mezclado C, consiste en el uso del molino centrífugo, que es análogo a un molino de bolas pero que gira verticalmente a una gran velocidad, la cual confiere una fuerte energía cinética a las bolas, permitiendo una competición de esfuerzos de impacto y cizalla entre los componentes del molino y el polvo de manera que, además de un mezclado eficiente también puede producir molienda del polvo.

Es interesante observar que suspensiones de composiciones distintas, preparadas a un pH similar ( $11,4 \pm 0,1$ ), con un contenido de sólidos de 65 %p. y mezcladas según el procedimiento A, presentan valores de viscosidades similares (Fig. 4.17). En la Tabla 4.8, se comparan los valores de viscosidad (a  $500 \text{ s}^{-1}$ ) y la dependencia del tiempo ( $\Delta\tau$  y  $\Delta\eta$  entre el tramo de subida y el de bajada en la curva de fluencia) para las tres composiciones. También se muestra la variación de volumen de sólidos en cada caso. La viscosidad es prácticamente la misma, si bien la tixotropía disminuye a medida que aumenta la concentración de aditivos.

**Tabla 4.8** Viscosidad y tixotropía a  $500 \text{ s}^{-1}$  para las distintas composiciones preparadas por el método A.

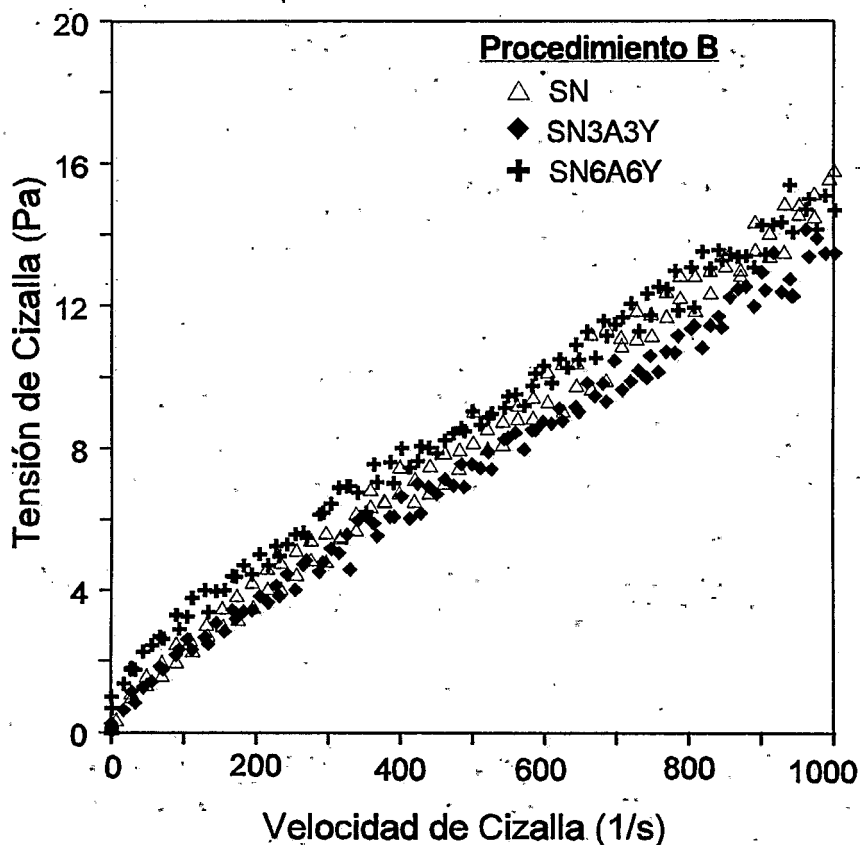
Composición	Contenido en sólidos (% vol.)	$\eta$ (mPa.s)	$\Delta\tau$ (Pa)	$\Delta\eta$ (mPa.s)
SN	36,8	27,6	2,5	3,9
SN3A3Y	36,3	28,0	1,5	3,7
SN6A6Y	35,8	27,0	0,2	1,7



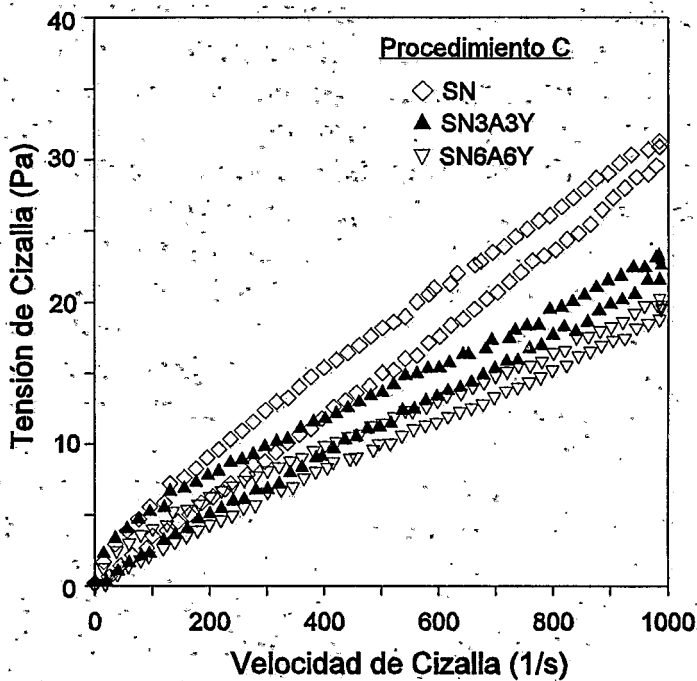
**Fig.4.17** Suspensiones de distintas composiciones, preparadas a  $\text{pH} = 11,5 \pm 0,1$ , con un contenido en sólidos de 65%p. y mezcladas de acuerdo con el procedimiento A.

Las Figs. 4.18 y 19, muestran las curvas de flujo, para las mismas composiciones y contenido en peso de sólidos, de suspensiones preparadas de acuerdo con los procedimientos B y C, respectivamente. El procedimiento B, de forma análoga al procedimiento A, proporciona solo el mezclado y homogeneización de la suspensión, teniendo por lo tanto el mismo tipo de influencia sobre la misma. El comportamiento presentado por las curvas de la Fig. 4.18 es similar al caso anterior (procedimiento A) y muestran que para un mismo proceso de mezclado las variaciones de composiciones dentro de los intervalos estudiados presentan comportamientos reológicos muy parecidos. Sin embargo, para las suspensiones preparadas por el método B se aprecia

una disminución de viscosidad significativa para las tres composiciones. Las propiedades reológicas (a una velocidad de cizalla de  $500 \text{ s}^{-1}$ ) se reflejan en la Tabla 4.9. En este caso se observa una viscosidad mínima en la composición SN3A3Y, en la que también disminuye los efectos de tixotropia. Esta variación, puede ser debida a oscilaciones en el pH final de medida.



**Fig.4.18** Suspensiones de distintas composiciones, preparadas a un  $\text{pH} = 11,3 \pm 0,1$ , con un contenido en sólidos de 65 % p. y mezcladas de acuerdo al procedimiento B.



**Fig. 4.19** Suspensiones de distintas composiciones, preparadas a un  $\text{pH} = 11,3 \pm 0,2$ , con un contenido en sólidos de 65 % p. y mezcladas de acuerdo al procedimiento C.

**Tabla 4.9** Viscosidad y tixotropía a  $500 \text{ s}^{-1}$  para las distintas composiciones preparadas por el método B.

Composición	$\eta$ (mPa.s)	$\Delta\tau$ (Pa)	$\Delta\eta$ (mPa.s)
SN	16,9	0,65	0,6
SN3A3Y	14,9	0,14	0,3
SN6A6Y	18,1	0,24	1,1

El procedimiento C (Fig. 4.19), además del mezclado, y aunque sea por un corto espacio de tiempo (35 minutos), puede actuar moliendo las partículas, sobre todo las de mayor tamaño, como son las de  $Y_2O_3$  ( $d_{50} = 3,5\mu m$ ). Este efecto puede contribuir a que ocurran los comportamientos reológicos presentados en función del contenido de óxidos en las suspensiones preparadas según este proceso, en los que se observa un apreciable aumento del ciclo tixotrópico. En este caso, es importante señalar que la composición de  $Si_3N_4$  puro sufre un gran aumento de viscosidad, en comparación con la obtenida para los otros métodos de mezclado. Esto puede ser debido al proceso en si, ya que durante el mezclado se origina una gran cantidad de burbujas que quedan ocluidas en el seno de la suspensión, produciéndose un aumento de la viscosidad. Sin embargo, al introducir los aditivos, este efecto va disminuyendo de forma que los parámetros reológicos se aproximan a los obtenidos por los otros procedimientos de mezclado. Es decir, los aditivos reducen significativamente los efectos negativos del mezclado.

Como en el caso de las suspensiones preparadas por los métodos A y B, los parámetros reológicos determinados a  $500 s^{-1}$  para las tres composiciones preparadas por el método C se recogen en la Tabla 4.10, en la que se observa la progresiva disminución de viscosidad y tixotropía al aumentar la concentración de aditivos.

**Tabla 4.10** Viscosidad y tixotropía a  $500 s^{-1}$  para las distintas composiciones preparadas por el método C.

Composición	$\eta$ (mPa.s)	$\Delta\tau$ (Pa)	$\Delta\eta$ (mPa.s)
SN	26,3	3,2	56,3
SN3A3Y	27,2	2,45	4,7
SN6A6Y	22,9	2,4	2,6

La observación de las curvas reseñadas revela que cuando se usa una de las técnicas de mezclado descritas no hay variaciones importantes en el comportamiento reológico en función de la composición, excepto en el caso de la técnica C. Cuando se comparan las curvas obtenidas para una composición a través de las distintas técnicas de mezclado se aprecian diferencias significativas. Así, en la Fig. 4.20 se comparan las curvas de flujo de suspensiones de composición SN3A3Y al 65% en p. de sólidos,  $\text{pH} = 11,5 \pm 0,1$  y mezcladas por los procedimientos A, B y C. Las curvas resultantes para cada ruta de mezclado partiendo de una misma composición presentan marcadas diferencias. El método A, que se basa en una fuerte agitación mecánica y un tiempo muy corto de mezclado, favorece la formación de burbujas, que son muy difíciles de eliminar durante el colaje. En consecuencia, la viscosidad según este procedimiento, será mayor que la obtenida por el método B. Los altos valores de viscosidad encontrados para las suspensiones preparadas según el procedimiento C, se pueden atribuir también a la creación de burbujas, que quedan ocluidas en la suspensión, y al menor tiempo de estabilización.

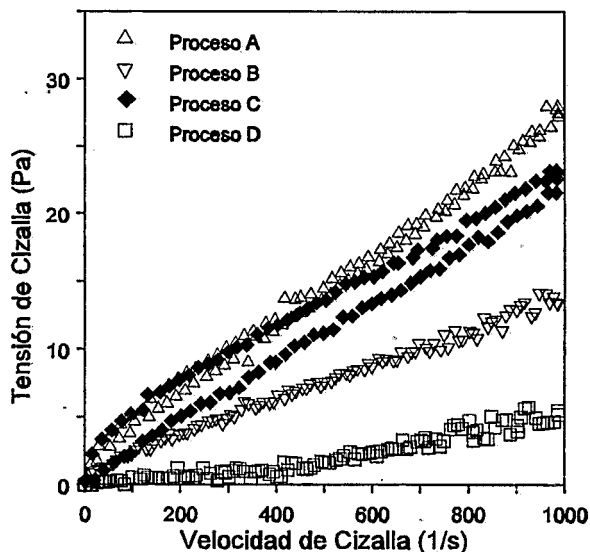
En la misma figura, 4.20, se muestra la viscosidad de la suspensión medida tras molienda en molino de atrición (procedimiento D) cuyo valores de viscosidad son todavía más bajos. La molienda por atrición es una técnica de molienda enérgica y no de mezclado como las anteriores, por lo que tienen un efecto drástico en la rotura de partículas creando nuevas superficies que, en medio acuoso, no siempre son recomendables porque pueden favorecer la oxidación del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>[172]</sup>. Además, aunque la viscosidad disminuye apreciablemente, el comportamiento reológico pasa a ser dilatante, lo que origina serios problemas durante el conformado por colaje bajo presión<sup>[201]</sup>.

La Fig. 4.21 muestra la variación de la distribución de tamaño de partícula para las suspensiones de composición SN preparadas de acuerdo con los procedimientos B y D. Como se aprecia en esta figura, el tamaño medio baja hasta  $0,8\mu\text{m}$  cuando se usa el mezclado B durante 24 horas. Este tamaño medio es el mismo que tiene el polvo de partida de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , por lo que con la técnica B solo se han roto los aglomerados previamente formados. Con el molino de atrición se observa una progresiva disminución de tamaño medio con el tiempo de molienda así como una distribución de tamaño más estrecha, lo que evidencia la rotura de partículas y, por lo tanto, la molienda. Esto se confirma comparando las curvas obtenidas tras 24 horas de mezclado con la

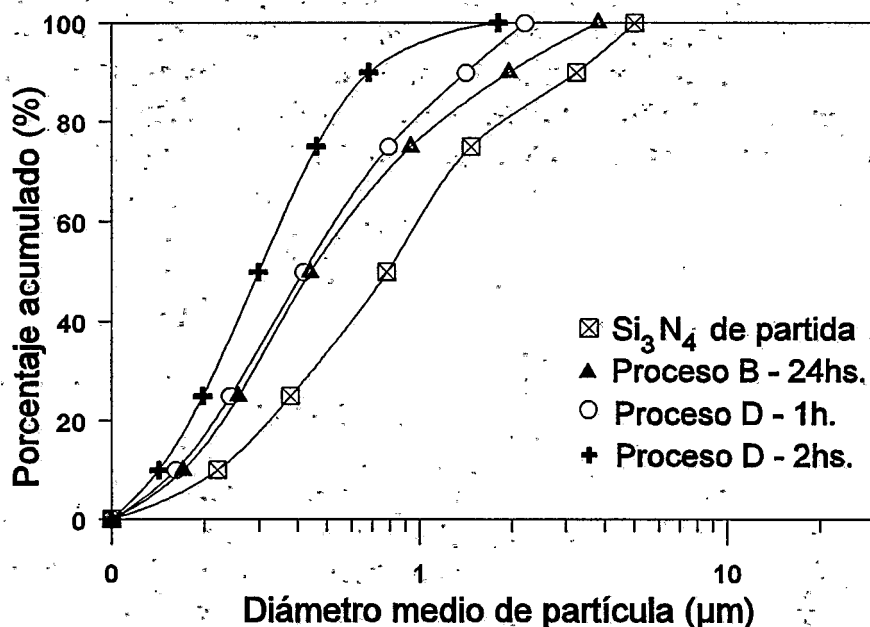
técnica B y 1 hora con la D. En estos casos se obtiene el mismo valor de  $d_{50}$  pero la distribución es más estrecha en el segundo caso.

El procedimiento B, dadas las características del medio de mezcla (bolas de plástico) y del tiempo suficiente para conseguir la estabilización de la suspensión (24 horas), se ha mostrado muy eficiente, rompiendo los aglomerados débiles, sin ocasionar variaciones significativas en el tamaño medio de las partículas en suspensión y presentando valores bajos de viscosidad. Sin embargo, el uso de un tiempo adecuado de mezclado es un factor clave para alcanzar suspensiones estables. Aunque se puedan obtener buenos valores de viscosidad utilizando tiempos cortos, se observó que los valores de viscosidad de las suspensiones homogeneizadas aumentan muy rápidamente cuando el tiempo de estabilización empleado no es suficiente. En consecuencia, el tiempo de mezclado también va a influir en el proceso de colaje, comprometiendo la homogeneidad final de la pieza.

De todo lo anterior se puede concluir que el método de mezclado más adecuado para el sistema estudiado es el método B, en el que hay un mezclado suave pero durante un tiempo suficientemente largo como para poder llegar a una situación de equilibrio y una mayor estabilidad.



**Fig. 4.20** Curvas de flujo obtenidas a partir de suspensiones de composición SN3A3Y, con contenidos en sólidos de 65%p., mezcladas según los procedimientos A, B, C y D.

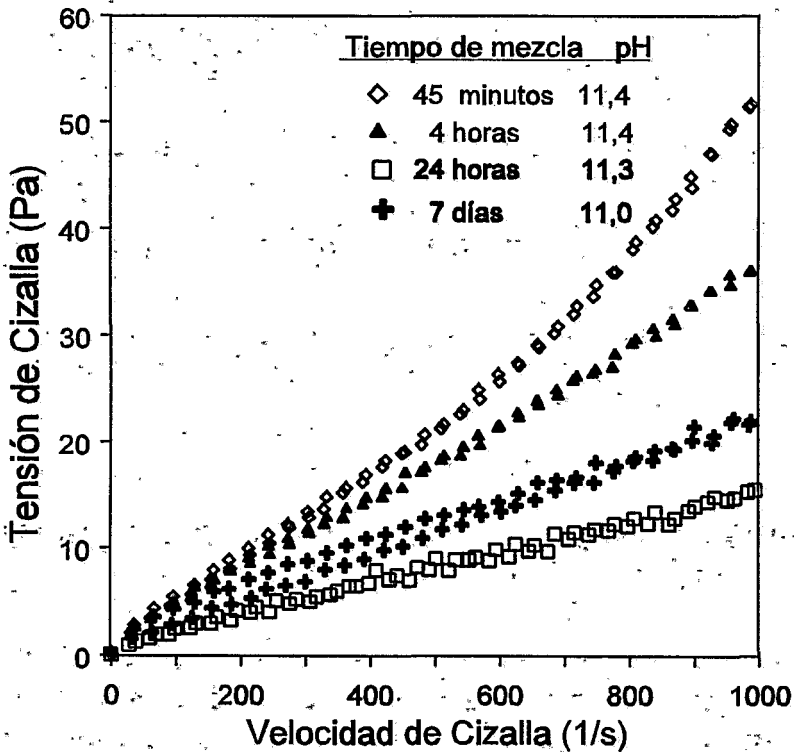


*Fig. 4.21 Variación del tamaño de partícula de las suspensiones preparadas de acuerdo con los procedimientos B y D, comparándolos con el tamaño de partícula del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de partida.*

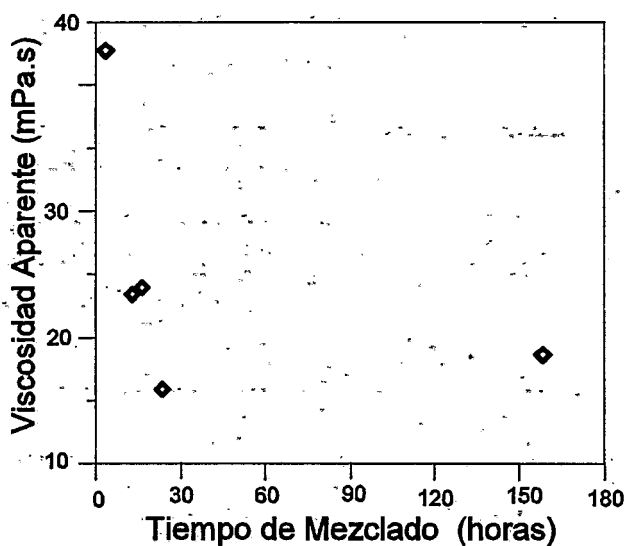
#### 4.3.6 INFLUENCIA DEL TIEMPO DE MEZCLADO EN LA ESTABILIDAD DE LAS SUSPENSIONES

Como ya se ha visto, la ruta A, que utiliza un mezclador de alta cizalla, tiene un tiempo de mezclado reducido, de solo unos pocos minutos. En este período tan corto de tiempo no es posible llegar a una situación de equilibrio que asegure la estabilidad de la suspensión. Se observó que después de la mezcla por este procedimiento, el pH de la suspensión presentaba la tendencia a disminuir en un corto espacio de tiempo, resultando en un aumento de la viscosidad, lo que exigía el reajuste del pH. La influencia del tiempo de mezclado en la reología del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se ha estudiado utilizando el proceso de preparación B. La Fig. 4.22 presenta las curvas de flujo de suspensiones de composición SN, preparadas en molino de bolas a distintos

tiempos. A medida que aumenta el tiempo de homogeneización la viscosidad aparente baja hasta llegar a un mínimo tras 24 horas. Tiempos más prolongados producen una progresiva disminución del pH de manera tal que la viscosidad aumenta nuevamente, así como el ciclo tixotrópico. La Fig. 4.23 muestra la variación de viscosidad aparente (a  $500 \text{ s}^{-1}$ ) en función del tiempo de mezclado.



**Fig. 4.22** Curvas de flujo de suspensiones de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , preparadas con diferentes tiempos de homogeneización, para un contenido en sólidos del 65% p.,  $\text{pH} = 11,4 \pm 0,3$ .



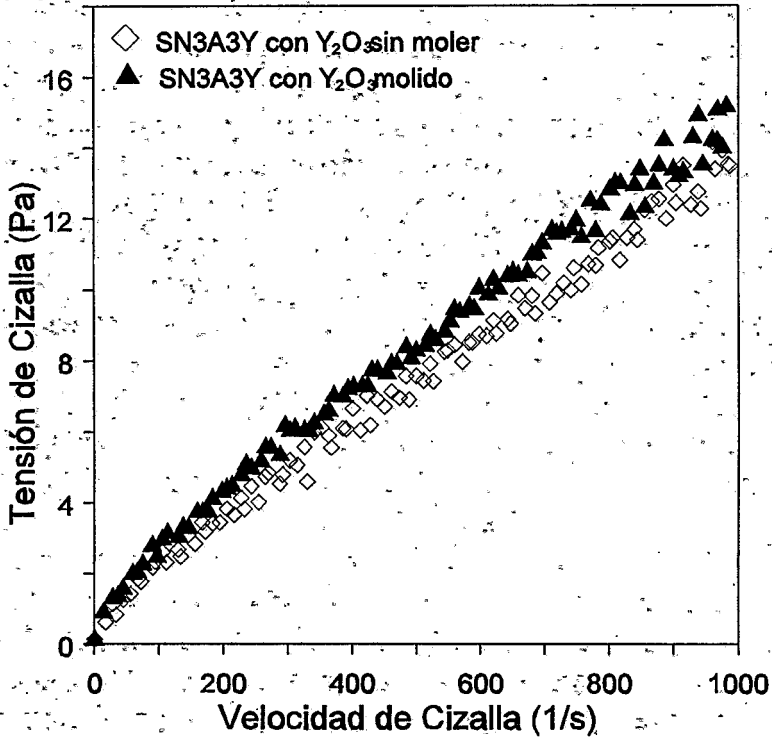
**Fig. 4.23** Variación de viscosidad aparente en función del tiempo de mezclado (a  $500s^{-1}$ )

Resumiendo todo lo anterior, se ha estudiado sistemáticamente el efecto de distintos parámetros en la reología de suspensiones de  $Si_3N_4$  para procesos de colaje. Las condiciones de preparación se han fijado teniendo en cuenta la influencia de los aditivos de sinterización, el tipo y concentración de defloculante (pH), el contenido en sólidos, el tipo de técnica de mezclado empleada en la preparación de la suspensión y el tiempo de mezclado. Los valores optimizados de estos parámetros se reflejan en la Tabla 4.11.

Una vez fijados estos parámetros, se ha determinado la curva de flujo de la composición SN3A3Y utilizando el polvo de ytria previamente molido por atrición como se muestra en la Fig. 4. 24, en donde, a fines comparativos, se representa también la curva obtenida con la ytria de partida sin moler. A la vista de las curvas se observa que la molienda del  $Y_2O_3$  produce un ligero aumento en la viscosidad de la suspensión, probablemente relacionado con el aumento de superficie específica de las partículas de  $Y_2O_3$  con la molienda, y a la menor tendencia a la sedimentación al reducir el tamaño de partícula.

**Tabla 4.11** Condiciones optimizadas para la preparación de suspensiones basadas en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

PARÁMETRO		VALOR OPTIMIZADO
Aditivos		3%p. $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 3%p. $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; 6%p. $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 6%p. $\text{Y}_2\text{O}_3$
Dispersante	Tipo	HTMA
	Concentración	pH = 11,5
Contenido en sólidos	Masa	65 % en peso.
	Volumen	SN = 36,8 %. SN3A3Y = 36,3 %. SN6A6Y = 35,8 %.
Técnica de mezclado		Molino de bolas (de plástico)
Tiempo de mezclado		24 horas
Comportamiento reológico		Newtoniano
Viscosidad		< 25 mPa.s
Punto de fluencia		No
Tixotropía (a $500 \text{ s}^{-1}$ )		< 1Pa



*Fig. 4.24* Curvas de flujo para la composición SN3A3Y, utilizando  $Y_2O_3$  con distintos tamaños de partícula.

## 4.4 CONFORMADO POR TÉCNICAS DE FILTRACIÓN COLOIDAL

### 4.4.1 COLAJE EN ESCAYOLA

#### 4.4.1.1 Cinética del proceso de colaje

Los resultados de los estudios cinéticos de colaje en escayola realizados con las composiciones SN, SN3A3Y, SN6A6Y y contenido en sólidos de 65 %p. preparadas según el procedimiento B, se muestran en la Fig. 4.25. El nitrato de silicio puro presenta un comportamiento algo distinto al del  $Si_3N_4$  con los aditivos. Considerando que los óxidos en la composición de

la masa cerámica constituyen hasta 12% en peso de polvo en suspensión, la presencia de éstos puede estar interfiriendo en la cinética de formación de pared del proceso de colaje en escayola. La curva correspondiente a la composición SN está por encima de las otras porque, en este caso, el pH ha bajado hasta un valor de 11, lo que supone un aumento de viscosidad y una menor estabilidad. En el caso de las suspensiones SN3A3Y y SN6A6Y el pH tras 24 h. de molienda es inferior a 11, lo que exige la adición de más defloculante hasta reajustar el pH. Como se ha visto en el apartado de reología, la mayor dificultad consiste en asegurar un pH constante, lo que exige un control en cada etapa del proceso.

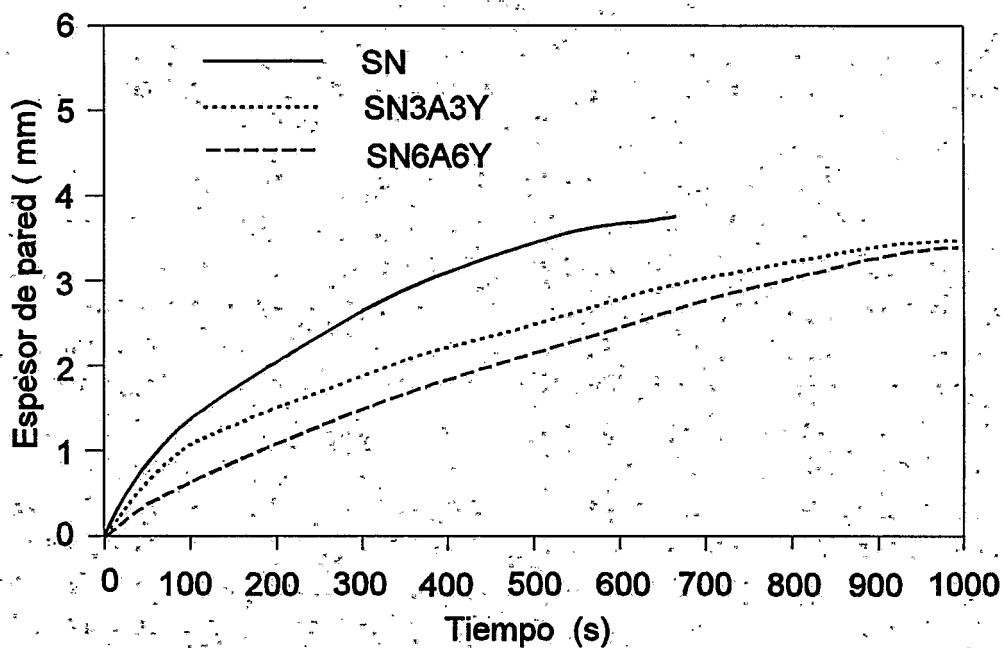
Las curvas de cinética de colaje obtenidas utilizando el procedimiento C para las mismas composiciones, se muestran en la Fig. 4.26. En ambos procesos de preparación, B y C, se observa que la cinética de formación de pared para la composición SN es prácticamente la misma. Las composiciones SN3A3Y y SN6A6Y, presentan una velocidad de crecimiento de pared muy similares entre sí, aproximándose al comportamiento de la curva obtenida para la composición SN en el proceso C, como se ve en la Fig. 4.26. Este hecho puede ser atribuido a dos factores: la introducción de burbujas durante el proceso de mezclado y a la mayor energía impartida durante el mismo.

Comparando ambas figuras (4.25 y 4.26), se observa claramente una mayor velocidad de colaje en las suspensiones preparadas con la técnica C. Esto significa una menor estabilidad, lo que confirma los resultados reológicos expuestos previamente. Estas diferencias hay que atribuir las, una vez más, al corto tiempo de mezclado en el proceso C, insuficiente para llegar a una situación de equilibrio. Experimentalmente, se observa que en el caso de las suspensiones preparadas por el método B, el pH resultante tras 24 horas de mezclado es inferior a 11 en las 3 composiciones, lo que exige la adición de más HTMA para reajustar el pH. En las suspensiones preparadas por el método C el tiempo de mezclado es tan bajo que no se produce un descenso significativo de pH, lo que supone una menor adsorción de dispersante que en el caso anterior. Los valores finales de pH, es decir, aquellos en los que se ha determinado la cinética de colaje, se muestran en la Tabla 4.12. Como se puede apreciar en dicha tabla, las curvas correspondientes a la técnica de mezclado C se han obtenido con suspensiones que presentan valores de pH más elevado, lo que supondrá mayor estabilidad. Pese a esto, la cinética de las curvas obtenidas por el proceso B es menor, lo que demuestra la mayor

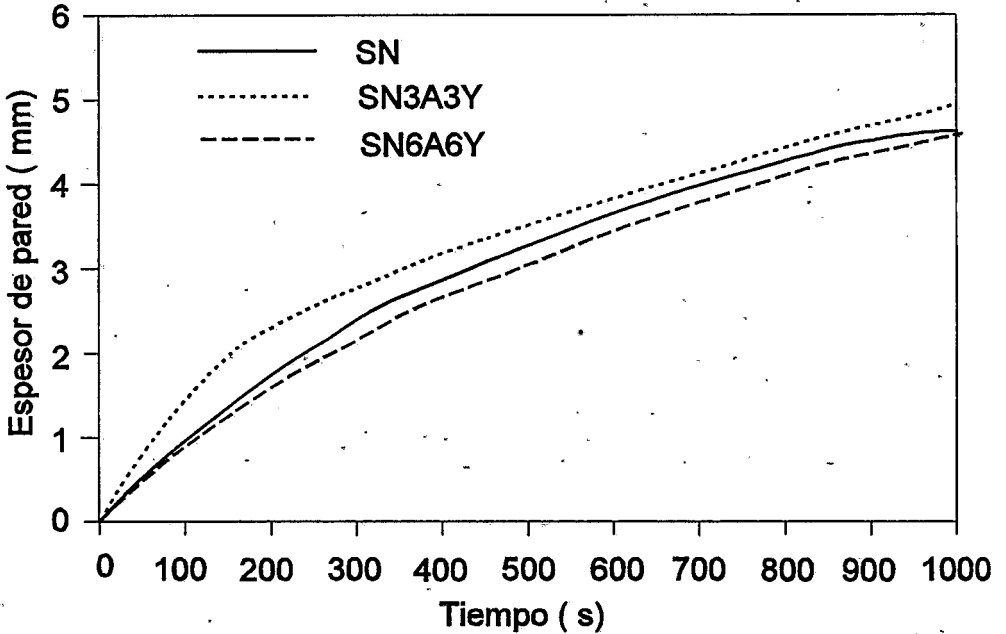
eficacia de esta técnica de mezclado.

**Tabla 4.12** Valores finales de pH después del mezclado de las suspensiones coladas.

Composición	Método de mezclado	
	B	C
SN	11	11,4
SN3A3Y	11,2	11,2
SN6A6Y	11,1	11,4



**Fig. 4.25** Cinética de formación de pared para el proceso de colaje en escayola de suspensiones preparadas según el procedimiento B (contenido de sólidos, 65%p.).



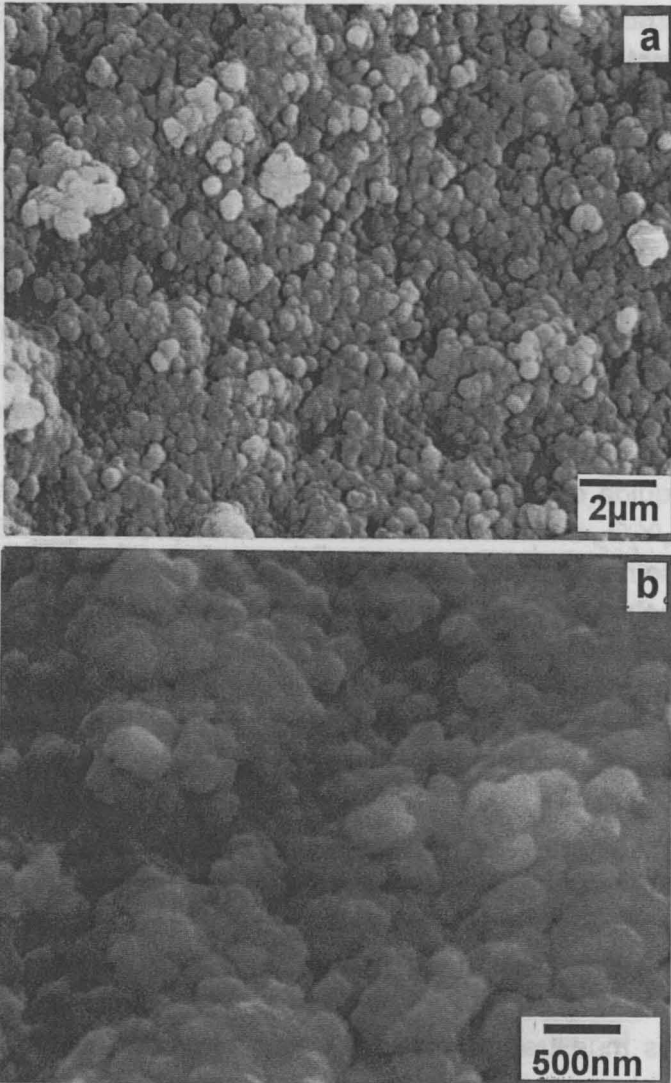
*Fig. 4.26 Cinética de formación de pared para el proceso de colaje en escayola suspensiones preparadas según el procedimiento C (contenido de sólidos, 65%p.).*

#### **4.4.1.2 Caracterización de los materiales conformados por colaje**

La Tabla 4.13 muestra los resultados de densidad en verde medidos en muestras coladas en molde de escayola, preparadas a partir de las rutas A, B y C. Se observa que para un mismo proceso de mezclado, los valores de densidad relativa no varían mucho con la variación de las composiciones. Sin embargo, comparándose los procesos, se observa que las muestras preparadas con el proceso B presentan mayores valores de densidad en verde. Es evidente que este hecho podrá reflejarse en el material después de sinterizado. Los valores de densidad confirman los resultados obtenidos previamente, lo que demuestra la relación directa entre los distintos parámetros de proceso: una menor viscosidad supone una velocidad de formación de pared más lenta, lo cual produce un compacto de mayor densidad.

El grado de homogeneidad de las muestras coladas se ha estudiado mediante la observación de superficies de fractura de piezas en verde por

MEB. La Fig. 4.27 muestra la microestructura de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  colado preparado con las técnicas de mezclado A y B. En las muestras coladas con la técnica A se observa la presencia de aglomerados aislados a lo largo de la pieza (Fig. 4.27a). En la técnica B la homogeneidad es mayor y no se observan dichos aglomerados (Fig. 4.27b).



**Fig. 4.27** Superficies de fractura del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en verde colado a partir de suspensiones preparadas por las técnicas A (a) y B (b).

Para determinar la eficacia del mezclado y la homogeneidad del compacto resultante se ha realizado un análisis microestructural de compactos obtenidos por colaje en las distintas condiciones de mezclado descritas y sinterizados a 1750°C/1h.. Con ello se pretende verificar la influencia del procesamiento en las características del compacto resultante.

La Fig. 4. 28 muestra las microestructuras obtenidas por microscopía óptica a partir de muestras de distintas composiciones coladas y sinterizadas a 1750°C/1 hora preparadas según el procedimiento A. En todas las composiciones, se nota claramente la presencia de grandes poros circulares debidos a las burbujas de aire originadas como consecuencia de la fuerte agitación mecánica. Esto confirma que el uso del mezclador de alta cizalla en las condiciones estudiadas resulta en la introducción de una gran cantidad de defectos en la pieza conformada. Sin embargo, comparando las muestras que solo tienen  $Al_2O_3$  como aditivo (Fig. 4.28a) con las que solo tienen  $Y_2O_3$  (Fig. 4.28b), se observa que estas últimas presentan una microestructura más heterogénea y un tamaño de poros mucho mayor. Dado que la preparación se ha realizado en las mismas condiciones, las diferencias encontradas en las microestructuras hay que atribuir las a dos aspectos: el primero es que a la temperatura de sinterización la alúmina presente contribuye a la formación de una fase líquida con viscosidad menor que la fase líquida formada en el sistema  $Si_3N_4/Y_2O_3$ , en las mismas condiciones de proceso<sup>[116]</sup>. El segundo es que el tamaño medio de poros observado en las muestras que contienen solo  $Y_2O_3$  es mucho mayor que en las muestras con  $Al_2O_3$ , lo que se puede atribuir al gran tamaño del  $Y_2O_3$  inicialmente utilizado.

Las micrografías obtenidas por microscopía óptica a partir de las superficies pulidas para las muestras preparadas según los procedimientos B y C , sinterizadas a 1750°C/1 hora se observan en las Figs. 4.29 y 4.30, respectivamente.

Comparándose las microestructuras de las Figs. 4.28 y 4.29, se observa una gran diferencia en la distribución de tamaño de poros, pues las muestras preparadas por el proceso B presentan una estructura mucho más homogénea y con poros muy pequeños para todas las composiciones sinterizadas.

En las muestras preparadas según el procedimiento C (Fig. 4.30), también se observa ocasionalmente la presencia de poros de grandes dimensiones (25  $\mu m$ ) resultantes de burbujas formadas en las suspensiones

durante el intenso movimiento a que están sometidas en el molino centrífugo.

Tanto las densidades en verde como las microestructuras de los materiales sinterizados confirman los resultados obtenidos en el estudio del comportamiento reológico. Todos los parámetros estudiados reflejan la importancia de la etapa de mezclado, que alcanza su máxima eficacia en el proceso B. Las menores densidades obtenidas en los otros casos tienen una relación directa con la alta porosidad remanente originada durante el mezclado por impacto. Esto aumenta la inestabilidad de la suspensión, como se observa en la cinética de colaje y, en consecuencia, en las propiedades del compacto.

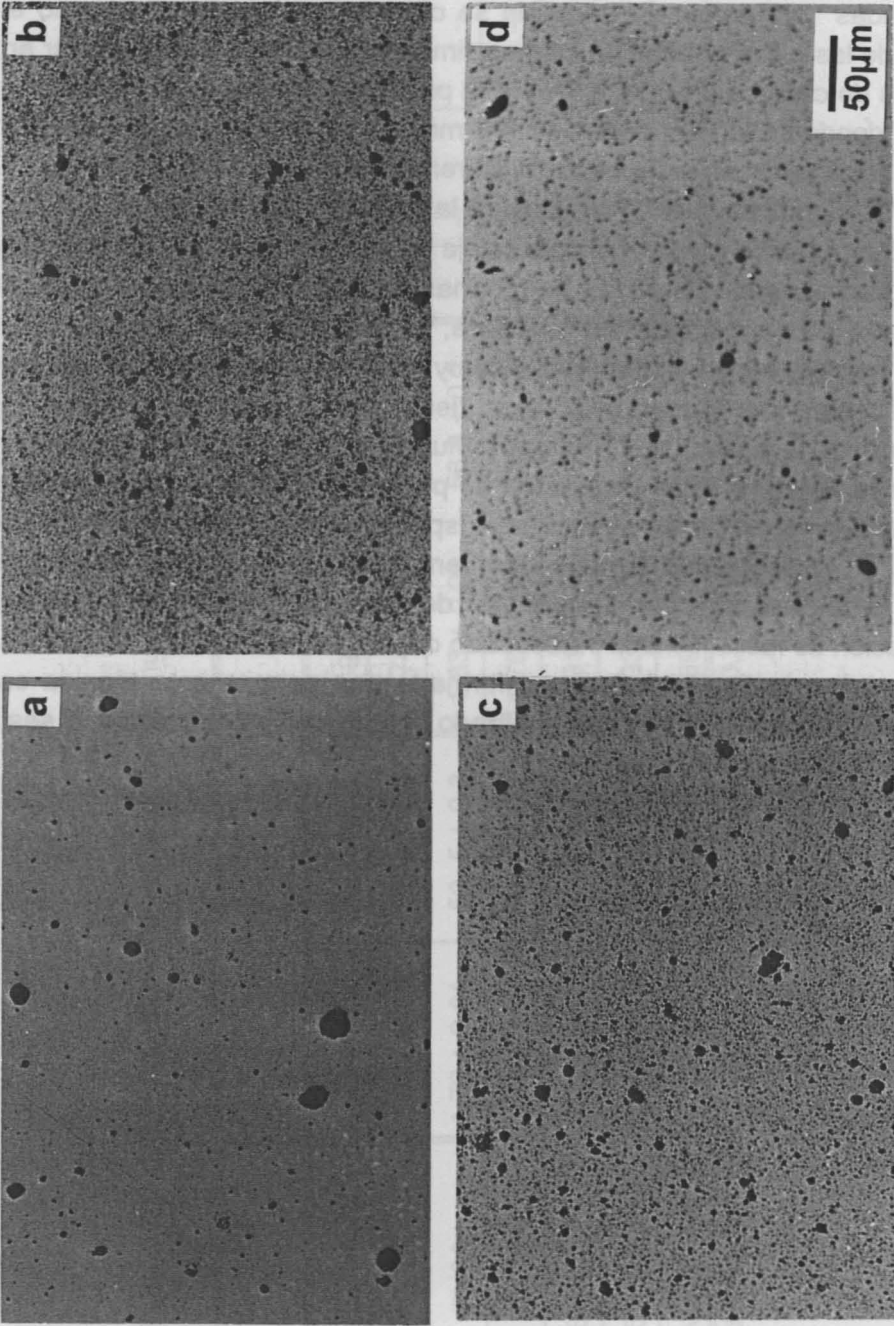
**Tabla 4.13** Valores de densidad en verde de las muestras conformadas por colaje en escayola.

PROCESO	A		B		C	
	g/cm <sup>3</sup>	% teórica	g/cm <sup>3</sup>	% teórica	g/cm <sup>3</sup>	% teórica
COMPOSICIÓN						
SN	1,66 ± 0,01	52, 2 ± 0,3	1, 78 ± 0,01	56,5 ± 0,4	1,59 ± 0,02	50,4 ± 0,7
SN6A	1,72 ± 0,01	53, 5 ± 0,3	1,83 ± 0,01	56,9 ± 0,2	--	--
SN6Y	1,70 ± 0,01	52, 0 ± 0,3	1,76 ± 0,01	53,7 ± 0,2	--	--
SN3A3Y	1,72 ± 0,01	53, 0 ± 0,3	1,91 ± 0,01	58,8 ± 0,1	1,69 ± 0,02	51,0 ± 0,0
SN6A6Y	1,76 ± 0,01	52,8 ± 0,3	1,93 ± 0,01	58,1 ± 0,3	1,70 ± 0,01	50,9 ± 0,5
SN3A3Ymol	1,74 ± 0,01	53,5 ± 0,0	1,89 ± 0,01	58,1 ± 0,3	--	--

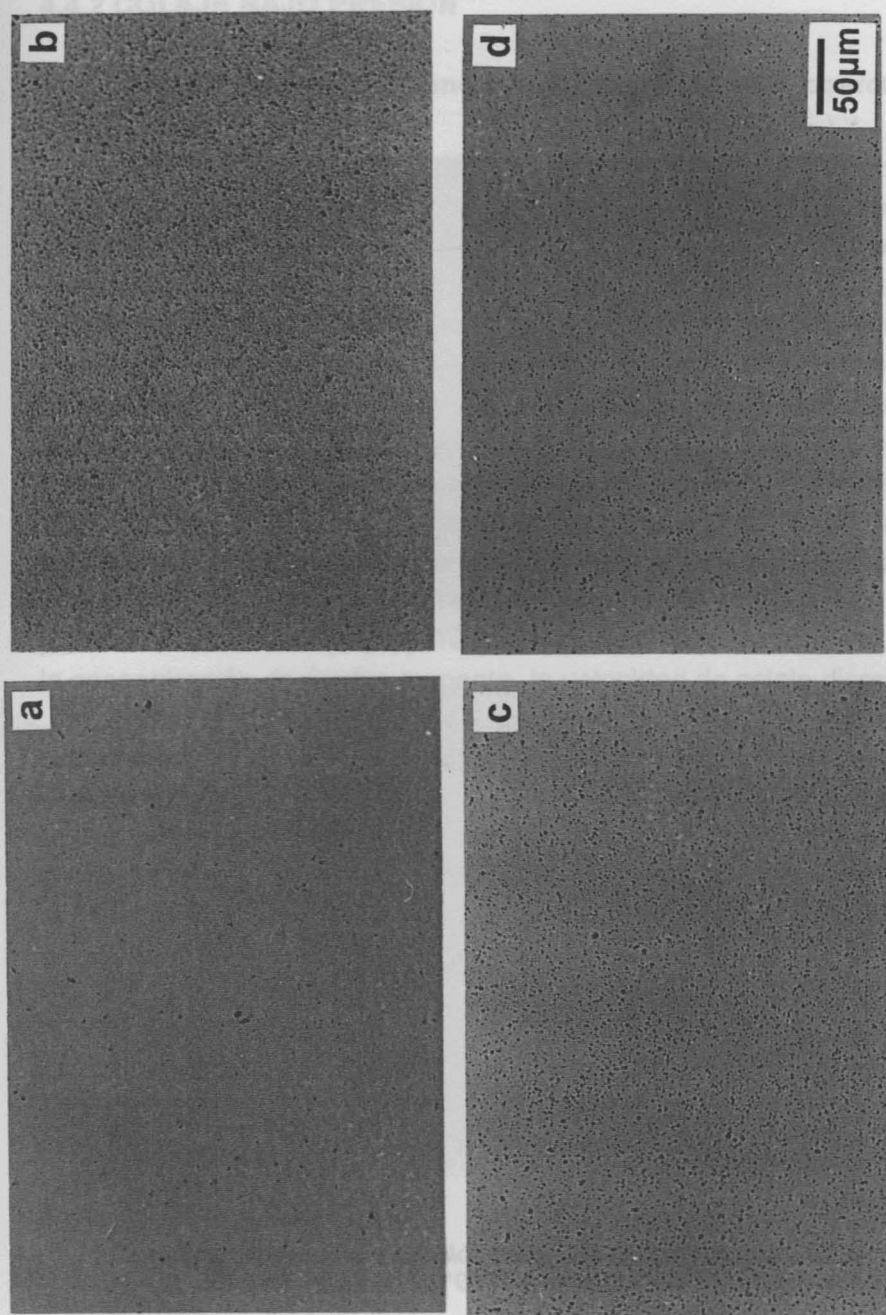
Densidades teóricas (g/cm<sup>3</sup>) : SN = 3,18; SN6A = 3,22; SN6Y = 3,28; SN3A3Y = 3,25; SN6A6Y = 3,33.

En función de la cinética de crecimiento de pared en piezas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  conformadas por colaje en escayola se observa que por este proceso el espesor de las piezas obtenidas es muy limitado como se puede apreciar en las curvas de cinética (Figs. 4. 25 y 4. 26) para las composiciones SN3A3Y y SN6A6Y, donde se forman capas de 4-5 mm de espesor después de 1000s de proceso. A partir de este punto los incrementos de tiempo no suponen un incremento significativo en el espesor de las piezas conformadas.

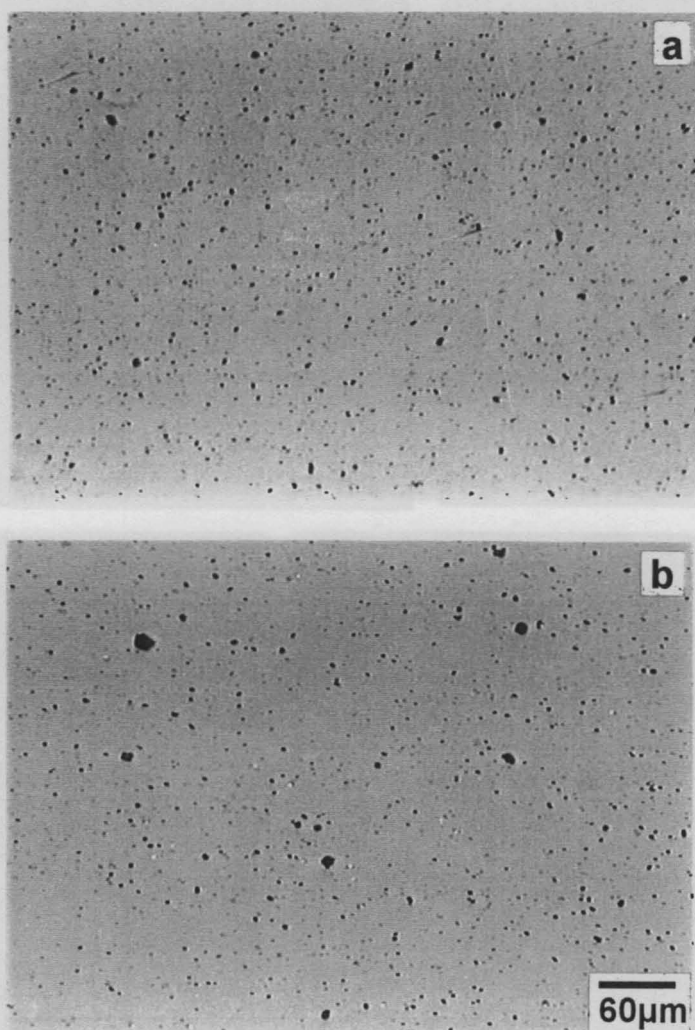
El proceso de conformado por colaje en escayola permite la obtención de una gran variedad de piezas con formas bastante complejas, con buena uniformidad y bajos costos. No obstante, la velocidad de conformado del material es muy baja y el proceso es muy difícil de automatizar. El tiempo necesario para conformar una pieza tiene una relación directa con la estabilidad de la suspensión. Tiempos muy largos de conformado pueden provocar la segregación y deposición de partículas. Con el tiempo también puede darse la volatilización de agentes dispersantes orgánicos causando un aumento en la viscosidad. Ambos fenómenos resultan en la introducción de defectos en la pieza tales como gradientes de densidad, heterogeneidades en la distribución de fases, llenado inadecuado del molde, etc. Una de las formas de aprovechar la flexibilidad de conformado que permite esta técnica es acelerar el proceso de deposición o filtrado con aplicación de presión, o sea, mediante la filtración bajo presión.



**Fig. 4.28** Micrografías obtenidas a partir de muestras coladas en moldes de escayola y preparadas según el procedimiento A, sinterizadas a 1750°C/1 hora, con las siguientes composiciones: (a) SN6A, (b) SN6Y, (c) SN3A3Y e (d) SN6A6Y (superficie pulida, MO).



**Fig. 4.29** Micrografias obtidas a partir de muestras coladas en moldes de escayola y preparadas según el procedimiento B, sinterizadas a 1750°C/1 hora con las siguientes composiciones: (a) SN6A, (b) SN6Y, (c) SN3A3Y e (d) SN6A6Y (superficie pulida, MO).



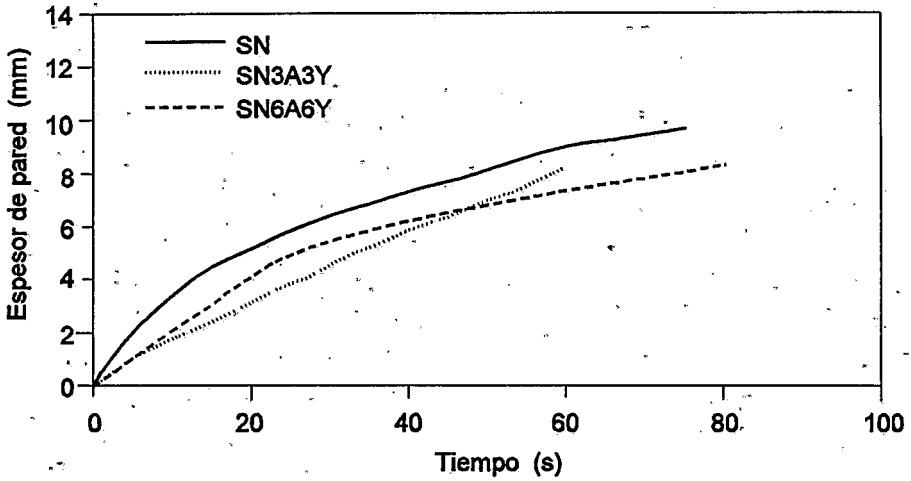
**Fig. 4.30** Micrografías de muestras coladas y preparadas según el procedimiento C, sinterizadas a 1750°C/1hora: (a) SN3A63, (b) SN6A6Y (superficie pulida, MO).

## 4.4.2 COLAJE BAJO PRESIÓN

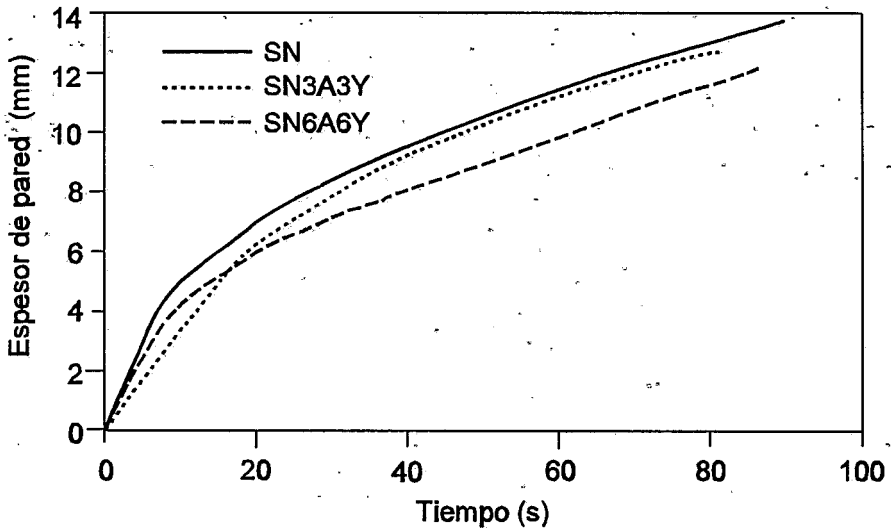
### 4.4.2.1 Influencia del método de mezclado en el conformado bajo presión

Los estudios cinéticos de colaje bajo presión se realizaron a partir de suspensiones con 65 %p. de sólidos, preparadas a partir de los procedimientos B y C, dada la elevada cantidad de poros remanentes en las muestras preparadas por el método A y mostradas en la sección anterior. Las curvas de crecimiento de pared correspondientes a estos dos métodos de mezclado se representan en las Fig. 4.31 y 4.32, respectivamente. Independientemente del método de mezclado utilizado, el proceso de colaje bajo presión presenta una velocidad de crecimiento de pared de, al menos, un orden de magnitud superior al proceso de colaje en escayola. A estas velocidades, el tiempo empleado para el conformado de la pieza es suficientemente bajo como para impedir que ocurra la desestabilización de la suspensión. El comportamiento relativo de las curvas es el mismo para ambas técnicas de mezclado (B y C). También en este caso se observa que cuando la concentración de óxidos aumenta, la velocidad de colaje disminuye.

Una diferencia notable en las curvas de espesor de pared obtenidas por colaje bajo presión se refiere a los posibles problemas mecánicos derivados del uso de una prensa axial, así como al propio efecto de la presión. En la bibliografía se ha discutido la importancia de la formación de las primeras capas, aunque apenas se han reportado datos que demuestren la existencia de una primera capa con una cinética distinta a la de crecimiento de la pared en etapas posteriores <sup>[94,96]</sup>.



**Fig. 4.31.** Curvas de colaje bajo presión para las muestras mezcladas según el proceso B. (Presión de colado = 6,3 MPa).



**Fig. 4.32** Curvas de crecimiento de pared en función del tiempo para muestras coladas bajo presión mezcladas según el método C ( $P= 6,3$  MPa).

Experimentalmente se observa que existe un primer tramo de la curva en el que la presión sube gradualmente hasta el valor final, transcurriendo un cierto tiempo. A partir de este momento, la presión se mantiene constante. De esta forma, y a partir de las curvas representadas en la Fig. 4.32, se han suprimido los puntos en los que la presión no ha alcanzado el valor final (6,3 MPa). La Fig. 4.33 muestra esta situación, en la que se aprecia claramente que las curvas no coinciden sino que transcurren paralelamente, dando espesores menores a medida que aumenta la concentración de aditivos. Si, por otra parte, se prescinde de los primeros puntos y se representan las curvas tomando únicamente los valores medidos una vez alcanzada la presión final, se obtienen las curvas de la Fig. 4.34. En este caso se aprecia que el comportamiento es similar y las curvas son prácticamente coincidentes. Es decir, en el primer tramo la presión va subiendo gradualmente hasta el valor deseado, pero lo hace de forma distinta en función de la composición. Cuando se llega a la presión final, las curvas de formación de pared evolucionan idénticamente para las distintas composiciones.

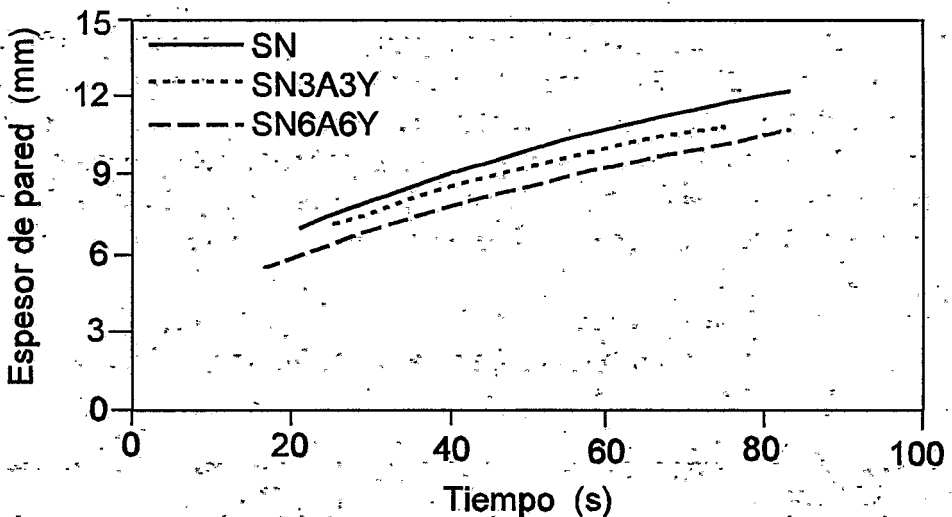
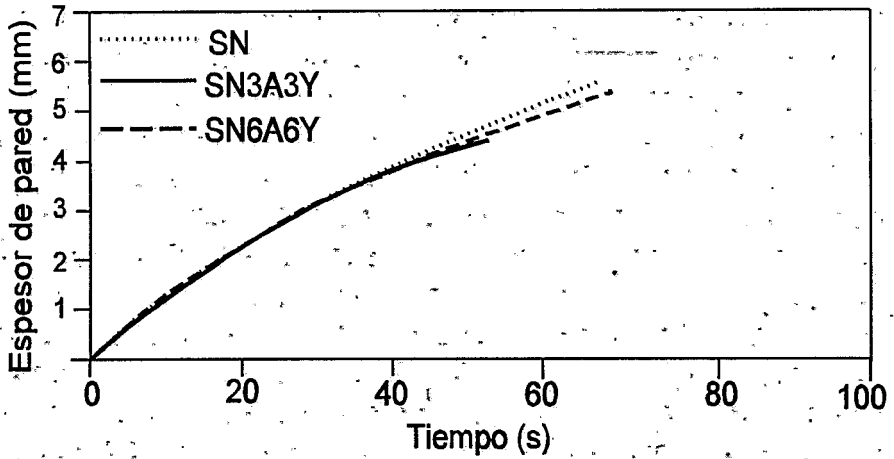


Fig. 4. 33 Curvas de crecimiento de pared obtenidas para las distintas composiciones una vez estabilizada la presión ( $P=6,3\text{MPa}$ )



**Fig 4.34** Curvas de crecimiento de pared en función del tiempo considerando que la presión es estable desde el inicio del proceso.

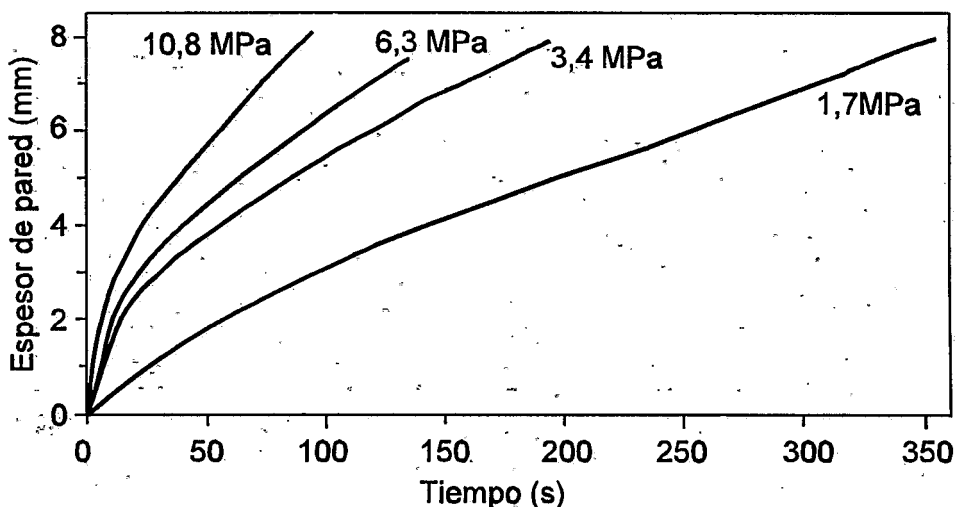
Los valores de densidad medidos para las composiciones coladas bajo una presión de 6,3 MPa, mezcladas por los dos métodos se recogen en la Tabla 4.14. Para todas las composiciones estudiadas, las muestras coladas bajo presión a partir de suspensiones preparadas por el método B presentaron mayores valores de densidad en verde en comparación con las obtenidas por el método C, lo que confirma, una vez más, los resultados previamente obtenidos.

**Tabla 4.14** Valores de densidad en verde de las muestras coladas bajo presión (6,3 MPa) preparadas por los métodos B y C.

Método de mezclado	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )		
	SN	SN3A3Y	SN6A6Y
B	1,67 ± 0,03	1,78 ± 0,03	1,77 ± 0,01
C	1,59 ± 0,03	1,66 ± 0,02	1,70 ± 0,02

#### 4.4.2.2 Efecto de la presión

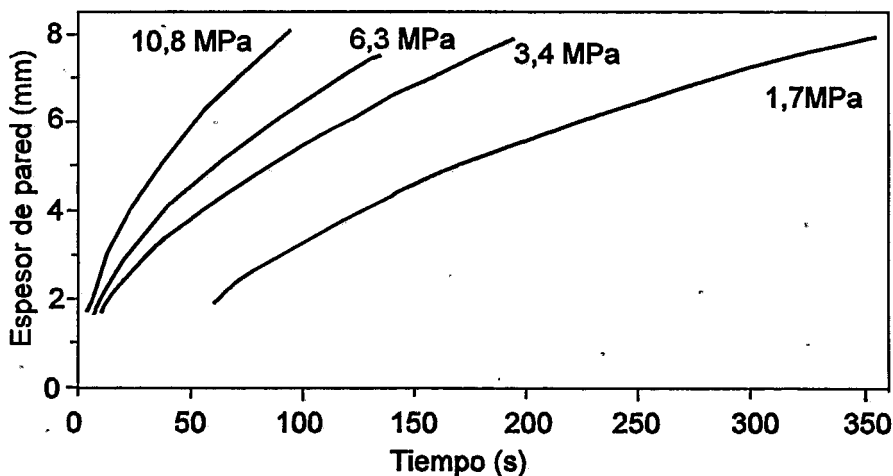
El estudio de la influencia de la presión en el proceso de conformado por colaje bajo presión se hizo a partir de suspensiones preparadas por el método B, con un contenido de 65 %p. en sólidos y con la composición SN3A3Y. En el proceso de colaje bajo presión, la formación de pared está directamente relacionada con la presión aplicada. La Fig. 4.35 muestra la variación del espesor de pared formada en función del tiempo utilizándose presiones que varían en un intervalo de 1,7 a 10,8 MPa. Como se puede observar, el aumento de la presión conduce a un aumento en la velocidad de formación de pared del colado:



**Fig. 4.35** Variación del espesor de pared formada con el tiempo a varias presiones de colaje.

Otro factor que debe tenerse en cuenta en cualquier proceso de conformado a partir de suspensiones es la formación de la primera capa. En el proceso de colaje bajo presión esta etapa incluye el tiempo necesario para aumentar la presión desde cero hasta el valor de presión constante. Debido a esta fluctuación inicial en la presión, es muy difícil controlar el espesor de la capa formada en los primeros segundos del proceso. La Fig. 4.36 muestra las curvas de formación de pared a partir de suspensiones con composición

SN3A3Y a varias presiones, en las que se han despreciado los valores iniciales, en los que todavía no se ha alcanzado el valor constante de presión aplicada. Es interesante observar que para todas las presiones estudiadas, el espesor de la primera capa es el mismo (1,5 mm) pero el tiempo necesario para la formación de esta capa disminuye con el aumento de la presión aplicada. Estos resultados indican que para la fabricación de conformados con grandes dimensiones, la cinética de colaje va a depender más de la presión aplicada que de las características de la primera capa formada durante el proceso. Todas las curvas utilizadas en este estudio fueron obtenidas a partir de suspensiones con  $\text{pH}=11,3$ , dado que una ligera variación en el  $\text{pH}$  de las suspensiones puede modificar significativamente la cinética del colaje.

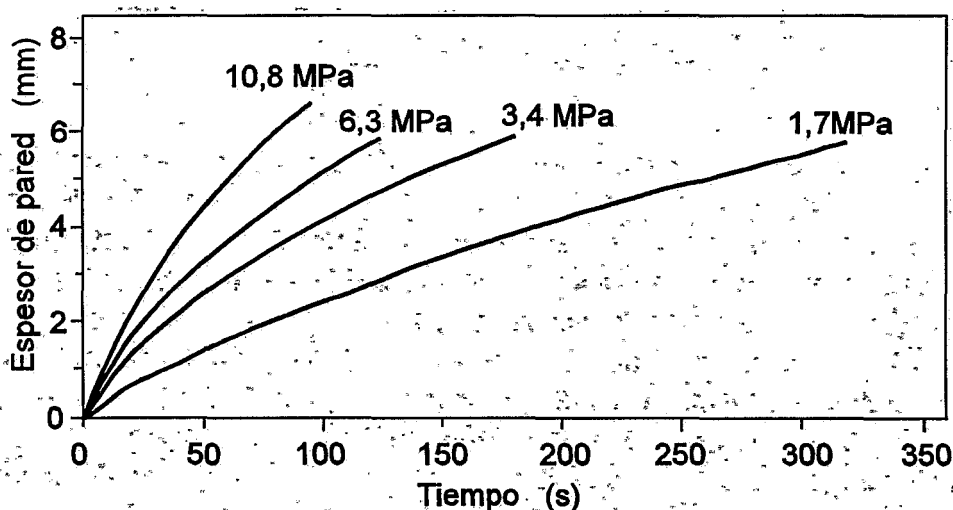


**Fig. 4.36** Variación de la formación de pared a partir de suspensiones con composición SN3A3Y (65%p. sólidos), para distintas presiones de colaje una vez alcanzada la presión final.

Si, como en el caso anterior, se toma como punto inicial del proceso aquel en el que se ha alcanzado el valor constante de presión obtendríamos, para cada presión aplicada, las curvas representadas en la Fig. 4. 37. En dicha figura se observa claramente que, para cada valor de presión, la evolución del crecimiento de pared sigue una cinética distinta. Esto contrasta con los resultados mostrados en las Fig. 4.33 y 4.34, en donde para una misma presión la evolución del crecimiento de pared era similar para las distintas

composiciones. La Fig. 4.37 demuestra que, para una misma composición, la cinética de formación de pared en el tramo a presión constante depende directamente del valor de la presión. La cinética se puede acelerar significativamente aplicando una mayor presión al sistema.

De acuerdo con estos resultados es perfectamente posible controlar la cinética de colaje de acuerdo con las necesidades de producción variando la presión de proceso. Una pieza conformada con 5 mm de espesor se obtiene a una presión de 1,7 MPa después de 300s, mientras que a una presión de 10,8 MPa se alcanza el mismo espesor en apenas 70s.



**Fig. 4.37** Curvas de crecimiento de pared en el tramo a presión constante para distintos valores de presión aplicada.

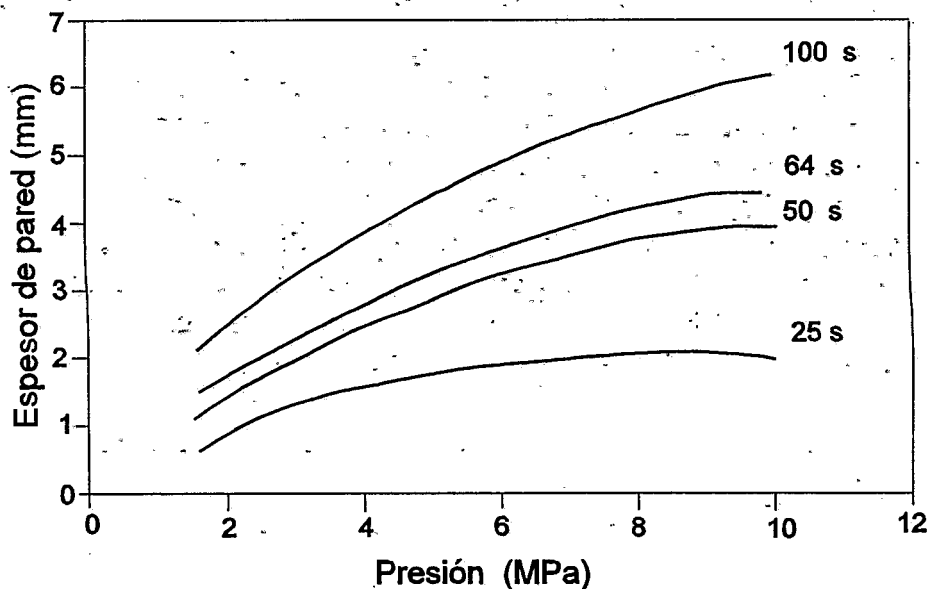
Los valores de densidad en verde y del producto sinterizado obtenidos para varias presiones se muestran en la Tabla 4.15. Se observa que, independientemente de la presión aplicada, las densidades en verde medidas en las muestras obtenidas por conformado bajo presión son muy similares. Este importante resultado indica que es perfectamente viable aumentar la velocidad de conformado y, de este modo, la velocidad del ciclo de producción, sin comprometer el control del proceso ni la densidad de la pieza.

**Tabla 4.15** Valores de densidad en verde obtenidos para muestras de composición SN3A3Y, coladas bajo distintas presiones.

Presión de colaje (MPa)	Densidad	
	g/cm <sup>3</sup>	%t
1,7	1,83 ± 0,03	56,3
3,4	1,80 ± 0,03	55,4
6,3	1,83 ± 0,03	56,3
10,8	1,82 ± 0,03	56,0

Así, la Fig. 4.38 muestra la variación de espesor de pared en función de la presión para intervalos de tiempos de colaje similares. Esta forma de representar el crecimiento de pared es de gran interés desde el punto de vista tecnológico ya que la producción a nivel industrial está limitada por la presión que pueda suministrar la prensa disponible. De esta forma, si la prensa tiene un límite máximo de presión de, por ejemplo 6 MPa, se puede controlar el tiempo de colaje de manera que se alcance el espesor deseado, de tal forma que si se requiere un espesor de 2mm, el tiempo de colaje será de 25s, mientras que para obtener una pieza de 5mm de espesor se precisarán 100s. de colaje. Esto es importante porque la mayor limitación actual para la fabricación en serie de materiales cerámicos avanzados se refiere a la falta de máquinas de alta presión para el colaje y moldes de gran resistencia, requisitos imprescindibles para el desarrollo de esta técnica en materiales de fino tamaño de partícula y baja plasticidad.

Cuando las necesidades de producción lo requieran se puede suplir la falta de presión con un aumento del tiempo de colaje. Además, los valores de densidad presentados en la Tabla 4.15 demuestran que se puede variar la presión o el tiempo de colaje sin modificar apenas la densidad del producto, lo que permite acelerar o decelerar el ciclo productivo sin alterar las características del material.



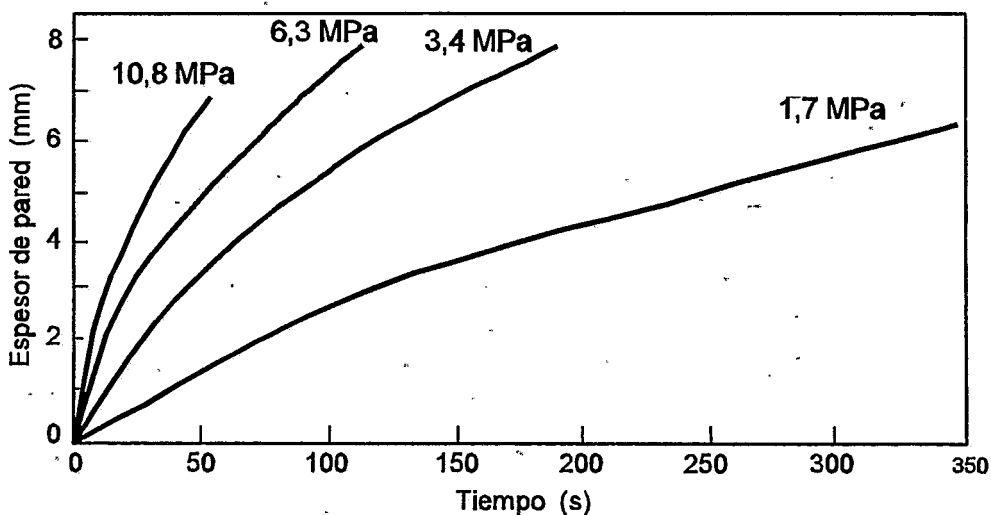
**Fig. 4.38** Variación del espesor de pared en función de la presión aplicada para distintos tiempos de colaje.

Comparando los valores de densidad de la Tabla 4.15 con los valores obtenidos por colaje en escayola para la misma composición (Tabla 4.13), se observa que las muestras obtenidas por colaje en escayola presentan valores de densidad ligeramente superiores a los obtenidos por colaje bajo presión. El proceso de colaje en escayola es más lento, lo cual permite una redistribución de las partículas durante el mismo y, por lo tanto, un mayor empaquetamiento.

De igual manera, se ha estudiado la cinética del colaje bajo presión a distintas presiones de suspensiones de composición SN3A3Ym, es decir, con la ytria molida previamente. La Fig. 4.39 muestra las curvas totales de formación de pared a presiones de 1,7, 3,4, 6,3 y 10,8 MPa de suspensiones preparadas según el método de mezclado B. Las curvas resultantes son muy similares a las obtenidas para suspensiones que contienen el polvo grueso de  $Y_2O_3$  inicial (Fig. 4.35), si bien se aprecia una clara tendencia a aumentar la velocidad de colaje, que es debida al aumento de viscosidad reportado en la Fig. 4.24. Como en el caso de las suspensiones de composición SN3A3Y, las de composición SN3A3Ym presentan una cinética de colaje en la que se distingue un primer tramo hasta  $\sim 1,8 \mu m$  y una segunda parte en la cual la

cinética solamente depende de la presión aplicada. De esta forma, la Fig. 4.40 representa la cinética de formación de pared en función de la presión en el tramo de presión constante. Comparando esta figura con la análoga para suspensiones SN3A3Y, se sigue observando un desfase entre ambas con una cinética más rápida en las suspensiones con ytria molida (SN3A3Ym).

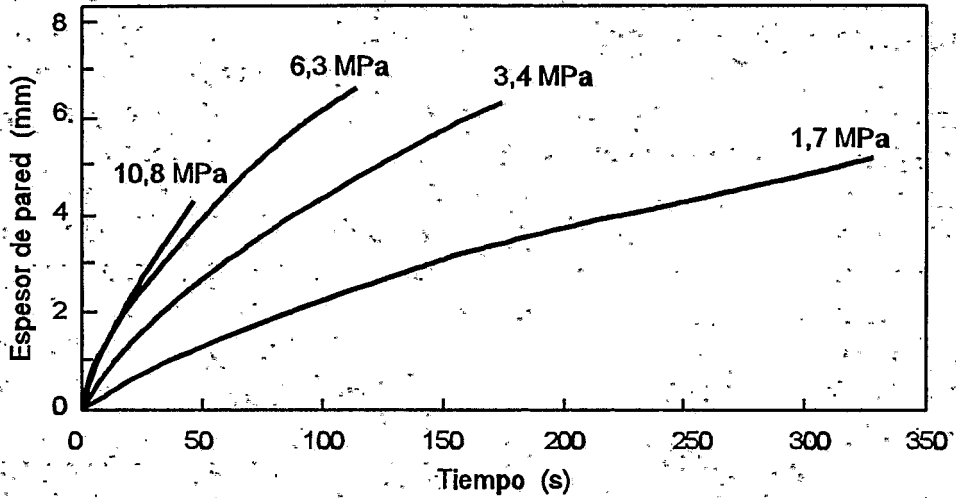
Este fenómeno no se ha observado en el caso del colaje por lo que cabe suponer que está relacionado con el hecho de que en el colaje, los tiempos de conformado son largos y el sistema está en reposo, mientras que de el colaje bajo presión el sistema está en agitación hasta el momento del colaje, es decir, está sometido a una apreciable cizalla.



**Fig. 4.39** Variación del espesor de pared formada con el tiempo a varias presiones de colaje para la composición SN3A3Ym.

Según las curvas de comportamiento reológico (Fig. 4.24), a medida que aumenta la velocidad de cizalla aumenta la diferencia de comportamiento entre las composiciones con ytria molida y sin moler. Las densidades en verde de las muestras de composición SN3A3Ym obtenidas a distintas presiones se recogen en la Tabla 4.16. En este caso, a diferencia de lo que ocurre en la composición de la ytria sin moler, el aumento de la presión aplicada ejerce una influencia apreciable en la densidad en verde, disminuyendo ésta a medida

que aumenta la presión. Este comportamiento es el que cabría esperar en función de la cinética. A mayor velocidad de colaje se alcanza menor densidad. Sin embargo, este fenómeno no se ha observado cuando se usa la ytria inicial, en la que la presión no produce cambios en la densidad, lo que sugiere un cierto estado de aglomeración en este caso.



**Fig. 4.40** Cinética de formación de pared en función de la presión en el tramo de presión constante para la composición SN3A3Ym.

**Tabla 4.16** Valores de densidad en verde obtenidos para muestras de composición SN3A3Ym, coladas a distintas presiones.

Presión de Colaje (MPa)	Densidad	
	g/cm <sup>3</sup>	%t.
1,7	1,86 ± 0,03	57,1
3,4	1,82 ± 0,03	56,0
6,3	1,80 ± 0,03	55,5
10,8	1,79 ± 0,03	55,0

#### **4.4.2.3 Caracterización de los materiales conformados por colaje bajo presión**

Después de sinterizado a 1750°C las muestras obtenidas por colaje bajo presión presentaron valores de densidad entre 3,10 a 3,12 g/cm<sup>3</sup> para la composición SN3A3Y.

Aunque no se hayan detectado diferencias en los valores de densidad medidos, las microestructuras obtenidas para las muestras coladas a distintas presiones y sinterizadas a 1750°C/2 horas presentan algunas peculiaridades. Las microestructuras obtenidas por microscopía óptica muestran que existe segregación de algunos precipitados brillantes en las partes externas de las piezas. Este hecho puede ser debido a dos efectos diferentes: a la posible inestabilidad de los aditivos oxídicos en la suspensión o a la difusión de los mismos durante la sinterización. La Fig. 4. 41 muestra la microestructura de las regiones correspondientes al centro y al borde de una superficie pulida de composición SN3A3Y conformada por colaje a una presión de 3,4 MPa. Las muestras fueron cortadas por el centro en la dirección perpendicular a la del prensado.

Por otra parte se nota que hay una ligera variación en la distribución del tamaño de poros con la presión aplicada. Presiones altas conducen a una ligera reducción del tamaño de los poros. La Fig. 4.42 muestra las micrografías correspondientes a la región central de muestras conformadas por colaje a presiones de 3,4, 6,3 y 10,8 MPa. Se observa que, de acuerdo con estos resultados, es posible evitar la segregación de los precipitados aumentando la velocidad impartida al proceso mediante el aumento de la presión de colaje. En consecuencia, la aplicación de altas presiones de colaje parece favorecer el aumento de la homogeneidad del compacto sinterizado, si bien la diferencia es mínima como demuestra el hecho de que las densidades finales son semejantes.

#### 4.6 COMPORTAMIENTO DE OXIDACIÓN DEL $Si_3N_4$ DURANTE EL PROCESAMIENTO

##### 4.6.1 INTRODUCCIÓN

Los  $Si_3N_4$  pueden oxidarse fácilmente en un ambiente oxidante. La función de las cerámicas se ha dado a conocer en la superficie de los componentes sometidos a

De acuerdo con el sistema en el contexto del  $Si_3N_4$ , sin embargo, somete a los resultados conformados

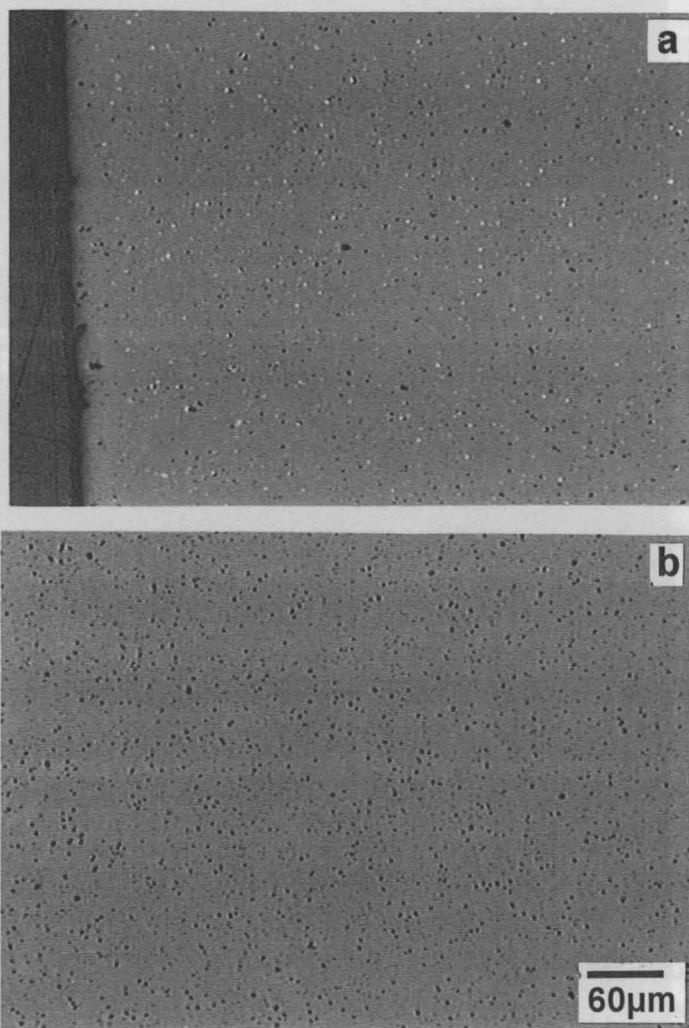
##### 4.6.2 ANÁLISIS

La fotoelectro... adicional... fotoelectro... complejo... ellos pr... despla...

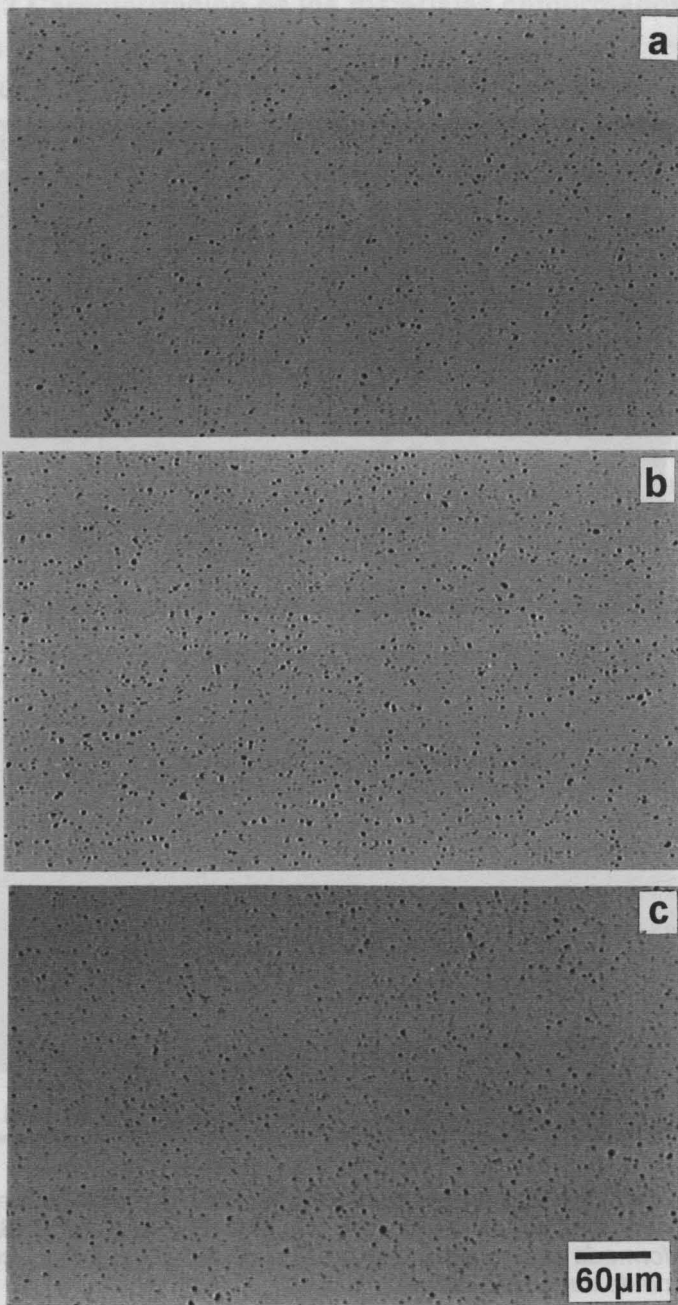
alguna oxidación en la superficie del polvo de  $Si_3N_4$  de partida. El espesor de la capa de  $SiO_2$  que se forma en la superficie de  $Si_3N_4$  durante el procesamiento depende del tiempo de procesamiento y de la temperatura. La

$Si_3N_4$ , puede oxidarse en un ambiente oxidante. La función de las cerámicas se ha dado a conocer en la superficie de los componentes sometidos a... De acuerdo con el sistema en el contexto del  $Si_3N_4$ , sin embargo, somete a los resultados conformados... cuando se somete a los resultados conformados en verde

microscopía... tratamiento... la emisión... los picos... Todos... como... distancia de... La



**Fig. 4.41** Microestructuras correspondientes a la región del centro (a) y del borde (b) de una superficie pulida de la muestra SN3A3Y conformada por colaje a una presión de 3,4 MPa. (microscopía óptica de superficie pulida).



**Fig. 4.42** Micrografías correspondientes a la región central de muestras de composición SN3A3Y conformadas por colaje a presiones de: (a) 3,4; (b) 6,3 y (c) 10,8 MPa (microscopía óptica, superficie pulida).

## 4.5 COMPORTAMIENTO DE OXIDACIÓN DEL $\text{Si}_3\text{N}_4$ DURANTE EL PROCESAMIENTO

### 4.5.1 INTRODUCCIÓN

Los estudios termodinámicos y cinéticos muestran que el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puede oxidarse fácilmente cuando está expuesto al aire o a cualquier otro ambiente oxidante<sup>[77,202]</sup>; o sea, la composición química en su superficie cambia en función del medio. Mientras que se han realizado muchos estudios volcados a las características de superficie del polvo en función del proceso de síntesis, se ha dado muy poca atención a los cambios que pueden ocurrir en la superficie del polvo del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  durante las diversas etapas de proceso a que es sometido antes de ser sinterizado.

De acuerdo con el diagrama de equilibrio presentado en la Fig. 1.18 para el sistema  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{YN}$ , se observa que pequeñas variaciones en el contenido de oxígeno pueden generar distintas fases intergranulares en el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sinterizado.

Las variaciones presentadas en la superficie del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  cuando se somete a las distintas condiciones de proceso han sido estudiadas en base a los resultados obtenidos de los análisis de XPS en compactos en verde conformados por prensado isostático y por colaje en escayola.

### 4.5.2 ANÁLISIS DE SUPERFICIE DEL POLVO DE $\text{Si}_3\text{N}_4$

La Fig. 4.43 muestra el espectrograma obtenido por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para el polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sin ningún tratamiento adicional. Los picos presentados en el espectrograma debidos a la emisión fotoelectrónica de rayos X son  $\text{N}1s$ ,  $\text{Si}2p$  (y  $\text{Si}2s$ ),  $\text{O}1s$ , los picos complementarios y los inducidos por emisiones Auger son  $\text{O}_{\text{KLL}}$  y  $\text{N}_{\text{KLL}}$ . Todos ellos provienen del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . No obstante, el pico referente al  $\text{O}1s$ , así como el desplazamiento de los picos  $\text{Si}2p$  y  $\text{N}1s$ , revelan claramente la existencia de alguna oxidación en la superficie del polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de partida. El espectrograma también revela la presencia de un pequeño pico característico del orbital  $\text{C}1s$  como consecuencia de la contaminación ambiental. La

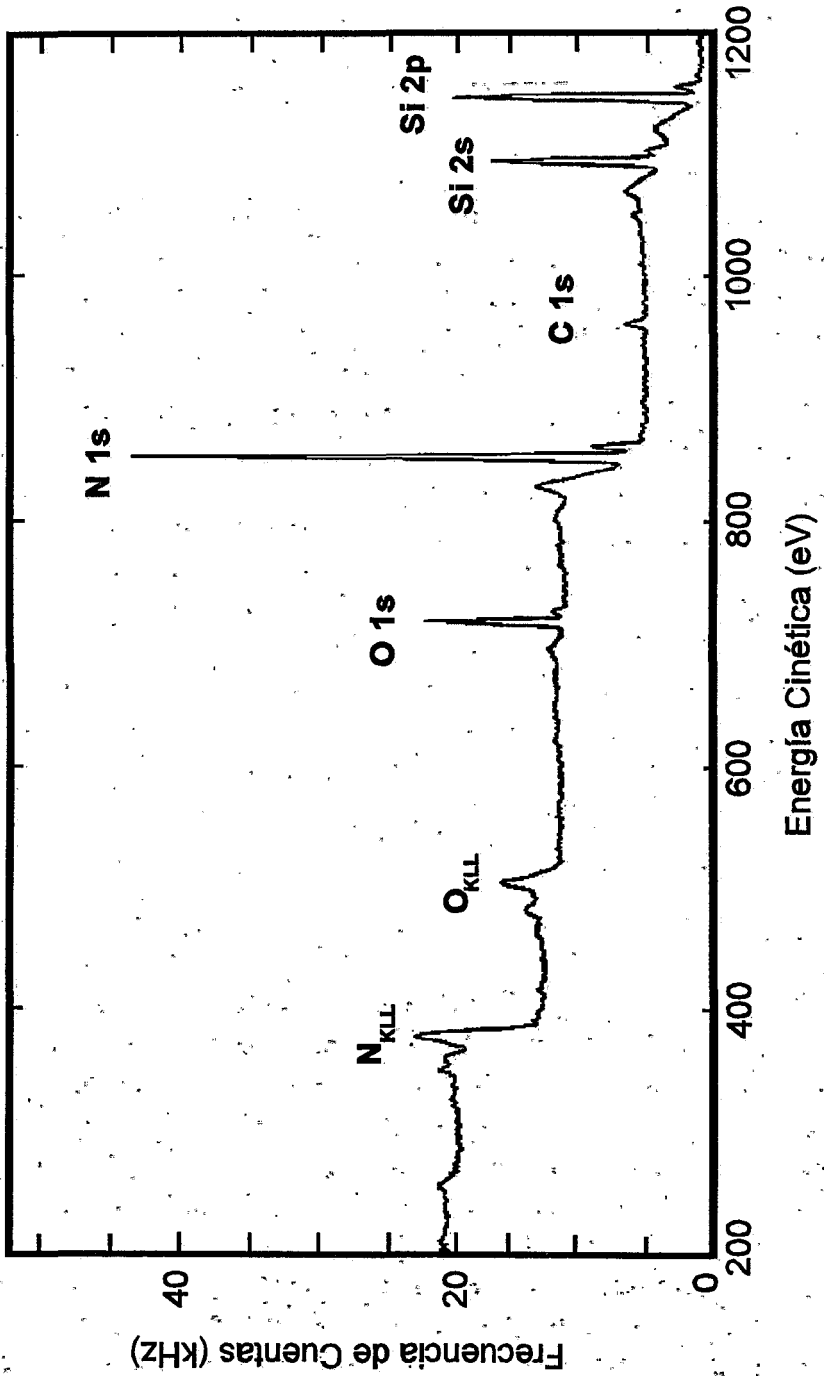
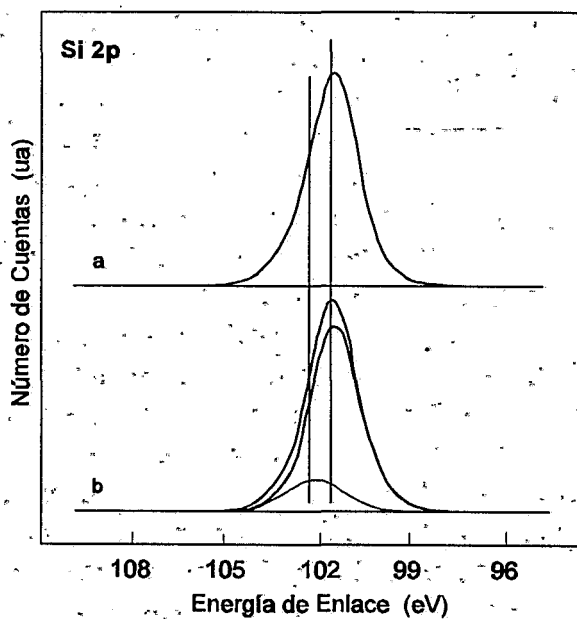


Fig. 4. 43 Espectrograma de XPS obtenido para el polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de partida.

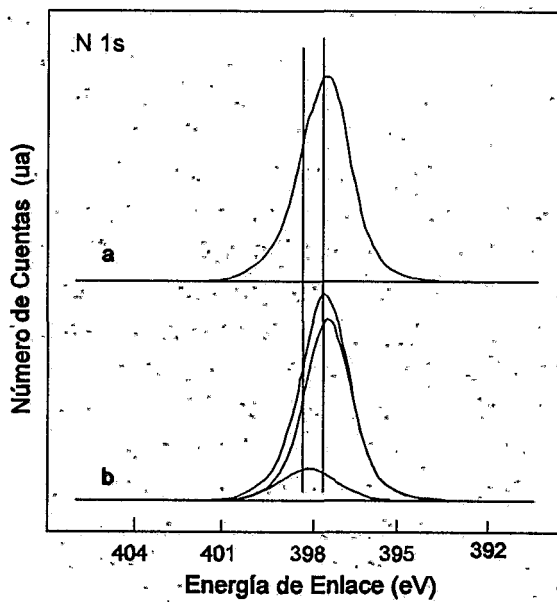
presencia de C en la superficie de las muestras almacenadas al aire es casi inevitable, a menos que sean bombardeadas por un haz iónico de baja energía, típicamente de iones de  $\text{Ar}^+$  con energías de 3-5 KeV. No obstante, dado que en este estudio se ha utilizado un soporte de aluminio libre de carbón para sostener las muestras, la intensidad detectada para el C1s ha sido muy baja contrastando con los datos reportados en la literatura.

La energía de enlace del átomo de un determinado elemento está relacionada directamente con la energía atómica y con la electronegatividad de los átomos vecinos. La electronegatividad de Pauling para los elementos relacionados con la formación del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  aumenta en la dirección  $\text{Si} (1,8) < \text{N} (3,0) < \text{O} (3,5)$ . De la misma forma, la energía fotoelectrónica aumenta a medida que la energía de los átomos vecinos aumenta<sup>[178]</sup>. En consecuencia, la energía correspondiente al pico Si2p, dependiendo de los átomos presentes en su entorno, puede variar de 99,3 eV para el Si (metálico), a 101,4 eV para el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro y a 103,7 eV para el  $\text{SiO}_2$ . De acuerdo con estos criterios, si hay más de una especie en la superficie, los picos pueden presentar un desvío en su eje de simetría. Esta asimetría puede ser visualizada en los picos Si2p y N1s cuando los espectros son analizados bajo condiciones de alta resolución. Las Figs. 4.44 y 4.45 muestran los correspondientes perfiles de línea, en los cuales se observa que los picos son asimétricos y, por lo tanto, se pueden desdoblar en dobletes. La mitad de la máxima anchura encontrada para los picos (FWHM) ha sido de 2,0 y 2,1 eV para los orbitales Si2p y N1s, respectivamente. Utilizándose estos valores de FWHMs, se deconvolucionaron los picos encontrados experimentalmente, obteniéndose en cada caso un doblete, como se representa en las Figs. 4.44 y 4.45, respectivamente.

Los modelos propuestos para las medidas de energías de enlace en los compuestos<sup>[203]</sup> facilitan la relación de los picos medidos con las especies individuales. Las energías que corresponden a los enlaces de tipo Si2p y N1s para oxinitruro de silicio varían de 101,7 - 102,2 y 397,3 - 397,7 eV, respectivamente, mientras que, para la sílice la energía del enlace Si2p es de 103,4 eV. En la Tabla 4.17 se recogen los valores de energía de enlace correspondientes a los picos N1s, Si2p y O1s establecidos por otros autores para  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ , y especies intermedias parcialmente oxidadas.



**Fig. 4.44** (a) Espectro del orbital Si2p para el polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . (b) El mismo espectro una vez deconvolucionado.

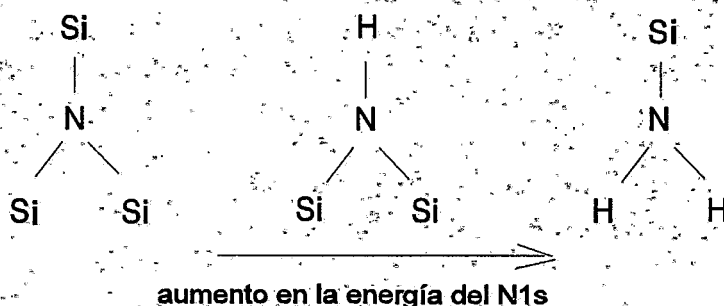


**Fig.4.45** (a) Espectro del orbital N1s para el polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . (b) El mismo espectro una vez deconvolucionado.

**Tabla 4.17** Valores de energía de enlace de la capa electrónica encontrados en la literatura.

Compuesto	Si2p	N1s	O1s	Ref.
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	101,1 ± 0,2	397,5 ± 0,2	532,8 ± 0,2	204
	102,3 ± 0,1	398,3		77
	102,7	397,8	532,6	78
Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	102,1	398,2	534,4	133
	101,9	397,9	532,6	77
	101,7 - 102,2	397,3 - 397,7		203
SiO <sub>2</sub>	103,6 - 103,7			203
	103,7			13

Los valores de menor energía encontrados para los picos Si2p en la Fig. 4.44b y N1s en la Fig. 4.45b están asociados al Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. El valor de mayor energía referente al pico Si2p es 102,6 eV correspondiente a un estado intermedio entre Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O y SiO<sub>2</sub>, en concordancia con los valores reportados en la literatura<sup>[77,203]</sup>. De manera análoga, la componente de alta energía del pico N1s es ligeramente mayor que el valor esperado para el oxinitruro de silicio. Este comportamiento se puede justificar en términos de los cambios en el ambiente químico del nitrógeno, probablemente debido a la formación de grupos amina<sup>[205]</sup>. Este fenómeno puede ser representado esquemáticamente de la siguiente manera:



De acuerdo con las consideraciones anteriormente citadas y los resultados de energía encontrados para el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en los análisis por XPS, se sugiere que en la región de la superficie del polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  utilizado en este estudio hay una cantidad de grupos  $\text{Si}_2\text{-NH}$  y  $\text{Si-NH}_2$  significativa.

Suponiendo que cuando el polvo se halla en suspensión acuosa, la superficie del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  está poblada por especies del tipo  $\text{Si-OH}$  y  $\text{Si}_2\text{-NH}$ , como apuntan Bergström y col.<sup>[77]</sup>, la proporción de estos dos grupos en la superficie está relacionada con las propiedades coloidales de las partículas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en suspensión. Si  $N_B$  es el número de grupos básicos de amina por unidad de área y  $N_A$  el número de grupos silanol por unidad de área, la relación  $N_B/N_A$  está directamente relacionada con el pH correspondiente al punto isoeléctrico. Según esto, en el punto isoeléctrico,  $N_B = N_A$  o sea, la cantidad de los grupos  $\text{Si-NH}$  son iguales a los grupos  $\text{Si-OH}$ . Las velocidades de migración electroforética en el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  estudiado revelan un  $\text{pH}_{\text{p.i.e.}} = 8,5$ . Además, el fuerte olor a amoníaco de la suspensión acuosa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  también es indicativo del fenómeno de hidrólisis en la superficie del polvo.

Las cantidades relativas de los distintos átomos pueden obtenerse calculando las relaciones atómicas en la superficie. La concentración atómica ( $C_x$ ) de un elemento  $x$  puede calcularse por:

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum_i (I_i/S_i)} \quad (4.1)$$

donde,  $I_x$  es el área relativa del pico correspondiente al elemento  $X$  y  $S_x$  es el factor de sensibilidad atómica ( $S_N = 0,45$ ;  $S_{\text{Si}} = 0,27$ ;  $S_O = 0,66$ )<sup>[206]</sup>. De acuerdo con estos cálculos, la relación atómica para el polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{N/Si}$ , es de 1,35 que es un valor ligeramente superior al valor teórico ( $[\text{N/Si}] = 1,33$ ) calculado para el compuesto estequiométrico. Lo que una vez más indica que puede haberse formado una cierta cantidad de grupos  $\text{NH}$  (o  $\text{NH}_2$ ) en la superficie del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Las distintas especies identificadas por XPS y sus respectivas concentraciones se muestran en la Tabla 4.18. A partir de estos datos se observa que cerca del 10% de los átomos en la superficie del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pueden encontrarse en un estado de oxidación aniónica.

**Tabla 4.18** Energías de los picos de XPS del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y concentración de los elementos en la superficie.

Pico	Energía de enlace (eV)	Porcentaje	Especies	Relación Atómica
Si2p	101,6	72	$\text{Si}_3\text{N}_4$	28
Si2p	102,6	28	$\text{SiO}_x\text{N}_y$	11
N1s	397,6	80	$\text{Si}_3\text{N}_4$	41
N1s	398,6	20	$\text{SiON(H)}$	10
O1s	532,7		$\text{SiON(H)}$	

#### 4.5.3 INFLUENCIA DE LAS DISTINTAS CONDICIONES DE PROCESO EN LA SUPERFICIE DEL $\text{Si}_3\text{N}_4$

Con el fin de verificar cómo las distintas condiciones de proceso pueden interferir en el comportamiento de oxidación del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , se prepararon muestras conformadas por prensado isostático (PI) y por colaje en escayola (CE) utilizándose como vehículo de mezclado o molienda agua y alcohol isopropílico, sometiendo el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro a los mismos procedimientos utilizados para el mezclado con los aditivos anteriormente descritos en el capítulo 3. Los espectrogramas de alta resolución obtenidos para todas las condiciones de proceso estudiadas, se presentan en las Figs. 4.46 y 4.47 que corresponden a los orbitales Si2p y N1s, respectivamente. Las energías de enlace y las relaciones atómicas calculadas para ambos picos se recogen en la Tabla 4.19. En todos los casos, el espectro referente al orbital O1s señala un único pico con una energía de enlace de  $532,6 \pm 0,1$  eV, la cual es muy próxima a la energía de enlaces del tipo Si-O.

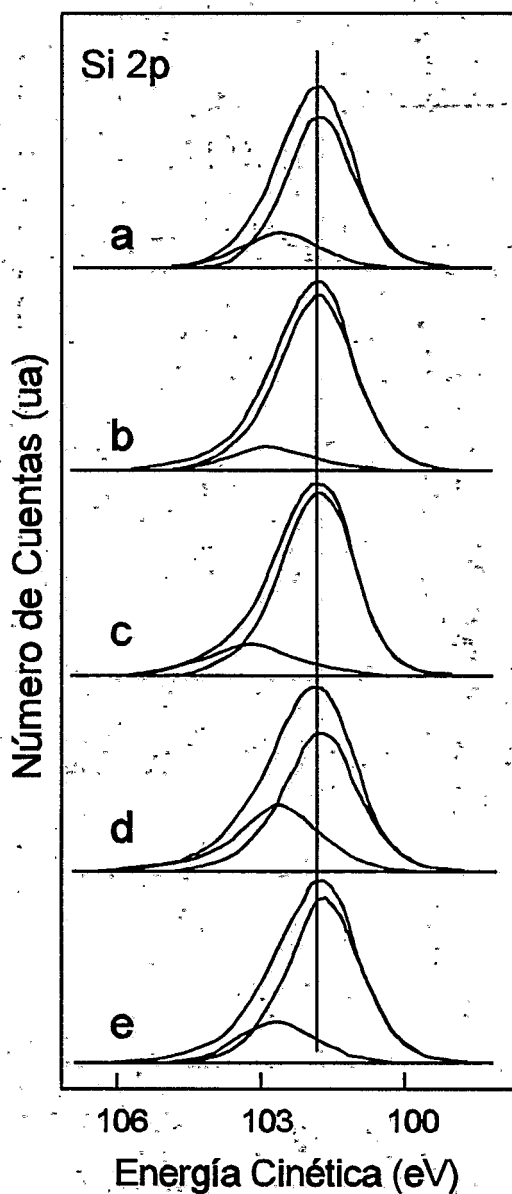
Los picos Si2p presentados en la Fig. 4.46 muestran diferencias significativas en función de las distintas condiciones de procesamiento. La contribución de mayor energía en los dobletes Si2p se desplazan hacia valores más altos en las muestras prensadas. El polvo en seco y los compactos obtenidos por colaje presentan dos picos relativos a las emisiones Si2p, uno

a  $101,7 \pm 0,1$  eV y otro a  $102,7 \pm 0,1$  eV. En las 3 muestras prensadas isostáticamente utilizando diferentes medios de mezcla, la contribución de mayor valor de energía, en el doblete correspondiente al pico Si2p aparece a valores  $\geq 103,0$  eV.

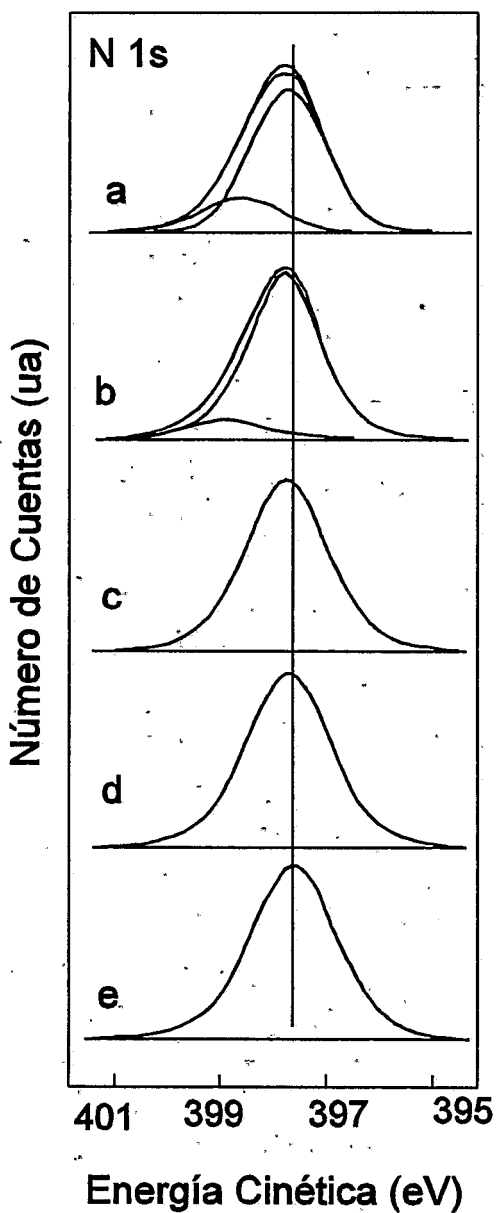
En la Fig. 4.47 se observa que las muestras procesadas por colaje en escayola presentan el perfil del pico N1s asimétrico, el cual ha sido desdoblado en dos componentes de energía 397,6 y 398,6 eV, de la misma forma que ocurre en el polvo de partida,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Sin embargo, las muestras preparadas por prensado isostático presentan solo un pico N1s simétrico y que, por lo tanto, no puede ser desdoblado. Este hecho indica, en principio, que ocurre una acentuada oxidación de los enlaces Si-N en las muestras conformadas por prensado isostático.

Las relaciones atómicas O/Si en la última columna de la Tabla 4.19, indican que la oxidación en las muestras prensadas preparadas por molienda del polvo en seco y en las preparadas en alcohol, es la misma que la observada en las muestras coladas utilizándose el agua y el alcohol como vehículos de las suspensiones. No obstante, cuando la mezcla se realiza en agua, para su posterior prensado, las relaciones atómicas encontradas son muy distintas: O/Si=0,56 y N/Si=1,22. Estos valores contrastan con los valores de 0,28 y 1,36, respectivamente, encontrados para el polvo de partida. Ambos hechos confirman que el enlace Si-N del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en verde es fuertemente alterado por la humedad.

Las muestras coladas en escayola fueran obtenidas utilizándose el dispersante HTMA para estabilizar las suspensiones preparadas en los dos tipos de vehículo líquido, agua y alcohol isopropílico que, a su vez, afectan de forma distinta a las características de superficie del polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Las muestras coladas utilizando el alcohol isopropílico presentan valores de O/Si menores y valores de N/Si mayores que los encontrados para las muestras coladas utilizándose agua como vehículo de suspensión.



**Fig.4.46** Espectros del pico Si2p del Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: (a) colado a partir de suspensiones acuósas (CE - agua); (b) CE - isopropanol; (c) prensado isostático en seco (PI - seco); (d) PI - agua; (e) PI - isopropanol.



**Fig.4.47** Espectros del pico N1s del Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: (a) colado a partir de suspensiones acuosas(CE - agua); (b) CE - isopropanol; (c) prensado isostático en seco (PI - seco); (d) PI - agua; (e) PI - isopropanol.

**Tabla 4.19** Energías de enlace (BE) de la capa electrónica y relaciones atómicas de las muestras de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sometidas a distintas condiciones de procesamiento.

Procesamiento	O1s (eV)	Si2p (eV)	N1s (eV)	N/Si	O/Si
$\text{Si}_3\text{N}_4$ polvo	532,7	101,6 (72) 102,6 (28)	397,6 (80) 398,6 (20)	1,35	0,28
SN - CE - agua	532,6	101,6 (77) 102,6 (23)	397,5 (82) 398,3 (18)	1,27	0,33
SN - CE - alcohol	532,5	101,7 (86) 102,8 (14)	397,7 (88) 398,7 (12)	1,39	0,31
SN - PI - en seco	532,7	101,7 (88) 103,2 (12)	397,7	1,26	0,33
SN - PI - agua	532,6	101,8 (85) 103,0 (15)	397,7	1,22	0,56
SN - PI - alcohol	532,6	101,7 (79) 103,0 (21)	397,7	1,31	0,34

Los valores entre paréntesis se refieren a los porcentajes atómicos.

Con el fin de verificar la reproducibilidad de las condiciones de proceso con relación a los cambios que pueden ocurrir en la superficie del nitruro de silicio, se hace imprescindible la comparación simultánea de las relaciones N/Si y O/Si. Los valores encontrados en las muestras coladas indican que al utilizar como vehículo el alcohol se presentan menos oxidadas que las muestras preparadas con agua, de acuerdo con los valores encontrados para la contribución de mayor energía al pico Si2p (23% para las coladas en agua y 14% para las muestras coladas en alcohol). Debe hacerse notar que esta tendencia en el porcentaje de las contribuciones al pico Si2p, no es la misma que presentan las muestras prensadas, aunque se hayan seguido las mismas condiciones de preparación.

En resumen, los resultados expuestos para el polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  muestran que se obtienen sensibles diferencias en las muestras preparadas a partir de mezclas en agua y posterior prensado isostático. O sea, el agua claramente afecta a la superficie de las partículas y aumenta de forma significativa la oxidación del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . No obstante, en el caso de colaje, el efecto del agua no es tan marcado. En los procesos de conformado por colaje en escayola se utiliza HTMA como dispersante. Este aditivo que promueve un alto valor de pH en la suspensión, puede favorecer la formación de grupos amino en la superficie. Este hecho y el aumento de la concentración de nitrógeno debido a la adición del dispersante (que incluye este elemento en su composición) permite la formación de una capa parcialmente oxidada la cual puede estar actuando como una protección a una posterior oxidación del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

De acuerdo con los valores encontrados para los picos N1s, el colaje en escayola da lugar a la formación de ambas formas, nitruro y oxinitruro mientras que en prensado isostático el nitrógeno está solamente asociado al  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . El mismo comportamiento, se puede observar también en los picos Si2p. En las muestras conformadas por prensado isostático, las contribuciones de más altas energías del orbital Si2p, tienden a aumentar sus valores, cuando se comparan con las coladas en escayola. En las muestras prensadas isostáticamente se observa que la oxidación progresa para formar  $\text{SiO}_2$ . Este hecho, está directamente relacionado con la ausencia de contribución del pico N1s, a la vez que la forma oxinitruro ya ha sido completamente oxidada hasta la sílice.

#### 4.5.4 INFLUENCIA DE LOS ADITIVOS DE SINTERIZACIÓN EN EL COMPORTAMIENTO DE OXIDACIÓN DEL $\text{Si}_3\text{N}_4$

Con el fin de verificar la influencia de los aditivos de sinterización en la oxidación superficial del compacto en verde resultante de las distintas rutas del proceso, los análisis por XPS fueron realizados también en muestras de nitruro de silicio con los aditivos preparadas en las mismas condiciones que en el caso del nitruro de silicio puro. La Fig. 4.48 presenta los espectros correspondientes a la composición  $\text{Si}_3\text{N}_4 + 3 \text{ \%p. Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ \%p. Y}_2\text{O}_3$  (SN3A3Y). De la misma forma que en la Fig. 4.43, el espectro de la Fig. 4.48 muestra los picos correspondientes a las emisiones de los orbitales N1s, Si2p y O1s, los picos complementarios de los Rayos X, los picos  $\text{O}_{\text{KLL}}$  y  $\text{N}_{\text{KLL}}$  inducidos por las emisiones Auger, el pico C1s relativo al carbono y los picos Al2p y Y3d debidos a la presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Dado que estos aditivos se encuentran en baja concentración, sus picos pueden ser más fácilmente identificados expandiéndose el eje-Y. En la misma Fig. 4.48, se presenta una magnificación de los picos en un intervalo de energía entre 1050 - 1200 eV. Como se señala, los picos principales Si2p y Si2s están acompañados de pequeños picos a 1093 eV (Y3d), 1120 eV (Al2s) y 1178 eV (Al2p). Las posiciones y los áreas de los picos han sido medidos varias veces para cada ventana espectral.

Utilizándose el mismo procedimiento del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro, las Figs. 4.49 y 4.50 muestran los espectros de deconvolución para los picos Si2p y N1s referentes a los compactos en verde de composición SN3A3Y sometidos a las mismas condiciones de conformado estudiadas para el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro. También se ha analizado una muestra de igual composición preparada por colaje bajo presión (CP) en las condiciones optimizadas descritas en secciones anterior (método de mezclado B, presión de 6,3 MPa).

Las energías de enlace para los picos se presentan en la Tabla 4. 20. En este caso el espectro referente al O1s también es simétrico y emite a  $532,6 \pm 0,1$  eV que corresponde a enlaces del tipo Si-O.

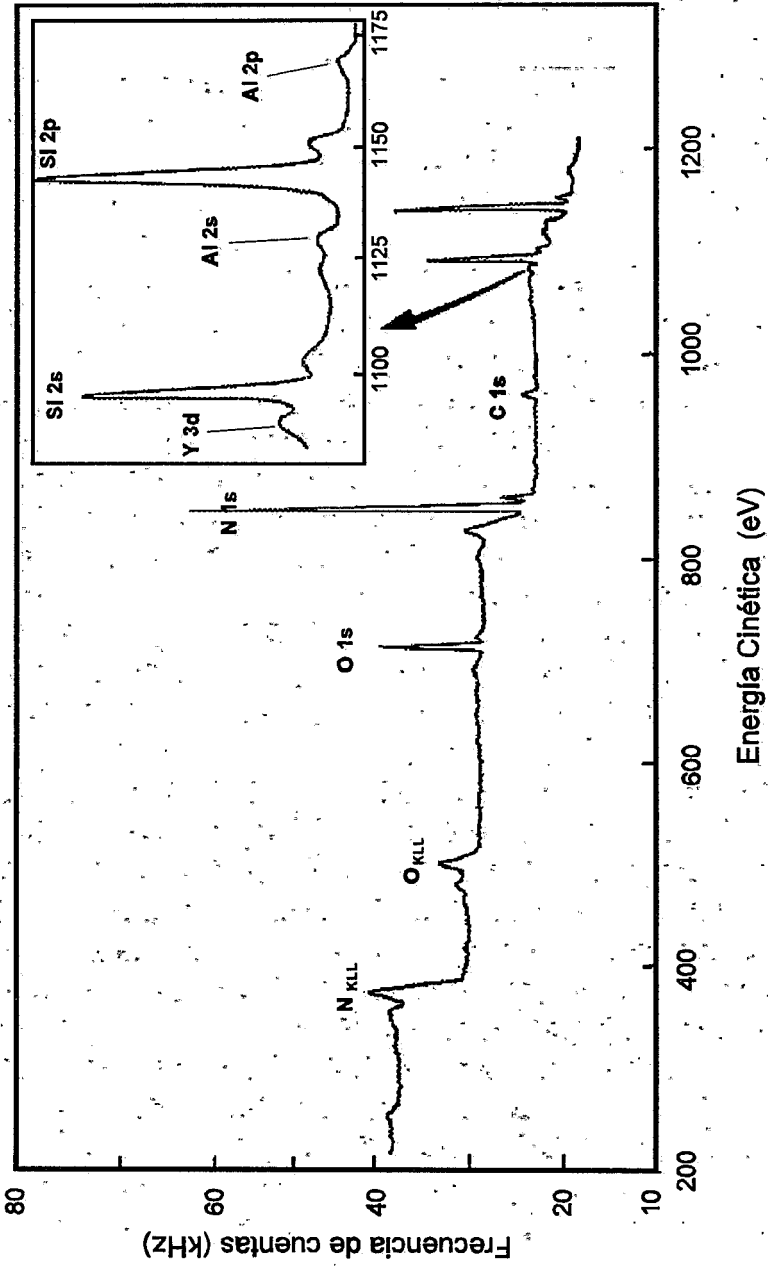


Fig.4.48 Espectro de XPS de la muestra SN3A3Y - d - PI. [d: seco; PI: prensado isostático].

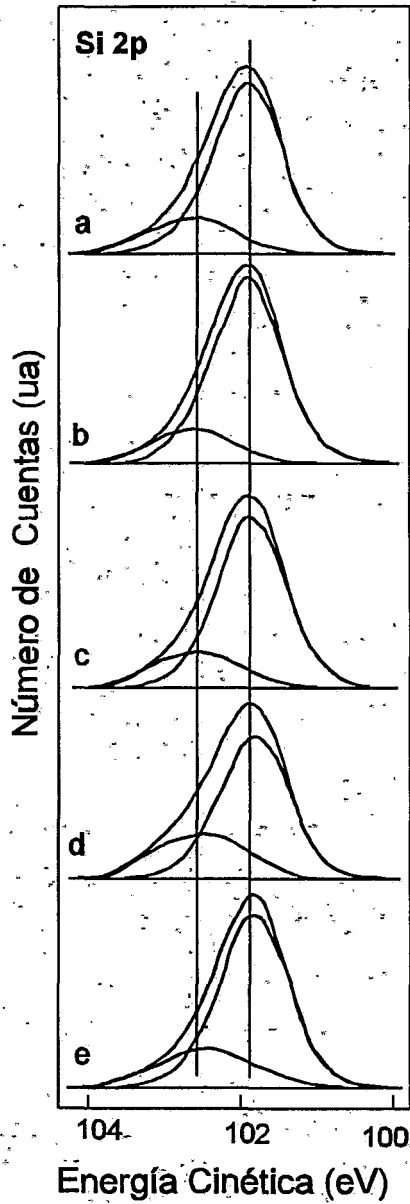
**Tabla 4.20.** Energía de enlace (eV) de las muestras de composición SN3A3Y obtenidas en diferentes condiciones de procesamiento. [ PI: prensado isostático; CE: colaje en escayola, CP: Colaje bajo presión].

Muestras	O1s	Si2p	N1s	Al2p	Y3d
SN3A3Y seco - PI	532,7	101,8 (84%) 103,0 (16%)	397,7	74,8	158,2
SN3A3Y alcohol - PI	532,6	101,7 (84%) 102,8 (16%)	397,6	74,8	158,4
SN3A3Y agua - PI	532,5	101,7 (83%) 102,8 (17%)	397,6 (82%) 398,5 (18%)	74,7	158,9
SN3A3Y agua - CE	532,5	101,6 (65%) 102,3 (35%)	397,5 (87%) 398,5 (13%)	74,8	158,8
SN3A3Y alcohol-CE	532,5	101,5 (75%) 102,4 (25%)	397,5 (84%) 398,5 (16%)	74,9	158,9
SN3A3Y agua-CP	—	101,8 (83%) 103,0 (17%)	397,7 (86%) 398,7 (14%)	74,6	157,0

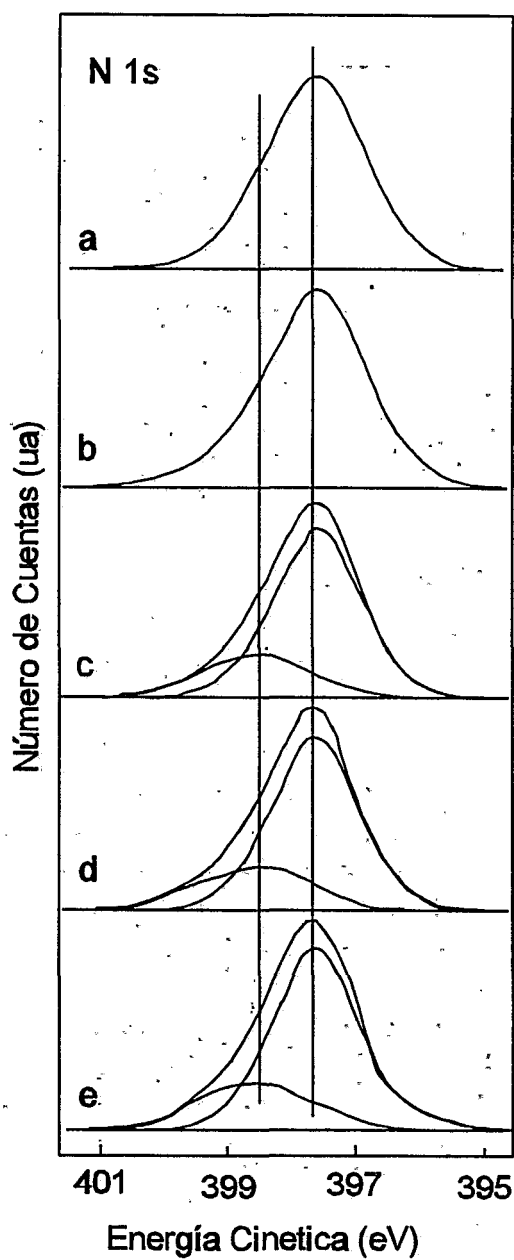
Los picos Si2p en la Fig. 4.49, son asimétricos, presentan dos contribuciones. La de menor energía, localizada a  $101,7 \pm 0,1$  eV, corresponde a los enlaces Si-N del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Los valores de las contribuciones de mayor energía muestran grandes diferencias dependiendo de las condiciones de procesamiento. Se puede observar en la Tabla 4.20, que en las muestras de composición SN3A3Y prensadas isostáticamente, los valores de energía de ligadura para las especies oxinitruradas son mayores que en las muestras coladas. Esta tendencia, también ha sido observada para el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro (Tabla 4.19). También la presencia de los aditivos hace que la contribución de alta energía disminuya.

En la Fig. 4.50 se observan los espectros resueltos para el pico N1s, en los que las muestras conformadas por prensado isostático presentan un único pico N1s simétrico localizado a 397,7 eV, excepto para el caso de molienda en medio acuoso. Una vez más, se observa una importante diferencia en el pico N1s, que puede obtenerse en forma de singlete o en forma de dobletes dependiendo del proceso y no de la composición, confirmando lo observado en los resultados obtenidos para el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro sometido a las mismas condiciones de proceso (Fig. 4.47).

El colaje, tanto en escayola como bajo presión, da lugar a la formación de ambas formas, nitruro y oxinitruro mientras que en prensado isostático el nitrógeno está solamente asociado al  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . El mismo comportamiento, se puede observar también en los picos Si2p. En las muestras conformadas por prensado isostático, las contribuciones de más alta energía del orbital Si2p, tienden a aumentar sus valores, cuando se comparan con las coladas en escayola. En las muestras prensadas isotáticamente se observa que la oxidación progresa para formar  $\text{SiO}_2$ . Este hecho, está directamente relacionado con la ausencia de contribución del pico N1s, dado que la forma oxinitruro ya ha sido completamente oxidada hasta la sílice. O sea, las muestras con los aditivos presentan las mismas tendencias que las muestras de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sin los aditivos óxidos. La forma en que progresa la oxidación superficial depende esencialmente de los tratamientos a que se someta al polvo hasta obtener la pieza final, así como del propio grado de oxidación del polvo de partida.



**Fig. 4.49** Espectros Si2p para compactos de composición SN3A3Y.  
 (a) PI- seco; (b) PI- isopropanol; (c) PI- agua; (d) CE- agua; (e)  
 CE- isopropanol.



**Fig. 4.50** Espectros N1s para compactos de composición SN3A3Y. (a) PI - seco; (b) PI - isopropanol; (c) PI - agua; (d) CE - agua; (e) CE - isopropanol.

La Tabla 4.21 muestra las relaciones atómicas superficiales en compactos en verde de composición SN3A3Y. Es evidente que para cualquier condición de proceso, la relación O/Si aumenta con la presencia de los óxidos,  $Al_2O_3$  y  $Y_2O_3$ , cuando se compara con los valores encontrados para el  $Si_3N_4$  puro procesado en las mismas condiciones. No obstante, también en este caso, la extensión de la oxidación sigue siendo diferente entre las muestras coladas en escayola y las prensadas isotáticamente. Comparándose los resultados con los del  $Si_3N_4$  puro, se observa que cuando el  $Si_3N_4$  con los óxidos se cuele a partir de suspensiones acuosas, la relación O/Si aumenta de 0,33 a 0,38 y cuando se hace en alcohol, de 0,31 a 0,38. En las muestras obtenidas por prensado isostático homogeneizadas en seco, la relación O/Si es de 0,41 y aumenta en la homogeneización en medio líquido. El alcohol no promueve un alto grado de oxidación (O/Si = 0,44), pero la molienda en agua aumenta la relación a valores de 0,57, que es un valor muy alto en relación con los encontrados para las muestras coladas, tanto en agua como en alcohol. También se puede observar que en la muestra molida en seco y prensada, la relación O/Si aumenta y la relación N/Si disminuye. El mismo efecto se observa para los polvos prensados y previamente molidos en medio líquido. Estas observaciones se encuentran en buena concordancia con las observaciones realizadas por Bergström<sup>[66]</sup>.

**Tabla 4.21** Relaciones atómicas determinadas para los compactos de composición SN3A3Y [PI: prensado isostático; CE: colaje en escayola; CP: colaje bajo presión].

MUESTRAS	N/Si	O/Si	Al/Si	Y/Si
SN3A3Y-seco-IP	1,30	0,41	0,026	0,024
SN3A3Y-alcohol -IP	1,29	0,44	0,020	0,022
SN3A3Y-agua-IP	1,33	0,57	0,021	0,001
SN3A3Y-agua-CE	1,34	0,38	0,020	0,026
SN3A3Y-alcohol-CE	1,42	0,38	0,007	<0,001
SN3A3Y-agua-CP	1,30	0,34	0,019	0,017

En cuanto a las relaciones atómicas encontradas para los aditivos (Al/Si e Y/Si), según los análisis de XPS reflejados en la Tabla 4.21, se observa, una vez más, una gran diferencia entre las muestras prensadas y coladas. Las muestras prensadas muestran una relación Al/Si de 0,026 (en seco), 0,020 (en alcohol) y 0,001 (en agua). En el caso de las muestras coladas en escayola y coladas bajo presión, las relaciones Al/Si a partir de suspensiones preparadas en medio acuoso (Al/Si = 0,020 y 0,019 respectivamente), son similares a las obtenidas por prensado previa homogeneización con alcohol. Por otra parte, para las suspensiones preparadas en medio orgánico este valor disminuye hasta 0,007. Un comportamiento similar se ha observado también para la relación Y/Si. Para las muestras coladas a partir de suspensiones en medio acuoso, Y/Si es de 0,026 y para las suspensiones en medio orgánico es <0,001. Los valores encontrados para Y/Si en las muestras prensadas preparadas con agua son muy bajos lo que puede ser debido a la formación de aglomerados de  $Y_2O_3$  durante las etapas de mezcla o debido a la difusión de la ytria a lo largo del material durante el secado. Este hecho es probablemente debido a la baja estabilidad de los óxidos en las suspensiones de  $Si_3N_4$  preparadas en medio orgánico. En medio acuoso los valores obtenidos, tanto para el prensado como para el colaje, son muy similares.

Las relaciones O/Si y N/Si encontradas en las muestras SN3A3Y son consecuencia de dos contribuciones, la de los aditivos y la de los cambios en la superficie debido a las diferentes condiciones de proceso.

Los óxidos presentes en la superficie del nitruro pueden aumentar la relación O/Si en un factor  $f$  de acuerdo con la relación:

$$f = \left( \frac{Al}{Si} + \frac{Y}{Si} \right) \times \frac{3}{2} \quad (4.2)$$

La oxidación originada por las diferentes etapas de proceso puede calcularse a partir de la diferencia entre la concentración de oxígeno (O/Si) después de cada etapa de proceso con y sin los aditivos.

La Tabla 4.22 muestra las contribuciones de los diferentes procesos en el oxígeno total. La segunda columna muestra la contribución debida a la presencia de los óxidos, y la tercera, la debida a las distintas condiciones de proceso, tales como el medio de homogeneización (en seco, en agua o en

alcohol) y el método de conformado (prensado isostático, colaje en escayola). La contribución de los aditivos de sinterización en la oxidación se encuentra entre  $f = 0,06 - 0,08$  para las muestras prensadas después de mezcladas en seco o en alcohol y para las coladas en escayola preparadas en medio acuoso. Las muestras resultantes de los procesos de mezclado en agua y prensadas presentaron una alta oxidación y una baja contribución de los óxidos, debido posiblemente a un fenómeno de reaglomeración de la ytria durante la molienda. Para el caso de colaje en alcohol, las relaciones Al/Si e Y/Si son muy bajas, posiblemente por no haberse alcanzado una buena estabilidad de la suspensiones resultando en una baja homogeneidad en el compacto. En el colado bajo presión, debido a la velocidad inherente a este proceso de conformado, el tiempo de proceso no es suficiente para que ocurra cualquier inestabilidad en la suspensión resultando en una mayor homogeneidad.

Todas las medidas se han realizado en superficies internas del compacto. No obstante, se observó que, en las muestras coladas, las regiones en contacto con el molde presentan altos valores tanto de Al/Si (0,299) como de Y/Si (0,094).

**Tabla 4.22** Contribuciones a la oxidación determinadas por XPS para la composición SN3A3Y [PI: prensado isostático; CE: colaje en escayola].

Muestras	Oxígeno total (% at)	Oxígeno de los aditivos $3(Al/Si+Y/Si)/2$	Oxígeno de otras fuentes
SN3A3Y-seco - PI	0,128	0,075	0,053
SN3A3Y-alcohol - PI	0,161	0,063	0,098
SN3A3Y - agua - PI	0,289	0,034	0,255
SN3A3Y-agua - CE	0,103	0,069	0,034
SN3A3Y- alcohol - CE	0,099	0,011	0,088

Los resultados muestran que el proceso de colaje en escayola de suspensiones acuosas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , no proporciona considerable oxidación en la superficie del polvo del nitruro de silicio como normalmente se pensaba. Sin embargo, sí se aprecia una cierta contaminación del molde de escayola, afectando apenas a algunas capas atómicas en la superficie externa a la pieza. Los resultados encontrados en el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro sometido a las mismas condiciones de procesamiento confirman estos resultados. En este sentido se han realizado algunos experimentos en las superficies en contacto con el molde. La presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  ha sido detectada en las muestras coladas a partir de suspensiones preparadas tanto en medio acuoso como orgánico. La Fig. 4.51 muestra un espectro de la muestra colada en escayola a partir de una suspensión acuosa. Para observar mejor los picos referentes al Ca 2p, el espectro ha sido ampliado en el intervalo de energía de 890 a 910 eV.

La aparición de calcio en la superficie de la pieza colada demuestra la interacción existente entre el molde y la pieza que se forma durante el colado. Para confirmar este aspecto se han realizado diversos análisis por XPS en superficies de fractura interna y en superficies externas en contacto con el molde (Fig. 3.7) de piezas de composición SN3A3Y conformadas por colaje a partir de suspensiones preparadas en agua y en alcohol isopropílico. En la Tabla 4.23, se muestran las energías de ligadura correspondientes a los picos Si2p y N1s.

**Tabla 4.23** Energías de ligadura (eV) de las zonas interna (I) y externa (E) de muestras coladas en agua y en alcohol isopropílico.

Muestra	Si2p	N1s	Al2p	Y3d
SN3A3Y agua-I	101,6 (65)	397,6 (89)	74,8	158,8
	102,3 (35)	398,6 (11)		
SN3A3Y agua-E	101,7 (94)	397,3	74,7	158,7
	103,2 (6)			
SN3A3Y alcohol-I	101,5 (75)	397,5 (84)	74,9	158,9
	102,4 (25)	398,5 (16)		
SN3A3Y alcohol-E	101,4 (76)	397,5 (86)	75,0	158,9
	102,6 (24)	398,6 (14)		

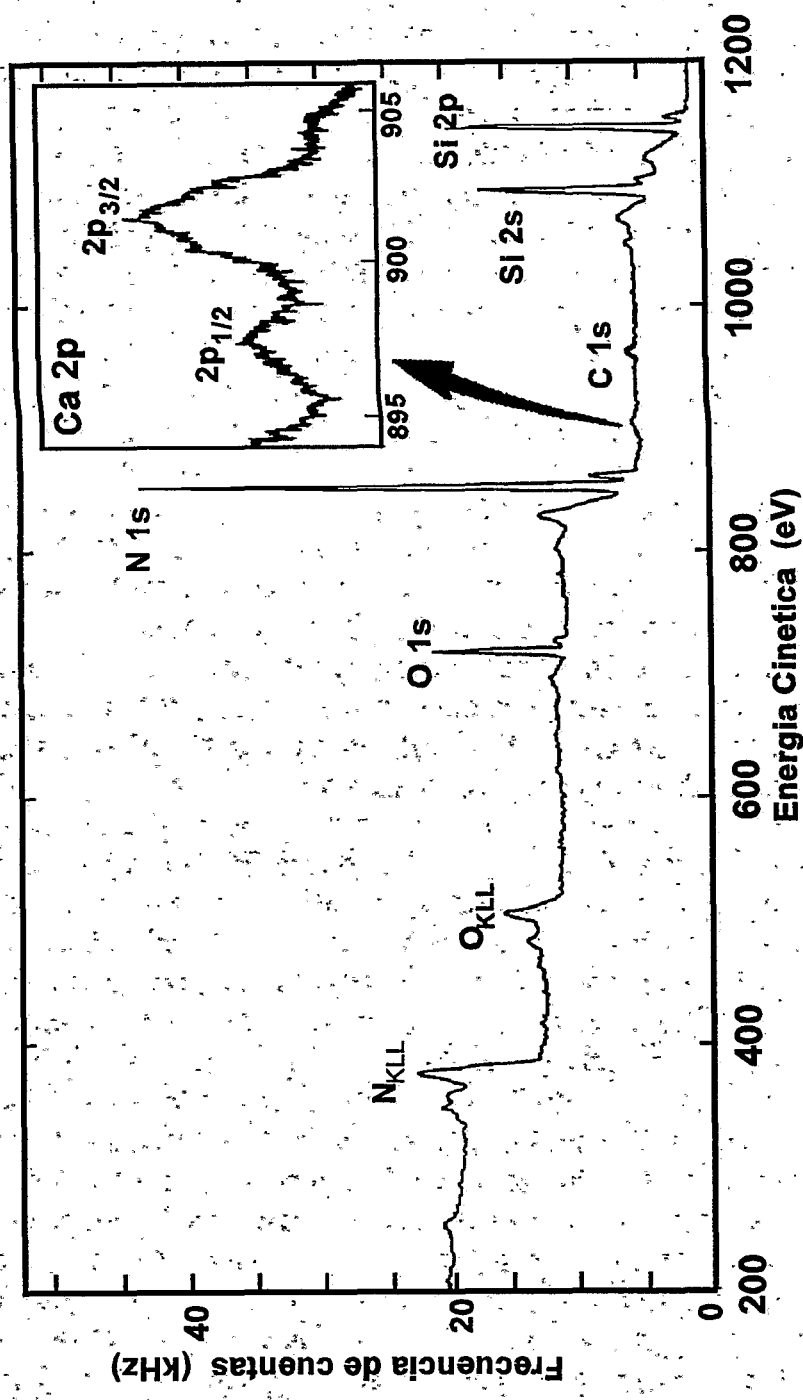


Fig. 4.51 Espectro general obtenido por XPS a partir de la muestra SN3A3Y - agua - CE con el pico referente al orbital Ca2p ampliado.

Como se aprecia en esta tabla, en el caso de muestras coladas preparadas en isopropanol no se observan diferencias entre la zona interior de la pieza y la zona en contacto con el molde, lo que sugiere que la interacción con el molde es poco significativa. Sin embargo, en el caso de muestras preparadas en agua, los análisis en el interior y en la zona en contacto con el molde presentan diferencias significativas. En la parte interior las energías de ligadura son similares a las obtenidas para muestras preparadas en alcohol y se han comentado anteriormente. En el caso de la zona en contacto con el molde, las diferencias son notorias. Por una parte, el pico N1s es simétrico y no puede desdoblarse, lo que sugiere que las especies de oxinitruro se han oxidado hasta la forma de sílice, por lo que no aparecen en el espectro. Por otra parte, en el caso del pico Si2p, que sí se puede deconvolucionar en un doblete, la componente de mayor energía está situada a un valor de 103,2 eV, frente a los valores de 102,3 a 102,6 eV encontrados en los otros casos. La componente menos energética está localizada a 101,7 eV, valor ligeramente superior al habitual. Todo ello demuestra la tendencia a la oxidación del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  durante el conformado por colaje. Dado que esta tendencia no se manifiesta en la zona interior del material, cabe pensar que la oxidación tiene lugar como consecuencia de las reacciones entre la suspensión y el molde durante el proceso de colaje, y que ocurre tan solo en la superficie más externa hasta una profundidad de unas pocas capas atómicas.

Análogos resultados se han detectado en los análisis efectuados en muestras de composición SN6A6Y, en los que los picos Si 2p se desplazan hacia valores de mayor energía. Así, la superficie interna del material revela la existencia de un doblete cuyo máximo se obtiene a energías de ligadura de 101,6 y 102,3 eV en proporciones de 60% y 20%, respectivamente. Sin embargo, el análisis efectuado en la zona del material en contacto con el molde revela un cambio de posición de los máximos del doblete hacia energías de ligadura de 101,5 y 103,3 eV en proporciones de 65 y 35%, respectivamente. Es decir, independientemente de la composición, la zona del material que ha estado en contacto con el molde experimenta una fuerte oxidación de las especies oxinitruadas para formar sílice, si bien este efecto es puramente superficial y afecta tan solo a las primeras capas atómicas de la superficie. Las relaciones atómicas superficiales N/Si son muy inferiores en la zona de contacto con el molde (1,266 para la composición SN6A6Y) con respecto a la zona interna (1,301 para la misma composición). Por el contrario,

la relación O/Si pasa de ser 0,520 en la parte interna a 1,040 en la exterior (para la misma composición SN6A6Y). La situación de los picos y la proporción relativa de los componentes es similar para ambas composiciones (SN3A3Y y SN6A6Y).

El problema de la oxidación de la superficie del colado en contacto con las paredes del molde puede resolverse simplemente desbastando esta zona de la pieza. Lógicamente, en el caso del colaje bajo presión no se usa escayola, sino que la suspensión se filtra sobre un papel, por lo que en este tipo de conformado este problema no debería de aparecer. Para confirmar este punto se han analizado muestras de composición SN3A3Y preparadas por colaje bajo presión. Como en el caso del colaje se ha determinado el espectro de XPS en una superficie interna y en una superficie externa (en contacto con el molde, que en este caso es de acero recubierto de papel). La Tabla 4.24 muestra las energías de ligadura obtenidas para los picos N1s y Si2p en ambos casos. Como se observa, en este caso no existe ninguna diferencia entre las distintas zonas del compacto, por lo que no existe ningún tipo de interacción con el molde, lo que supone una fuerte ventaja del colaje bajo presión frente al colaje en escayola.

**Tabla 4.24** Energía de ligadura de muestras SN3A3Y preparadas por colaje bajo presión.

Muestra	Si 2p	N 1s	Al 2p	Y 3d
Zona interna	101,5 (83)	397,4 (86)	74,6	157,0
	102,7 (17)	397,4 (14)		
Zona externa	101,6 (82)	397,4 (90)	74,6	157,1
	102,7 (18)	397,5 (10)		

Por otra parte, siguiendo las pautas establecidas a lo largo de esta memoria, una vez determinado el efecto de los distintos parámetros de procesamiento en el estado de oxidación superficial, se ha procedido a la medida y registro del espectro de XPS de muestras optimizadas preparadas utilizando el polvo de ytria molido (composición SN3A3Ym).

En este caso, los picos Si2p y N1s se pueden desdoblar en 2 componentes cada uno. La Tabla 4.25 muestra las energías de ligadura de los picos resueltos, así como las relaciones atómicas superficiales.

Comparando estos valores con los obtenidos para las muestras preparadas análogamente pero con ytria sin moler (Tablas 4.20 y 4.21) se observa que en las muestras con ytria molida la energía de ligadura de la componente más energética del pico Si 2p es mayor y la relación N/Si es menor, Lo que sugiere una mayor oxidación cuando se utiliza  $Y_2O_3$  molido.

**Tabla 4.25** Energías de ligadura de muestras SN3A3Ym preparadas por colaje bajo presión.

Si2p	N1s	N/Si	Al/Si	Y/Si
101,6 (86)	397,5 (90)	1,30	0,021	0,019
102,7 (14)	398,6 (10)			

Los análisis de XPS son capaces de reflejar perfectamente las tendencias presentadas en estos resultados, dado que las diferencias observadas en las muestras han sido mayores que los posibles errores de medida.

Los valores encontrados en los análisis de XPS, en todas las condiciones de procesamiento estudiadas fueron comparados con los valores del contenido total de oxígeno, determinado utilizándose la técnica de fusión en gas inerte (LECO). Los resultados obtenidos por esta técnica se recogen en la Tabla 4.26 tanto para las muestras de  $Si_3N_4$  puro como para las muestras de composición SN3A3Y. En ambos casos, el contenido total de oxígeno aumenta cuando las muestras se preparan en agua. Considerando que el contenido de los aditivos es de 3% en peso para cada óxido, la contribución total del oxígeno debido a estos es de 2,05 % en peso.

De este modo, es posible estimar la contaminación de oxígeno debida a los distintos procesos midiéndose el contenido total del oxígeno en las muestras resultantes de cada ruta estudiada y restando la contribución calculada teóricamente debida a la presencia de los óxidos  $Al_2O_3$  e  $Y_2O_3$ . Los valores presentados en la Tabla 4.26 muestran contenidos de oxígeno muy similares. Los errores de la técnica de determinación están en un intervalo de

$\pm 5\%$ , que es un valor muy próximo a las variaciones medidas. No obstante, se puede observar alguna tendencia. Por ejemplo, en las muestras de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sin aditivos, el agua tiende a aumentar el contenido de oxígeno. Mientras que, en presencia de los óxidos, la oxidación producida como consecuencia del proceso es mucho menor. Se ha podido observar un considerable aumento en el contenido del oxígeno para las muestras preparadas por prensado isostático utilizándose agua como medio de homogeneización, confirmando los resultados obtenidos por XPS. En este caso, el efecto de la oxidación es lo suficientemente alto como para ser perfectamente detectado en los análisis por LECO. En las otras muestras, para detectar las variaciones es necesario recurrir a una técnica de análisis mucho más sensible, como es el caso del análisis cuantitativo hecho por XPS.

La menor contribución a la oxidación en los procesos de colaje puede ser atribuida a la presencia del dispersante utilizado para preparar las suspensiones, hidróxido de tetrametilamonio (HTMA), que aunque adicionado en muy pequeñas cantidades ( $<1,5\%$  p.) es un compuesto orgánico que puede ser absorbido en la superficie de las partículas, formando una capa que las protege de una mayor oxidación. Esto se manifiesta en el hecho de que en las muestras coladas en escayola, el pico  $\text{N}1s$  está formado por las contribuciones de dos especies, el nitruro y el oxinitruro, mientras que las muestras conformadas por prensado isostático presentan solo un pico  $\text{N}1s$ , o sea, solamente la contribución del nitruro. El mismo comportamiento se confirma en los análisis de los picos  $\text{Si}2p$  donde, aunque estén formados por la contribución de dos especies para todas las condiciones de procesamiento, los valores de energía más altos aparecen en las muestras conformadas por prensado isostático.

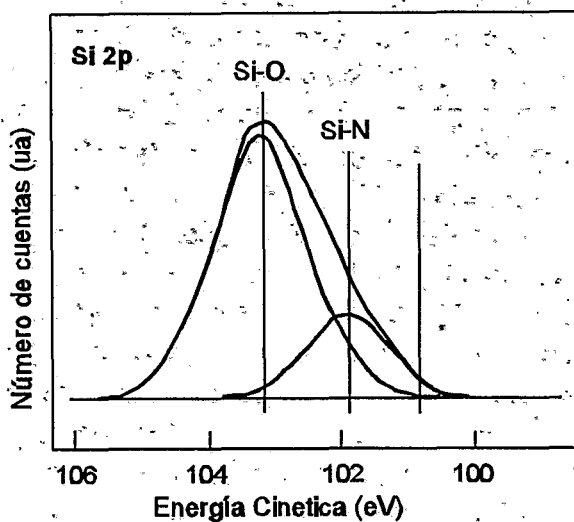
Con el fin de comprobar el efecto del HTMA sobre la adsorción del oxígeno en la superficie del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , se analizaron muestras coladas a partir de suspensiones de composición SN3A3Y, dispersadas según los mismos procedimientos (proceso B), pero estabilizadas con NaOH. Aunque la presencia del sodio no es recomendable bajo el punto de vista de propiedades finales del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , el NaOH proporciona valores de pH suficientemente altos como para obtener suspensiones estables similares a las obtenidas con adiciones de HTMA (sección 4.3).

El análisis por XPS de la muestra colada en agua y defloculada con NaOH presenta diferencias cualitativas importantes con respecto al resto de

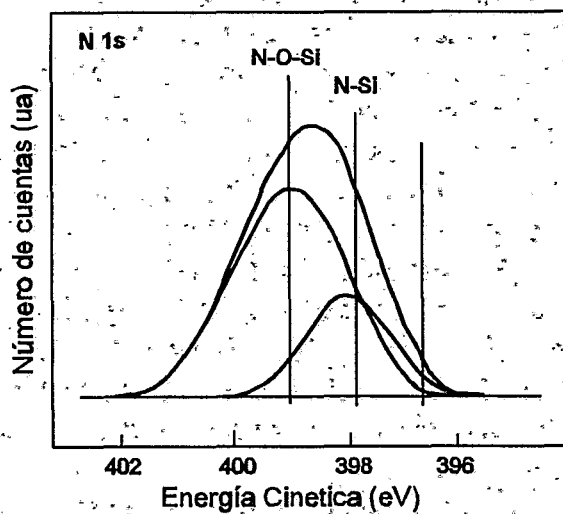
las muestras analizadas en este estudio. Como en todas las muestras preparadas por colaje (Tablas 4.19 y 4.20) los picos Si2p y N1s del espectro están constituidos por dobletes, que revelan la presencia de enlaces Si-N de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y de especies oxinitruradas. Los componentes del pico Si 2p aparecen a energías de ligadura de 101,9 eV y 103,2 eV, lo que sugiere la oxidación superficial hasta la formación de sílice. Lo más importante de estos resultados es resaltar que la especie mayoritaria es la de mayor energía (71%). Esta predominancia de la especie oxidada no se ha observado en ningún otro caso de los considerados en este estudio, lo que demuestra el alcance de la oxidación en esta muestra. La Fig. 4.52 muestra el pico Si 2p obtenido así como los picos resultantes de su deconvolución. De igual forma, el pico N 1s se puede desdoblar en dos componentes correspondientes a enlaces del tipo  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y  $\text{Si}_x\text{N}_x\text{O}$ , que aparecen a energías de ligadura de 397,6 eV y 398,6 eV en proporciones relativas de 26/74, respectivamente, como se muestra en la Fig. 4.53.

**Tabla 4.26** Contenido de oxígeno determinado por LECO para las muestras obtenidas - por las distintas condiciones de procesamiento, ( $\text{O}_2$  p%), [PI: prensado isostático; CE: colaje en escayola].

Proceso	SN	SN3A3Y	Contaminación del proceso
polvo inicial	1,7	-	-
PI - seco	1,9	3,7	1,5
PI- alcohol	2,1	4,0	1,9
PI - agua	2,7	4,0	1,9
CE - agua	2,3	3,7	1,6
CE - alcohol	-	3,7	1,6



**Fig. 4.52** Pico Si2p obtenido en muestras coladas, dispersadas con NaOH.



**Fig.4.53** Pico N1s obtenido en muestras coladas dispersadas con NaOH.

Comparando estos valores de la muestra preparada con NaOH, es decir, sin la presencia de amonio, con los valores encontrados para muestras de composición y procesos similares pero preparadas con HTMA (Tablas 4.21 y 4.22), las diferencias encontradas en el comportamiento frente a la oxidación presentadas por las intensidades relativas de los picos Si2p y N1s indican claramente el papel destacado que juega el dispersante utilizado en la preparación de suspensiones de alto contenido en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Además de su comprobada eficiencia como dispersante [207], también actúa como un agente inhibidor de la progresiva oxidación de la superficie del polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  cuando se halla en suspensión acuosa. No obstante, las intensidades relativas a los picos Al2p y Y3d de los aditivos de sinterización no presentaron diferencias significativas cuando se comparan los valores encontrados en las dos condiciones. La presencia de especies distintas en suspensión no alteró la distribución de los aditivos de sinterización. O sea, para las condiciones estudiadas, la estabilidad de los aditivos de sinterización está más relacionada con el pH del medio que con las especies presentes en suspensión.

Con el fin de demostrar el efecto de apantallamiento del defloculante HTMA en la superficie del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se ha realizado un análisis por MET de alta resolución del polvo de partida y del polvo mantenido en suspensión acuosa con HTMA durante 7 días, en las mismas condiciones de concentración, agitación, etc., que las empleadas para el colaje. Las Figs. 4.54 y 4.55 muestran las micrografías de MET, los microanálisis de rayos X (EDX) y los espectros de difracción de electrones obtenidos para ambos casos.

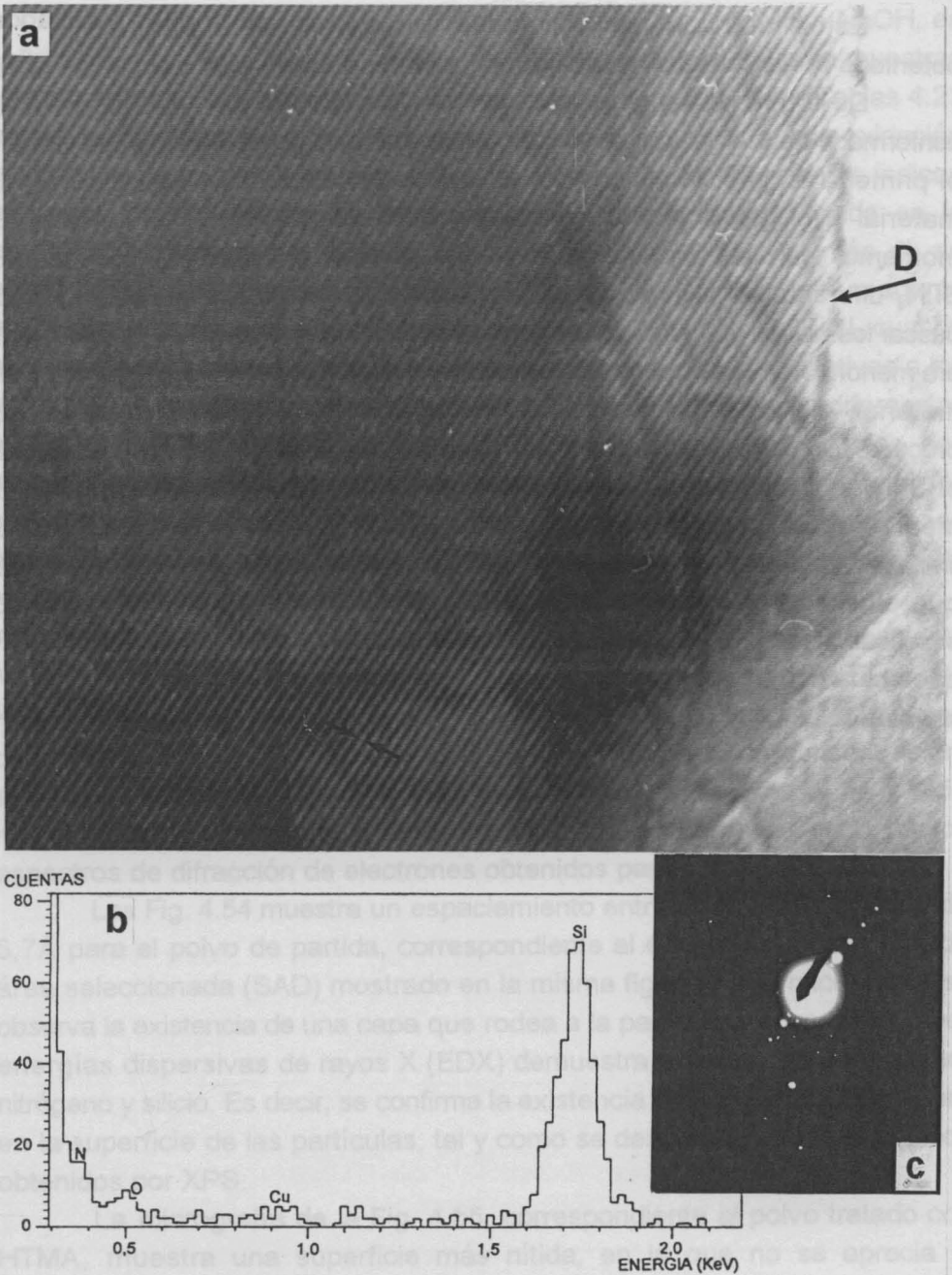
Las Fig. 4.54 muestra un espaciado entre planos de difracción de  $6,7\text{\AA}$  para el polvo de partida, correspondiente al espectro de difracción de área seleccionada (SAD) mostrado en la misma figura. En la micrografía se observa la existencia de una capa que rodea a la partícula y cuyo análisis por energías dispersivas de rayos X (EDX) demuestra la presencia de oxígeno, nitrógeno y silicio. Es decir, se confirma la existencia de especies de oxinitruro en la superficie de las partículas, tal y como se desprende de los resultados obtenidos por XPS.

La micrografía de la Fig. 4.55, correspondiente al polvo tratado con HTMA, muestra una superficie más nítida, en la que no se aprecia la existencia de una capa con oxinitruro rodeando a la partícula. El espectro de EDX registra la presencia de nitrógeno y silicio, pero no de oxígeno, lo que demuestra la menor oxidación en superficie de esta muestra.

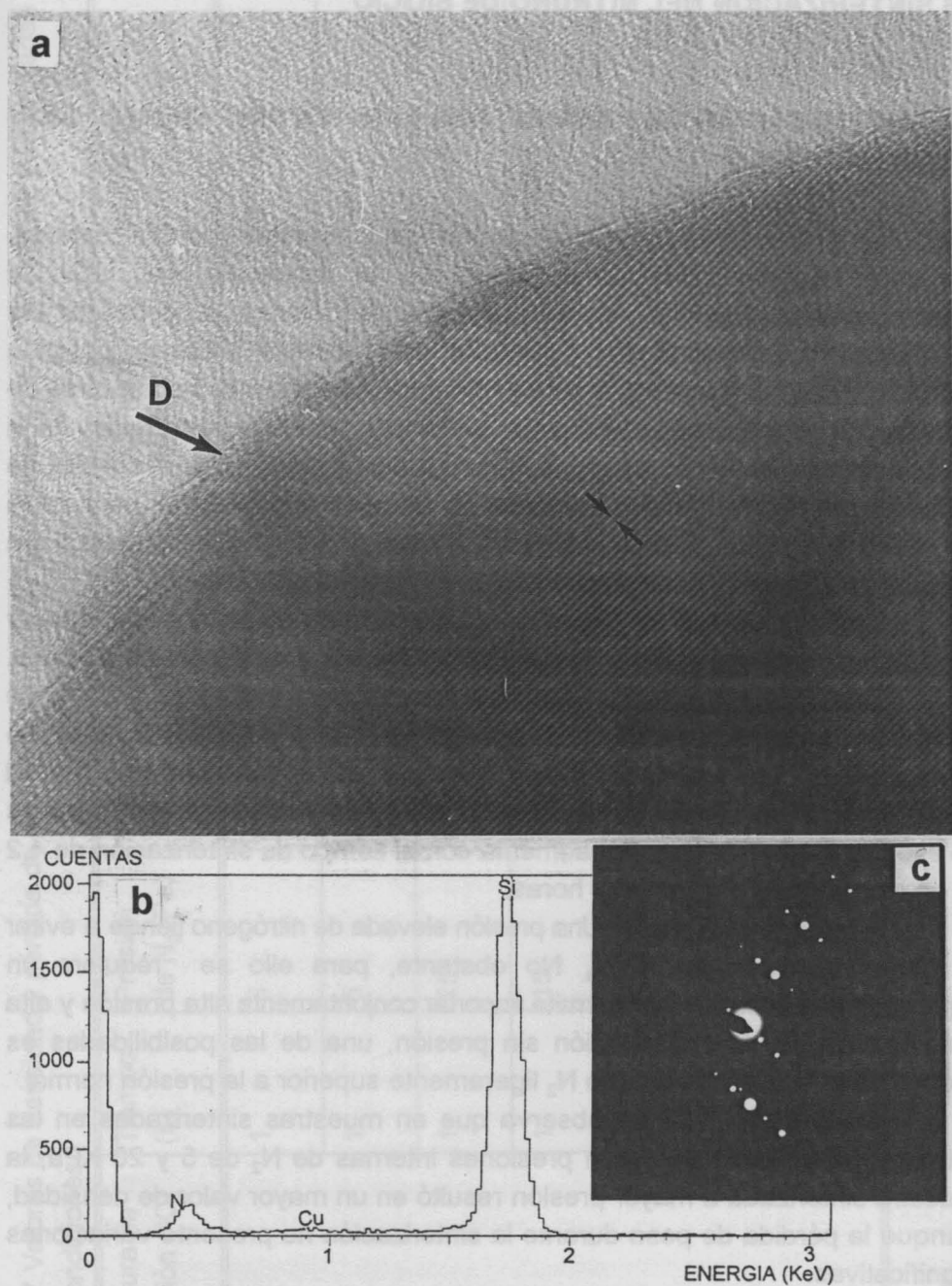
demuestra la menor oxidación en superficie de esta muestra.

Estos resultados están en perfecta concordancia con los resultados obtenidos por los análisis de XPS.

De todo lo anterior se extraen conclusiones de gran interés para el conformado de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y sus posibilidades de aplicación a gran escala. Este es el primer trabajo sistemático en el que se examina el estado superficial del material de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sometido a distintos tipos de procesamiento. Hasta el momento, los distintos autores se habían limitado a caracterizar polvos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  diferentes e incluso sometidos a distintos tratamientos con el fin de buscar los polvos y/o condiciones de partida en las que la oxidación superficial era menor. Una vez encontradas, procesaban dichos polvos para obtener un material, sin tener en cuenta las variaciones introducidas a lo largo del proceso. En este trabajo se ha determinado la oxidación superficial que sufre el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  durante las distintas etapas de procesamiento. Los tratamientos en medio acuoso producen un fuerte efecto de oxidación, lo que impone una limitación para el conformado por vía coloidal. Sin embargo, se ha demostrado que el uso de HTMA como defloculante en suspensiones acuosas, reduce significativamente la oxidación, debido a la formación de una capa protectora que actúa como pantalla cara a una progresiva oxidación de la superficie de las partículas.



**Fig. 4.54** Microestructura (a) y análisis por EDX (b) y SAD (c) (Región D) obtenidos por MET de alta resolución en el polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de partida (Distancia entre planos [001]  $6,7\text{\AA}$ ).



**Fig. 4.55** Microestructura (a) y análisis por EDX (b) y SAD (c) (Región D) obtenidos por MET de alta resolución en el polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mantenido en suspensión con HTMA (Distancia entre planos [001]  $6,7\text{\AA}$ ).

## 4.6 SINTERIZACIÓN DEL NITRURO DE SILICIO

### 4.6.1 OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS PARA LA SINTERIZACIÓN SIN PRESIÓN

La sinterización sin presión, aunque muy atractiva económicamente, presenta algunas dificultades, como es la tendencia del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a descomponerse. Por ello, en este estudio se trataron de optimizar las condiciones de tratamiento térmico para evitar o minimizar la descomposición del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  debido al aumento de la temperatura. Las distintas condiciones de sinterización estudiadas se evaluaron en función de la densidad final y de la pérdida de peso de las muestras durante el tratamiento térmico. Para ello, se utilizaron por lo menos tres muestras de composición SN3A3Y para cada condición estudiada. Dichas muestras fueron conformadas por colaje en escayola de suspensiones preparadas según el procedimiento B.

En la Tabla 4.27 se muestra la influencia de distintos parámetros y condiciones de sinterización en la densidad alcanzada y en la pérdida de peso.

Tiempo de sinterización - Manteniéndose la temperatura de 1750 °C se sometieron las muestras a tiempos de tratamiento de 1 y 2 horas en lecho de polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Los resultados muestran que a esta temperatura la densidad final después de dos horas de sinterización es ligeramente superior. Como es de esperar, la pérdida de peso aumenta con el tiempo de sinterización de 4,2 % en una hora a 5,4 % en dos horas.

Presión de Nitrógeno - Una presión elevada de nitrógeno tiende a evitar la descomposición del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . No obstante, para ello se requiere un equipamiento adecuado que permita soportar conjuntamente alta presión y alta temperatura. En la sinterización sin presión, una de las posibilidades es proporcionar una atmósfera de  $\text{N}_2$  ligeramente superior a la presión normal.

En la Tabla 4.27 se observa que en muestras sinterizadas en las mismas condiciones pero con presiones internas de  $\text{N}_2$  de 5 y 20 KPa, la muestra sinterizada a mayor presión resultó en un mayor valor de densidad, aunque la pérdida de peso durante la sinterización no presentó variaciones significativas.

**Tabla 4.27** Valores de densidad y pérdida de masa resultantes de las muestras SN3A3Y coladas y sinterizadas en distintas condiciones:

Temperatura de sinterización (°C)	Tiempo (h)	Presión de N <sub>2</sub> (Pa)	Vacio	Lecho	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Pérdida de peso ( $\Delta m/m_{\text{inicial}} \times 100$ ) %
1750	1	5	ambiente	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3,07 ± 0,02	4,02 ± 0,3
	1	5	ambiente	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3,08 ± 0,02	5,4 ± 0,1
	1	15	ambiente	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3,16 ± 0,05	5,7 ± 0,4
	1	15	750°C	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3,03 ± 0,01	6,1 ± 0,1
	2	15	750°C	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> +BN	3,17 ± 0,04	5,5 ± 0,1
	2	15	750°C	SN3A3Y	3,19 ± 0,02	2,27 ± 0,05
	2	15	750°C	SN6A6Y	3,13 ± 0,03	1,57 ± 0,1

Atmósfera de Vacío Previo a la Sinterización - En todos los tratamientos de sinterización realizados, el sistema ha sido sometido a una atmósfera previa de vacío e introducción de  $N_2$  para eliminar el oxígeno de la cámara interna del horno. A fin de asegurar una mayor eficiencia en la eliminación del oxígeno adsorbido tanto en el polvo como en las muestras, se mantuvo el vacío de 0,1 Pa hasta la temperatura de  $750^\circ C$ .

Los resultados muestran que hubo una reducción en los valores finales de densidad y un aumento en la pérdida de peso de hasta 6,1%, cuando se utilizaba como lecho polvo de  $Si_3N_4$ . Sin embargo, este tratamiento demostró ser muy eficaz cuando se utilizaban otros tipos de lecho, como se describe a continuación.

Lecho de Sinterización - Al sumergir la muestra en un lecho de polvo se busca crear una atmósfera en equilibrio con el  $Si_3N_4$  o aislarlo del medio oxidante. Como se ha visto, al utilizar polvo de  $Si_3N_4$  como lecho se observa que la pérdida de peso varía en una proporción de 4 a 6 % en relación a la masa inicial. El BN en atmósfera de  $N_2$  es muy estable y, en principio, dada su inercia química, actúa como un aislante para el  $Si_3N_4$ . Haciéndose un recubrimiento con spray de BN sobre las muestras a sinterizar y sumergiéndolas en polvo de  $Si_3N_4$  se observó que aunque las muestras sinterizadas presentaban buenos valores de densidad media, la pérdida de masa con la sinterización era de 5,5 %. El hecho de que el BN sea relativamente inerte a la temperatura de sinterización, hace que no sufra la misma contracción que el  $Si_3N_4$  durante su densificación. En consecuencia, se forma un hueco entre la muestra y la capa de BN que, al romperse, expone el  $Si_3N_4$  al contacto con el lecho de  $Si_3N_4$  dando un resultado bastante similar al encontrado cuando se usa solamente el lecho de polvo de  $Si_3N_4$ . Cuando se lleva a cabo la sinterización utilizando un lecho de polvo con la misma composición que la muestra, o sea, de composición SN3A3Y, tiene lugar un aumento en la densidad y una acentuada reducción en la pérdida de peso, en comparación con los casos anteriores. En este caso, el hecho de crear una atmósfera en torno a la muestra con composición similar proporciona, incluso con la descomposición del lecho, una atmósfera muy similar a la de la muestra, reduciéndose la difusión y/o evaporación. Utilizándose un lecho de composición SN6A6Y cuyo contenido de aditivos de sinterización es superior al de la muestra, la pérdida de masa es todavía más reducida y con buenos resultados de densidad media final. No obstante, en este caso, ya deja de ser

viable tanto por el aspecto económico como por la propia interacción entre muestra y lecho debido a la alta actividad del polvo.

Las micrografías obtenidas por microscopía óptica a partir de las muestras sinterizadas en los distintos lechos estudiados muestran que la composición del lecho influye marcadamente en la superficie del nitruro de silicio sinterizado (Fig. 4.56). Las muestras tratadas térmicamente en lechos constituidos por  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y por  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{BN}$  presentan en la parte externa un anillo poroso, posiblemente como consecuencia de la volatilización del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  durante la sinterización, además de presentar también una microestructura más heterogénea en comparación con las muestras resultantes de tratamientos térmicos realizados en un lecho de composición similar a la de la muestra.

En todas las condiciones de sinterización, las muestras presentaron precipitados blancos próximos a la superficie. Estos precipitados pueden ser debidos a una modificación local en la composición de la fase líquida durante la sinterización.

Las muestras utilizadas para el estudio del lecho fueron conformadas por colaje en escayola. Como se ha descrito previamente estas muestras presentan una pequeña contaminación de Ca y un mayor contenido de enlaces Si-O en la superficie de las partículas. Durante el proceso de sinterización estas especies se difunden hacia el interior de la muestra través de la fase líquida mucho más fluida como consecuencia de la presencia del ion  $\text{Ca}^{2+}$ , que produce una concentración gradiente de  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ , como ya se ha observado en el caso de pares de difusión  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{Si}_3\text{N}_4(\text{Y}_2\text{O}_3)$ <sup>[208]</sup>. A una determinada concentración de  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  en la fase líquida, puede ocurrir localmente la precipitación de silicatos de ytrio como los que se observan en la Fig. 4.56. Cuando la ytria de partida presenta un menor tamaño de partícula ( $d_{50} < 0,4 \mu\text{m}$ ), la precipitación de silicato debe de ocurrir igualmente, pero en este caso, el tamaño de precipitados es menor y están distribuidos más homogéneamente (Fig. 4.57).

Como se observa, distintos parámetros como el tiempo, el lecho de sinterización utilizado, las condiciones de calentamiento y la sobrepresión de  $\text{N}_2$ , influyen de forma conjunta los resultados finales de sinterización, siendo por lo tanto muy difícil aislar la influencia de cada parámetro en el comportamiento de sinterización del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , incluso con procedimientos experimentales sistemáticos.

A partir del estudio del efecto de los distintos parámetros involucrados en la sinterización del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , los materiales preparados en distintas condiciones de procesamiento y conformado se han sinterizado en las siguientes condiciones:

Temperatura: 1750°C.

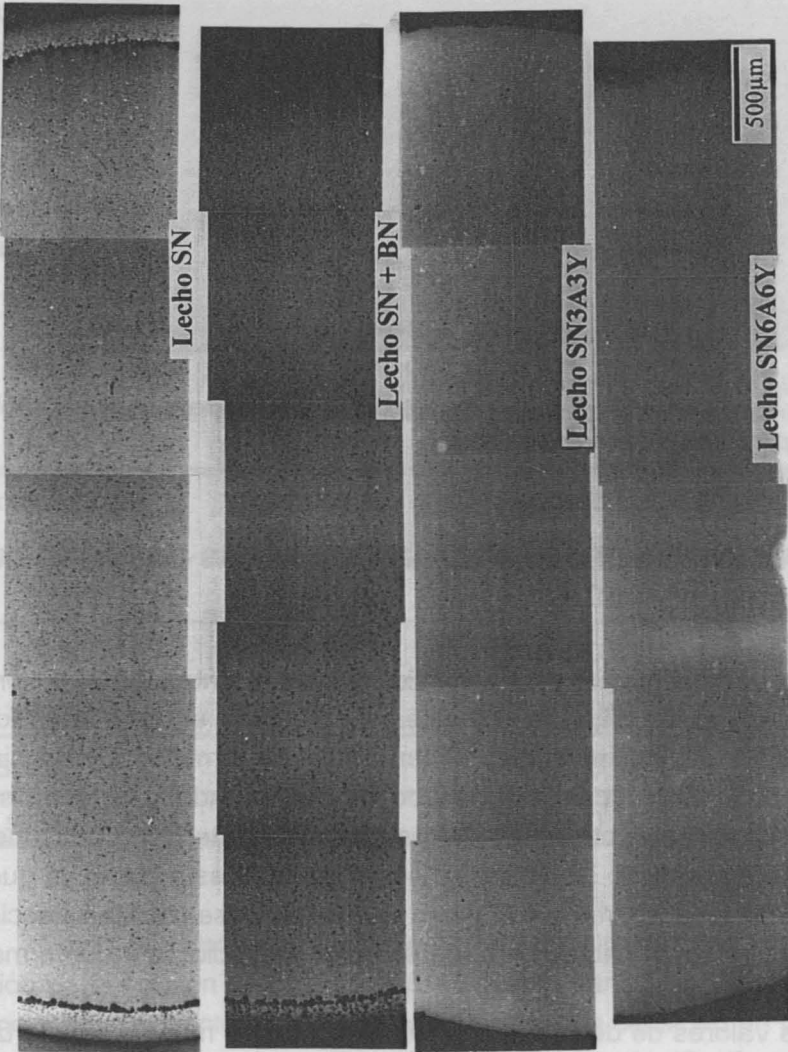
Tiempo de estancia a la máxima temperatura: 1 y 2 horas.

Velocidad de calentamiento de 10 y 20°C

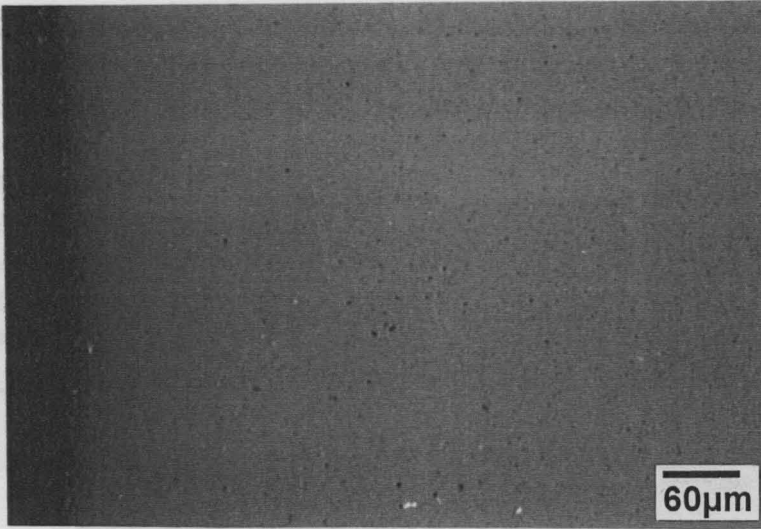
Tiempo de enfriamiento: 3 y 5 horas.

Presión de nitrógeno en la cámara del horno de sinterización: 20 KPa.

Lecho de sinterización: misma composición que las muestras.



**Fig. 4.56** Micrografías obtenidas por M.O. de secciones transversales de muestras pulidas de composición SN3A3Y sinterizadas a 1750°C/2 h, utilizando diversos lechos de sinterización.



**Fig. 4.57** Borde de una muestra de composición SN3A3Ym sinterizada en un lecho con la misma composición (Microscopía óptica sobre superficie pulida).

#### 4.6.2 SINTERIZACIÓN DE $\text{Si}_3\text{N}_4$ PREPARADO POR LAS DISTINTAS RUTAS DE CONFORMADO

Una vez optimizadas las condiciones para la sinterización sin presión de los materiales de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , se discuten y comparan en este apartado las características de los materiales sinterizados, en términos de densidad y microestructura en función del método de conformado y de las distintas variables de procesamiento estudiadas en apartados anteriores. Las muestras obtenidas por prensado isostático no se incluyen en esta parte, ya que han sido discutidas en el apartado 4.2, y han servido de base para la selección de composiciones sinterizables para los estudios de reología y conformado a partir de suspensiones.

Los valores de densidad encontrados para las muestras sinterizadas preparadas por colaje a partir de los distintos procesos de mezclado considerados se encuentran en la Tabla 4.28. Se observa que para una misma composición las muestras preparadas por el proceso de mezclado B presentan valores de densidad ligeramente superiores a las obtenidas con los procesos A y C. Como se esperaba, en el proceso B las suspensiones alcanzan una

mayor estabilidad, resultando en compactos más densos y, por lo tanto, con mayores posibilidades de alcanzar una distribución homogénea de los aditivos durante la densificación. En los procesos de mezclado B y C, las muestras preparadas con ytria previamente molida presentan valores de densidad mayores. No ocurre así en el mezclado A, en donde la alta porosidad es debida a las burbujas y la molienda de ytria no produce ninguna modificación.

En el proceso de colaje bajo presión, se ha estudiado el efecto de la presión de colaje a partir de muestras preparadas por la ruta B, bajo las condiciones optimizadas de preparación de suspensiones presentadas en la Tabla 4.11. Las variaciones dimensionales y los valores de densidad de las piezas sinterizadas obtenidas a distintas presiones se presentan en la Tabla 4.29.

**4.28 Tabla** Variación de la densidad del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sinterizado ( $1750^\circ/1\text{h}$ ) en función de los procesos de mezcla estudiados

Composición	Proceso A	Proceso B	Proceso C
SN6A	$3,07 \pm 0,01$	$3,12 \pm 0,01$	-
SN6Y	$3,10 \pm 0,02$	$3,16 \pm 0,01$	-
SN3A3Y	$3,09 \pm 0,01$	$3,18 \pm 0,03$	$3,11 \pm 0,02$
SN3A3Ym	$3,08 \pm 0,02$	$3,24 \pm 0,02$	$3,26 \pm 0,02$
SN6A6Y	$3,13 \pm 0,03$	$3,15 \pm 0,01$	$3,16 \pm 0,03$

Como se aprecia en la Tabla 4.29, las densidades de las muestras en función de la presión de colado no presentaron variaciones significativas. El mismo comportamiento se observa en los valores de densidad en verde (Tabla 4.15), que reflejan que se puede reducir de manera significativa el tiempo de conformado sin comprometer la densidad final de la pieza. Es decir, los valores finales de densidad serán, en este caso, más una función de la composición que de la velocidad que se imprime al proceso de conformado mediante el aumento de la presión aplicada.

**Tabla 4.29** Valores de densidades a partir de muestras sinterizadas obtenidas por colaje bajo presión a distintas presiones.

Muestras	Presión (MPa)	Densidad (g.cm <sup>-3</sup> )	Contracción final media(%)	Pérdida de masa (%)
SN3A3Y	1,7	3,14 ± 0,02	—	—
	3,4	3,18 ± 0,01	14,19	2,10
	6,3	3,17 ± 0,01	16,43	2,21
	10,8	3,16 ± 0,02	18,20	1,84
SN3A3Ym	1,7	3,11 ± 0,03	18,79	3,39
	3,4	3,10 ± 0,02	18,94	3,38
	6,3	3,12 ± 0,01	19,70	3,73
	10,8	3,13 ± 0,02	21,52	3,38

Tanto las densidades como la pérdida de peso y la contracción total presentan valores muy similares a las distintas presiones. Comparando los valores obtenidos a partir de suspensiones con ytria molida y sin moler, parece que en este último caso la densidad final es ligeramente superior y la pérdida de peso y la contracción tienden a ser menores. Esto podría ser debido a la menor homogeneidad del compacto con ytria sin moler, en el que aparecen precipitados de ytria más voluminosos que generan fases secundarias en puntos localizados.

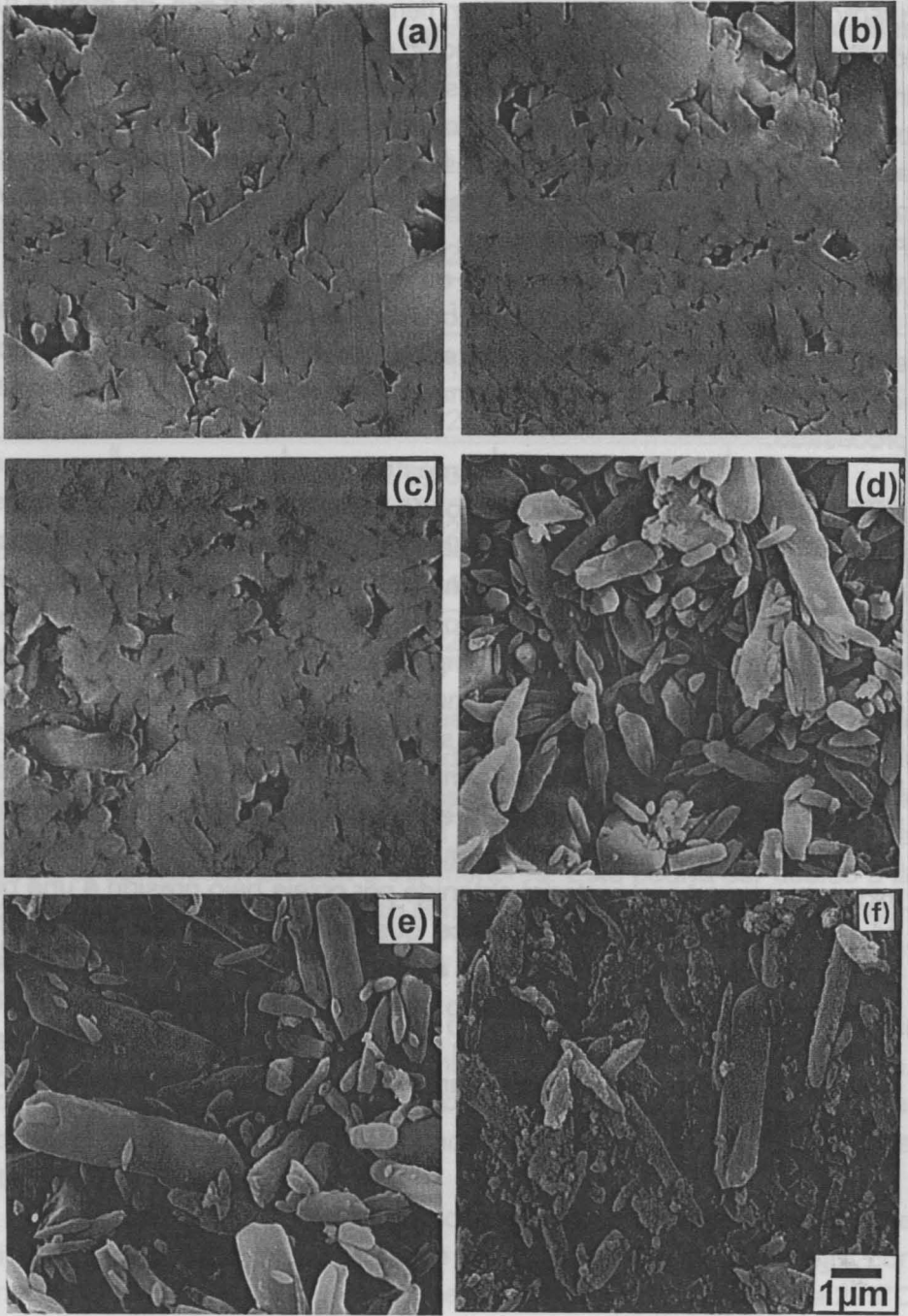
La morfología y tamaño de grano del Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> han sido estudiados a partir de superficies pulidas de las muestras sinterizadas y atacadas químicamente. Una de las dificultades que entraña la observación de compactos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> al microscopio electrónico es fijar las condiciones de ataque necesarias para resaltar los bordes de grano.

Para conseguirlo se utilizaron dos tipos distintos de ataque: ataque químico de los bordes de granos y ataque selectivo de los granos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con plasma. En el caso del ataque químico, se utilizó una mezcla alcalina a 275°C con distintos tiempos de ataque. La Fig. 4.58 muestra las microestructuras resultantes de una misma composición (SN3A3Ym-CE) sinterizada a

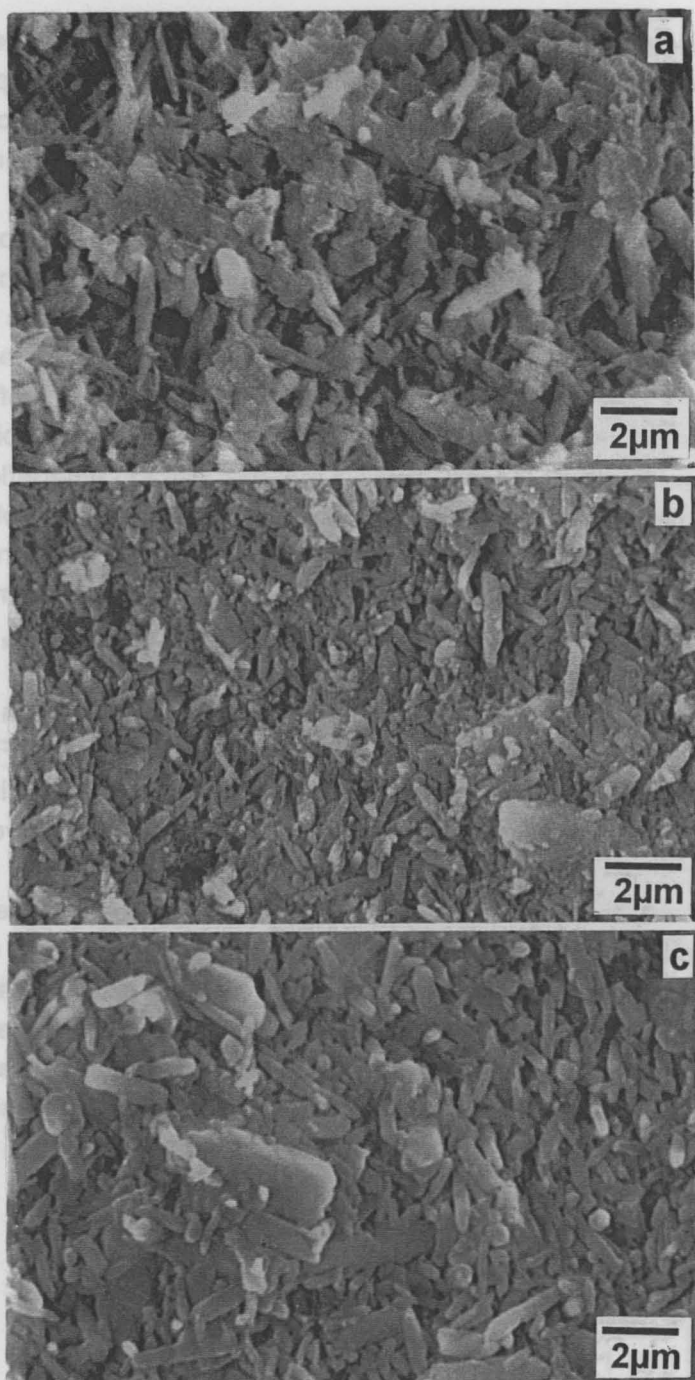
1750°C/2h. Como se puede observar, tiempos de 25-30 min. de ataque fueron los que permitieron una mejor definición de los granos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Los tiempos inferiores de ataque (10-20 min.), no son suficientes para eliminar toda la fase presente entre los granos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Por otra parte, tiempos excesivos (35 min.) además de la eliminación de las fases intergranulares, también generan un proceso de decapado de los granos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , como se aprecia en la Fig.4.58(d). El tiempo de ataque químico óptimo seleccionado para las muestras estudiadas ha sido de 25 minutos.

Una vez fijadas las condiciones de ataque, se ha llevado a cabo el análisis microestructural de los materiales de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sinterizado obtenidos por los distintos métodos de conformado y en las distintas condiciones de procesado.

La Fig. 4.59 muestra la microestructura de muestras de composición SN3A3Y obtenidas en las condiciones optimizadas para cada proceso de conformado, a saber: colaje (a), colaje bajo presión (b) y prensado isostático (c). Las dos primeras se obtuvieron tras 24 horas de mezclado en molino de bolas según la ruta B, y la última, homogeneizando en molino de atrición con alcohol isopropílico. Dado que la composición es la misma en todos los casos, el tamaño medio de grano apenas se ve afectado por el proceso de conformado utilizado. No obstante, se pueden apreciar pequeñas diferencias microestructurales derivadas del conformado. Así, en las muestras obtenidas por colaje (Fig. 4.59a), se aprecia la existencia de una matriz fina con algunos aglomerados relativamente pequeños. La Fig. 4.59b, muestra la microestructura de un material obtenido por colaje bajo presión a una presión de 6,3MPa. En este caso, parece que la matriz es más fina si bien se distinguen claramente aglomerados aislados de mayor tamaño. En el caso de las muestras obtenidas por prensado isostático (Fig. 4.59c) los granos son, en general, más uniformes, aunque de mayor tamaño. También en este caso se aprecian aglomerados de mayor tamaño localizados aisladamente a lo largo del material.



**Fig. 4.58** Micrografías obtenidas por MEB de muestras de composición SN3A3Y-CE sometidas a distintos tiempos de ataque químico: (a) 10 min.; (b) 15 min.; (c) 20 min.; (d) 25 min.; (e) 30 min.; (f) 35 min.



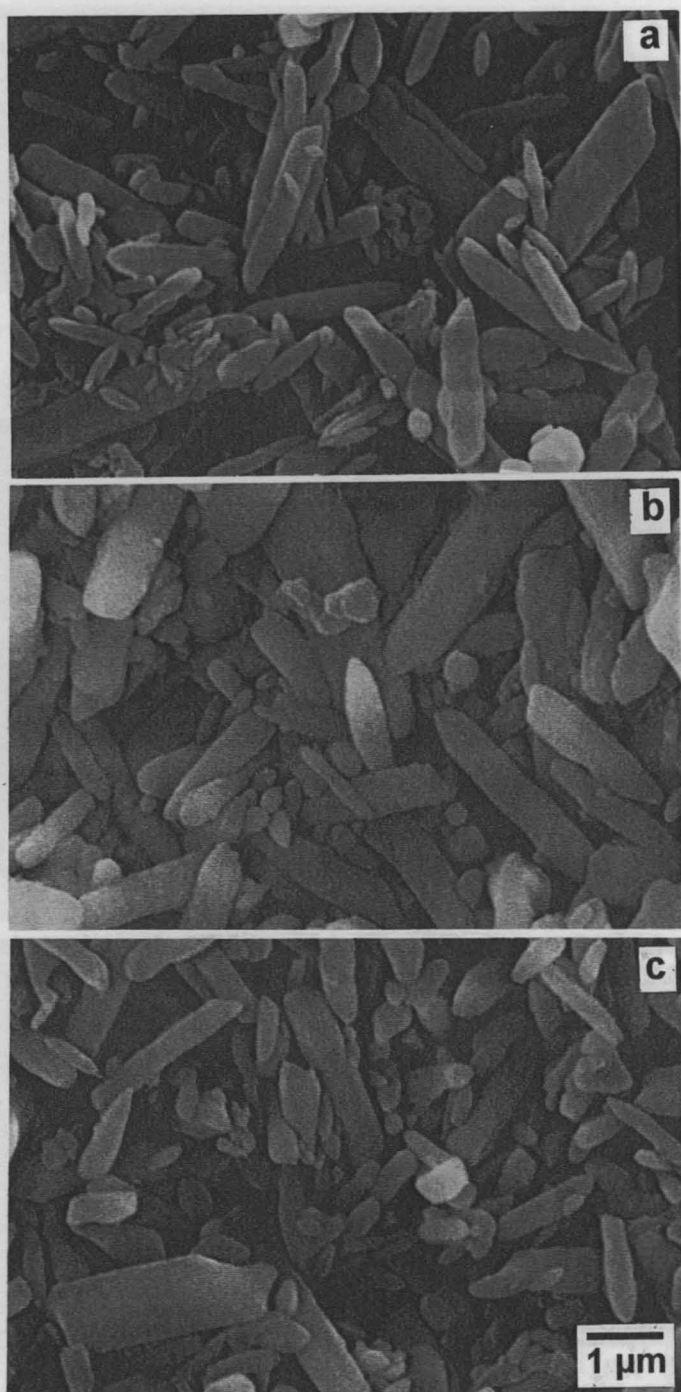
**Fig. 4.59** Microestructuras de muestras de composición SN3A3Y obtenidas en condiciones optimizadas por procesos de colaje (a), colaje bajo presión (b), y prensado isostático (c).

Análogamente, la Fig.4.60 muestra las microestructuras de materiales de composición SN3A3Ym obtenidos por colaje (a), colaje bajo presión (b) y prensado isostático (c). En este caso, la molienda previa del polvo de  $Y_2O_3$  de partida permite la obtención de microestructuras más uniformes, en las que se ha reducido de forma notoria la presencia de aglomerados.

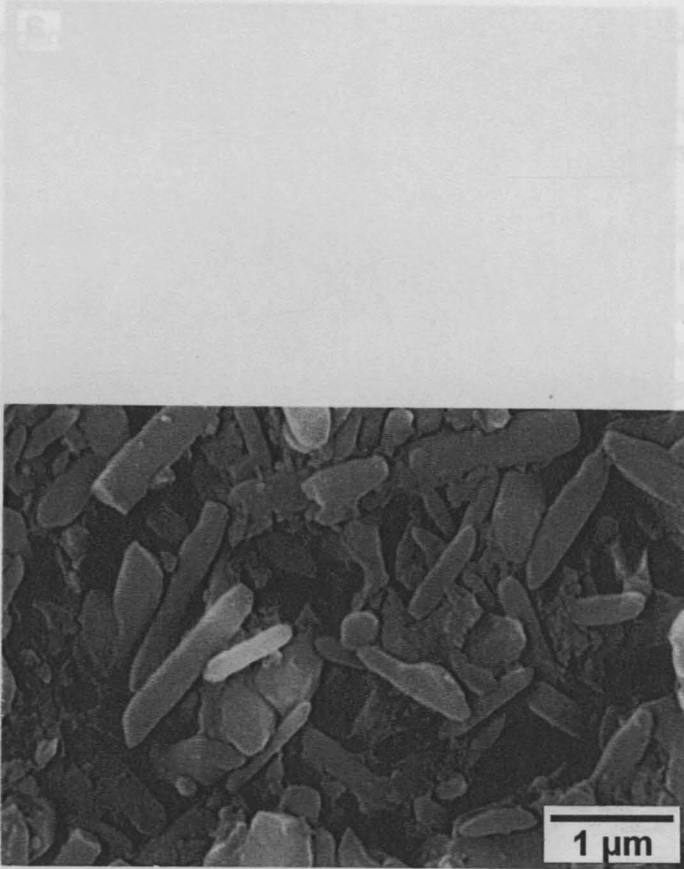
Tras el ataque químico se eliminan las fases presentes en los bordes de grano. Los cristales de  $Si_3N_4$  revelan en una microestructura bimodal, con predominancia de granos alargados en forma de agujas, típicos de la fase  $\beta$   $Si_3N_4$ , identificados por difracción de rayos X. La relación entre la longitud (c) y la anchura de los granos elongados (a), se va a reflejar en el comportamiento mecánico del  $Si_3N_4$ , dado que la estructura bimodal va a favorecer el aumento de la tenacidad del material, debido a la deflexión de las grietas por mecanismos de puenteo, de "debonding" e "interlocking"<sup>[182]</sup>. La relación longitud/anchura (c/a) de los granos es igual para los tres procesos de conformado:  $0,19 \pm 0,05$  para el  $Si_3N_4$  prensado isostáticamente,  $0,19 \pm 0,07$  para el  $Si_3N_4$  colado en escayola y de  $0,2 \pm 0,03$  para el  $Si_3N_4$  colado bajo presión.

Comparando la muestra de composición SN3A3Ym colada (Fig. 4.60b) con la muestra SN6A6Ym colada en las mismas condiciones (Fig. 4.61), se observa que ésta última presenta una mayor cantidad de fase intergranular residual, como consecuencia de la mayor concentración de aditivos presente.

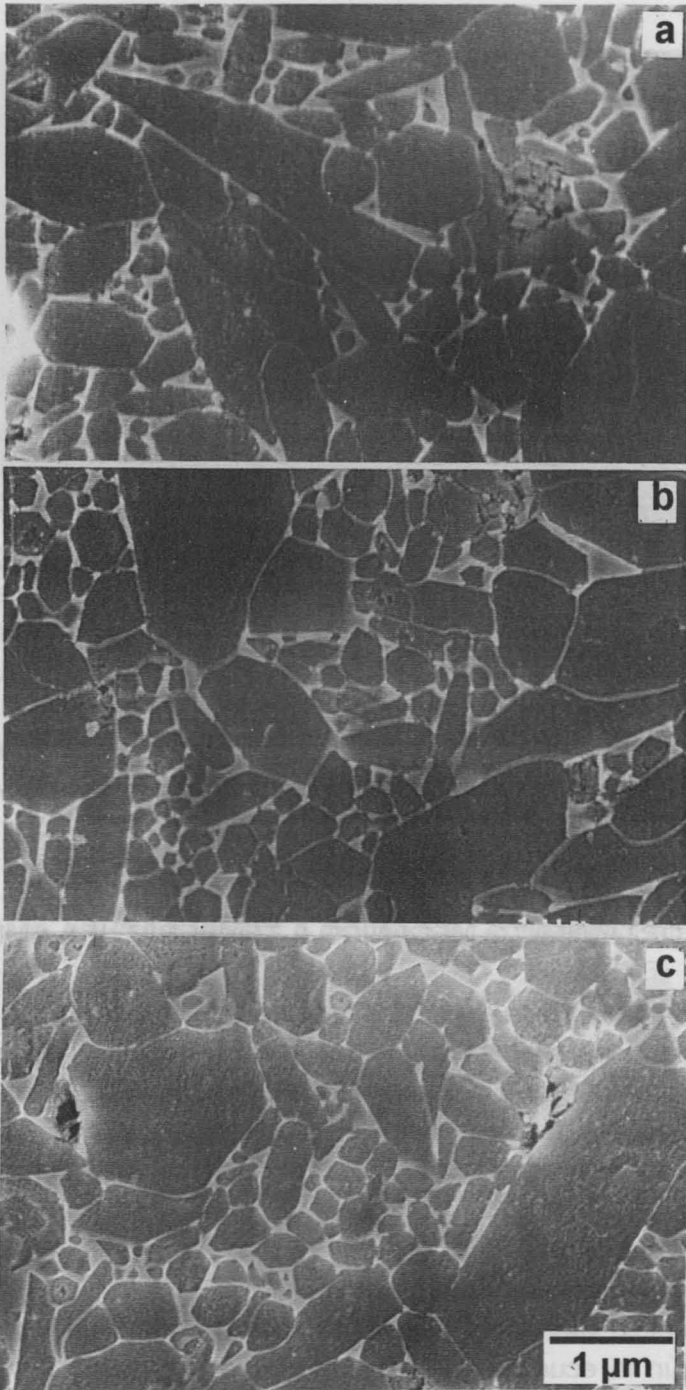
Las fases intergranulares pueden visualizarse mejor en las Figs. 4.62 y 4.63 para las composiciones SN3A3Ym y SN6A6Ym, respectivamente, preparadas en las mismas condiciones pero atacadas con plasma de  $CF_4$ . Con este tratamiento, se atacan los granos de  $Si_3N_4$  y se resaltan las fases intergranulares. En las micrografías se observa que, entre los casos estudiados, las muestras preparadas por colaje bajo presión presentaron una microestructura más heterogénea en comparación con las muestras coladas en escayola y las prensadas isostáticamente. Por otra parte, en la Fig. 4.63 se observa que el aumento en el contenido de aditivos resulta en un aumento considerable de fases intergranulares en el  $Si_3N_4$  sinterizado.



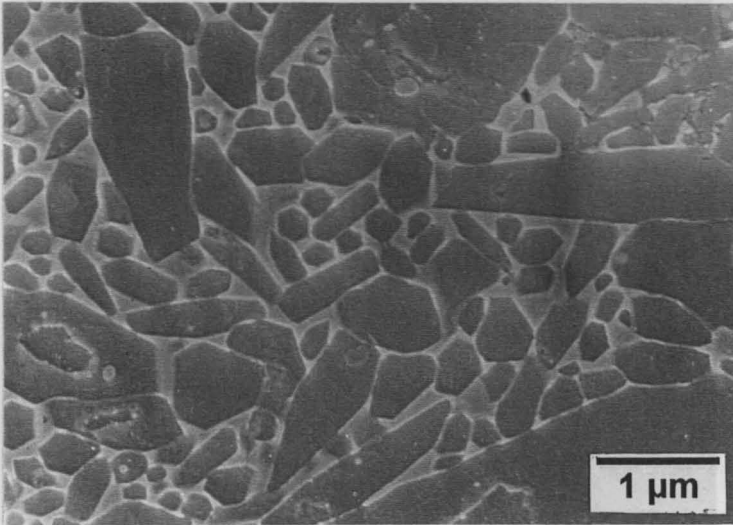
**Fig.4.60** Microestructuras de muestras de composición SN3A3Ym preparadas por distintas rutas de proceso: (a) colaje en escayola; (b) colaje bajo presión; (c) prensado isostático. MEB, ataque químico.



**Fig.4.61** Microestructura obtenida por MEB de un material de SN6A6Ym conformado por colaje, sinterizado a 1750°C/2horas y atacado químicamente.



**Fig. 4.62** Muestras de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sinterizadas y atacadas con plasma: (a) colada en escayola; (b) colada bajo presión; (c) prensada isostáticamente.



*Fig. 4.63* Micrografía obtenida por MEB de una muestra de SN6A6Ym colada en escayola y atacada con plasma.

## 4.7 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO

### 4.7.1 COMPORTAMIENTO MECÁNICO A TEMPERATURA AMBIENTE

Como parte final de este trabajo, se ha llevado a cabo una evaluación de las propiedades mecánicas de los materiales de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  obtenidos a temperatura ambiente y a alta temperatura para verificar si los materiales procesados por las técnicas coloidales descritas presentan propiedades suficientemente elevadas como para permitir su uso en aplicaciones estructurales.

#### 4.7.1.1 Módulo de Young

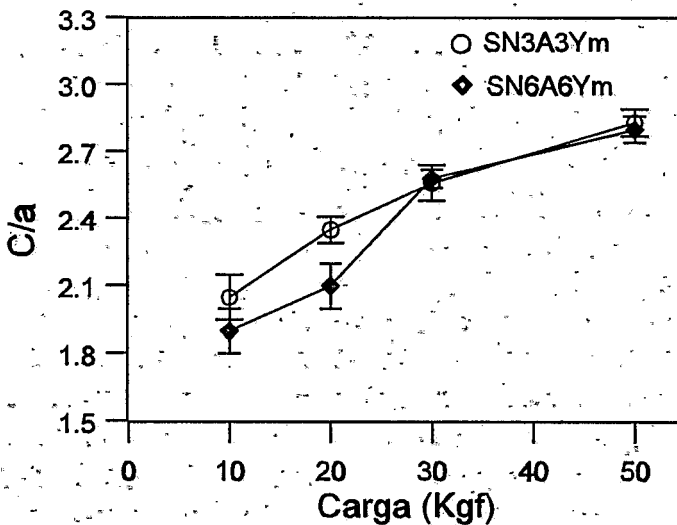
El módulo de Young teórico ha sido calculado para las muestras coladas según la ecuación 3.29 considerando la porosidad media de las mismas (4-6 %). Los valores encontrados varían de 270 a 295 GPa.

Experimentalmente el módulo de Young ha sido determinado a partir

Experimentalmente el módulo de Young ha sido determinado a partir de las medidas de vibración de las probetas según la ecuación 3.25. Los valores encontrados han sido de  $285 \pm 7$  GPa y  $305 \pm 8$  GPa para las muestras coladas de composiciones SN3A3Ym y SN6A6Ym, respectivamente. Los valores determinados experimentalmente presentan una buena concordancia tanto con los valores calculados teóricamente como con los encontrados en la literatura para materiales de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  preparados empleando técnicas de procesamiento mucho más costosas y sofisticadas, como prensado en caliente (HP)<sup>[209]</sup> y sinterización bajo presión de gas (GPS)<sup>[210]</sup>.

#### 4.7.1.2 $K_{IC}$ por la técnica de indentación

Según Palmqvist<sup>[191]</sup>, para utilizar la técnica de indentación en la determinación del  $K_{IC}$ , la relación entre la longitud de la grieta y la de huella de un indentador (Fig. 3.9) debe ser  $C/a > 2,5$ . La relación entre  $C/a$  y la carga aplicada se presenta en la Fig. 4.64 para las dos composiciones, donde se observa que es mayor de 2,5 para cargas de indentación superiores a 30 Kg. La dureza y el  $K_{IC}$  se han determinado a partir de la ecuación 3.29 aplicando una carga de 50 Kg. El módulo de Young utilizado para el cálculo de  $K_{IC}$  ha sido el medido experimentalmente para cada composición.



**Fig. 4.64** Relación entre la longitud de la grieta y la de la huella del indentador en función de la carga aplicada.

Los valores de dureza y tenacidad encontrados en las muestras coladas en escayola con distintas composiciones se presentan en la Tabla 4.29, en la que se observa una buena concordancia con los valores encontrados en la literatura para materiales de este tipo, aunque la porosidad remanente puede alterar los valores determinados por la técnica de indentación. Por otra parte, no se observan diferencias significativas entre ambas composiciones, que parecen estar más afectados por la porosidad que por la fase vítrea presente.

El uso de  $Y_2O_3$  molido parece aumentar las propiedades del material, cuando el contenido de este aditivo aumenta. Así, las composiciones SN3A3Y presentan valores similares, mientras que en la composición con 6% de  $Y_2O_3$  se aprecia un ligero aumento de  $H_V$  y de  $K_{IC}$  cuando se prepara utilizando polvo de  $Y_2O_3$  previamente molido.

**Tabla 4.29** Valores de dureza ( $H_V$ ) y de tenacidad ( $K_{IC}$ ) medidos para distintas composiciones de  $Si_3N_4$  preparadas por colaje en escayola.

COLAJE EN ESCAYOLA		
Composición	$H_V$ (GPa)	$K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )
SN3A3Y	12,8 ± 0,3	6,4 ± 0,1
SN3A3Ym	12,2 ± 0,3	6,2 ± 0,1
SN6A6Y	12,6 ± 0,3	6,2 ± 0,3
SN6A6Ym	14,1 ± 0,3	6,6 ± 0,1

En las muestras preparadas por colaje bajo presión también se obtuvieron buenos valores tanto de dureza como de  $K_{IC}$ . En la Tabla 4.30, se observa que los compactos de ambas composiciones obtenidos a distintas presiones de colaje, presentan valores muy próximos a los obtenidos para las muestras coladas en escayola. Sin embargo, el aumento de la presión de colaje parece no interferir en los valores de dureza y tenacidad de estos materiales, pese a que las velocidades de conformado son distintas, por lo que para altas presiones de colaje cabría esperar que se introdujera un mayor número de defectos.

**Tabla 4.30** Valores de dureza ( $H_v$ ) y de tenacidad ( $K_{IC}$ ) medidos para distintas composiciones de  $Si_3N_4$  preparadas por colaje bajo presión.

COLAJE BAJO PRESIÓN				
Composición	SN3A3Y		SN3A3Ymol.	
Presión de Colaje (Pa)	$H_v$ (GPa)	$K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	$H_v$ (GPa)	$K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )
1,7	12,4 ± 0,3	6,2 ± 0,2	12,4 ± 0,2	5,9 ± 0,3
3,4	13,6 ± 0,5	6,4 ± 0,1	13,0 ± 0,7	6,3 ± 0,0
5,4	12,9 ± 0,5	6,3 ± 0,1	—	—
6,3	—	—	13,0 ± 0,2	6,7 ± 0,1
10,8	13,3 ± 0,4	5,8 ± 0,4	13,9 ± 0,7	6,2 ± 0,1

#### 4.7.2 COMPORTAMIENTO A ALTA TEMPERATURA

Para evaluar las posibilidades de aplicación de los materiales de  $Si_3N_4$  procesados en este trabajo, se ha determinado el comportamiento de la tenacidad a alta temperatura. Para ello, se han seleccionado las composiciones SN3A3Ym y SN6A6Ym conformadas por colaje en escayola. A la vista de los resultados anteriores, se puede suponer que los resultados obtenidos para muestras procesadas por filtración bajo presión serán muy similares.

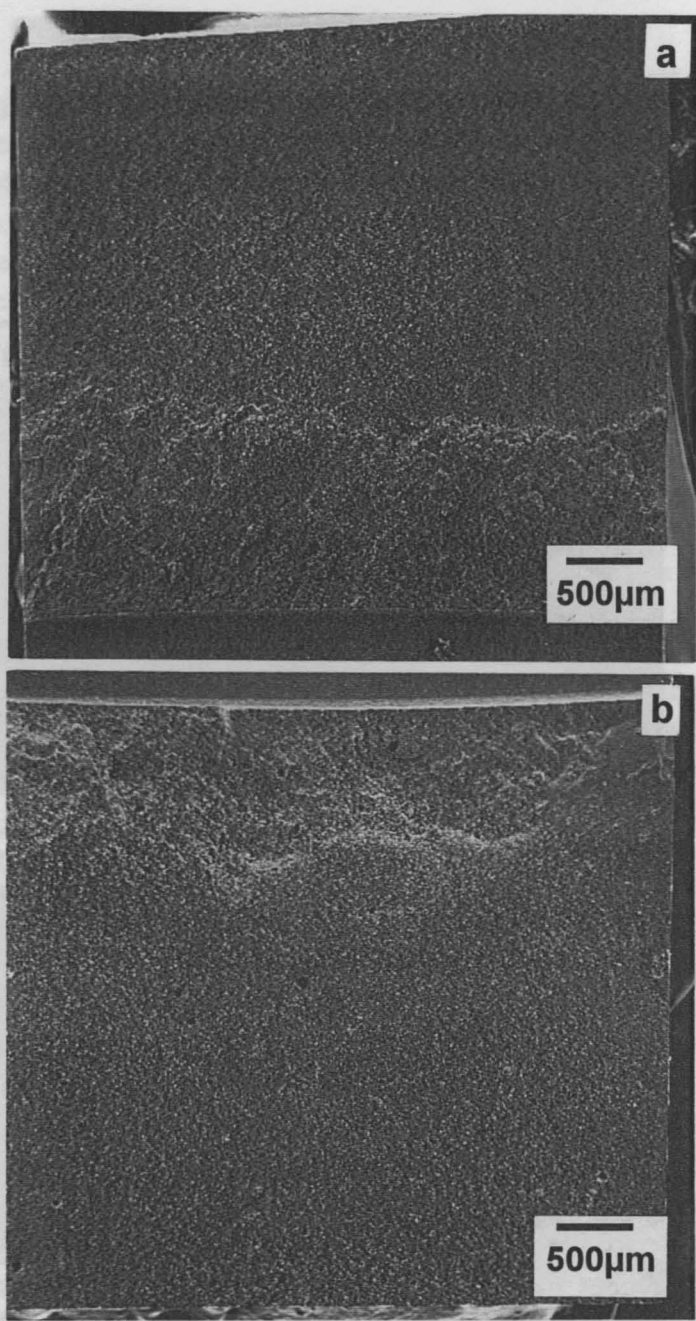
Los valores de tenacidad determinados a 1200 y 1300°C para ambas composiciones se muestran en la Tabla 4.31. Los valores de  $K_{IC}$  a 1200°C son inferiores a los determinados en los ensayos a 1300°C para ambas composiciones. Teóricamente, los valores de tenacidad de un material disminuyen al aumentar la temperatura, debido a un efecto de relajación de enlaces entre átomos.

**Tabla 4.3.1** Tenacidad a alta temperatura de materiales de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  obtenidos por colaje en escayola.

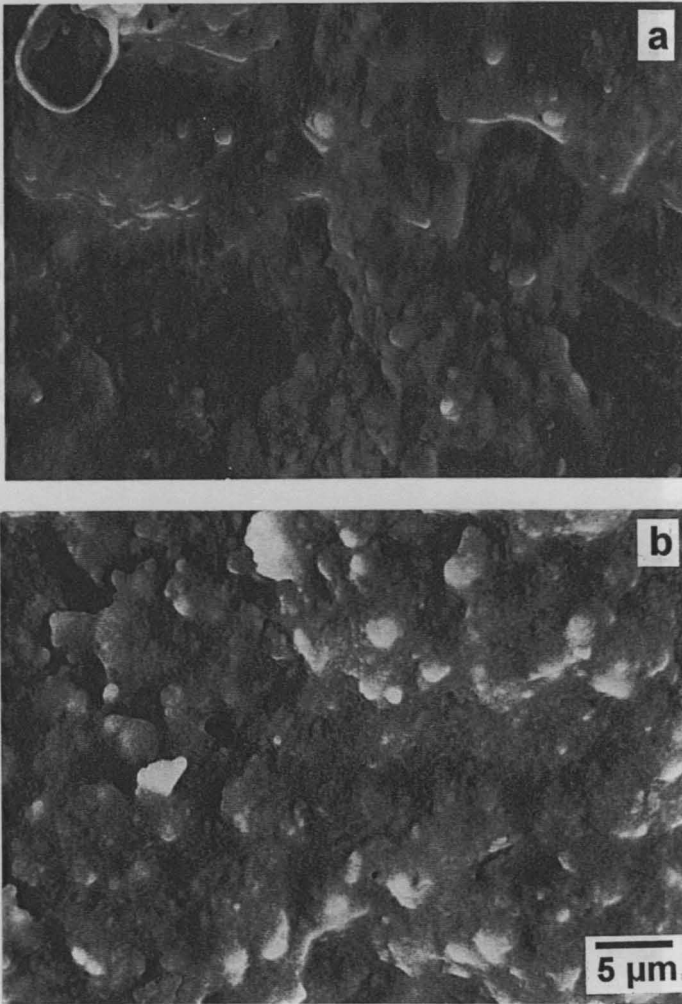
Composición	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	$K_{\text{IC}}$ ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )
SN3A3Y	1200	$4.7\pm 0.1$
	1300	$6.1\pm 0.1$
SN6A6Y	1200	$4.3\pm 0.1$
	1300	$6.6\pm 0.1$

La observación de las superficies de fractura permite explicar esta aparente contradicción. Las superficies de fractura de probetas ensayadas a  $1300^{\circ}\text{C}$  presentan zonas diferenciadas cercanas a la entalla, caracterizadas por una mayor rugosidad. Estas zonas aparecen, posiblemente, debido a una degradación previa a la fractura crítica que se desarrolla a través del resto de la probeta. La figura 4.65 muestra este efecto en probetas de composición SN3A3Ym (Fig. 4.65a) y SN6A6Ym (Fig. 4.65b).

La observación a mayor magnificación permite determinar que la fractura de estas muestras tiene lugar por fluencia del vidrio presente en el material reblandecido a la alta temperatura de ensayo ( $1300^{\circ}\text{C}$ ) o formada durante el tratamiento térmico previo al ensayo. Ambas posibilidades han de tenerse en cuenta ya que, por una parte, los materiales sinterizados poseen ya una fase vítrea y, por otra, no puede excluirse la posibilidad de que haga un efecto de oxidación que degrade el material<sup>[8]</sup>. La Figs. 4.66a y 4.66b muestran el aspecto de la superficie de fractura de composiciones SN3A3Ym y SN6A6Ym, respectivamente.



**Fig. 4.65** Aspecto general de la superficie de fractura de composiciones SN3A3Ym (a) y SN6A6Ym (b) ensayadas a 1300°C.



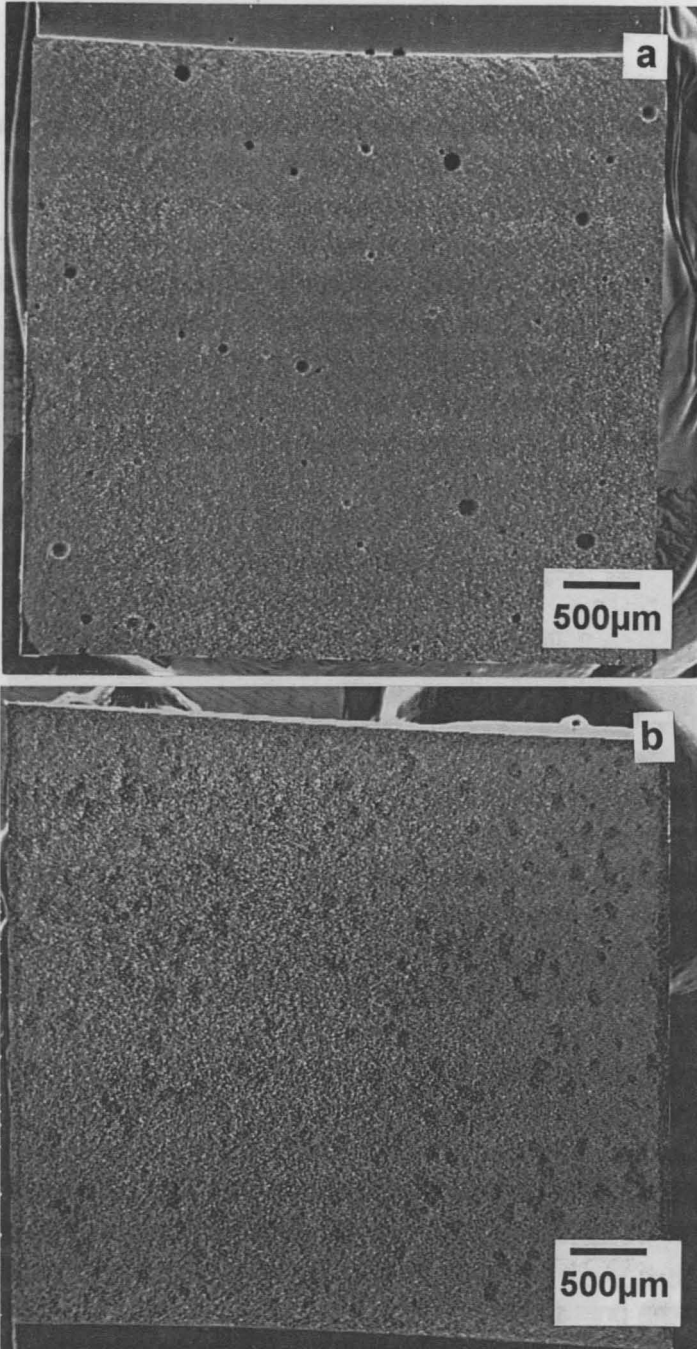
**Fig. 4.66** Superficies de fractura de composiciones SN3A3Ym (a) y SN6N6Ym (b), 1300°C.

El papel jugado por las fases vítreas reblandecidas en la fractura de los materiales cerámicos es doble <sup>[211]</sup>. Por un parte la fluencia de estas fases vítreas durante el tratamiento térmico previo al ensayo o durante la aplicación de la carga, puede producir la cicatrización de la entalla. Por otra, si la viscosidad de estas fases es alta, su fluencia bajo carga da lugar a un proceso de deformación plástica durante la fractura. Ambos fenómenos producen un reforzamiento aparente del material, que se traduce en la medida de valores de  $K_{IC}$  más alto. No obstante, en realidad, ese parámetro pierde su significado ya que su determinación exige la presencia de grietas agudas y su concepto deriva de la mecánica lineal.

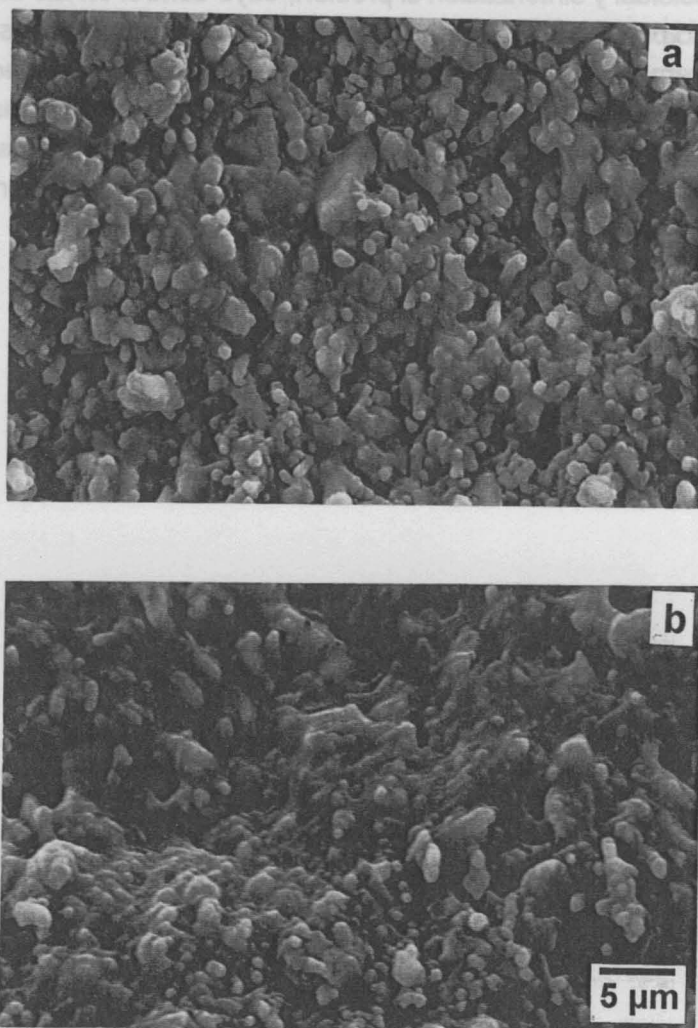
Sin embargo, los ensayos realizados a 1200°C revelan que la forma de fractura es muy distinta a la expuesta para 1300°C. En este caso no se observan zonas de procesos subcríticos, como se aprecia en las micrografías de la Figs. 4.67a y 4.67b para las composiciones SN3A3Ym y SN6A6Ym, respectivamente. A mayor magnificación (Figs. 4.68a y 4.68b) se observa que la fractura es intergranular a través de toda la probeta. El aspecto de la fase vítrea en estas superficies de fractura sugiere que no ha habido fluencia generalizada durante el ensayo. Por ello los valores de  $K_{IC}$  determinados a 1200°C pueden considerarse como significativos, si bien no se puede excluir la presencia de fenómenos plásticos.

A la vista de estos resultados, se observa que los materiales de  $Si_3N_4$  no sufren una degradación importante a temperaturas de 1200°C, en las que no se han observado fenómenos de oxidación ni se ha generado mayor proporción de fase vítrea. Si embargo, estos fenómenos si tienen lugar a temperaturas de trabajo de 1300°C, muy próximas a la aparición del primer punto eutéctico del sistema  $Si_3N_4 - Al_2O_3 - Y_2O_3$  <sup>[135]</sup>.

Por lo tanto, las composiciones estudiadas son perfectamente válidas para su uso como materiales estructurales en los que se requiera temperaturas inferiores a 1300°C. Así pues, por debajo de esta temperatura los materiales de  $Si_3N_4$  preparados por técnicas de filtración coloidal y sinterización sin presión, presentan buenas propiedades que permiten su uso de forma satisfactoria en aplicaciones estructurales a temperaturas de servicio inferiores a 1300°C.



**Fig. 4.67** Aspecto general de la superficie de fractura de composiciones SN3A3Ym (a) y SN6N6Ym (b) ensayadas a 1200°C.



**Fig. 4.68** Superficies de fractura de composiciones SN3A3Ym (a) y SN6N6Ym (b), 1200°C.

## 5. CONCLUSIONES

Como conclusión de todo lo anterior, cabe decir que se ha propuesto una metodología sistemática para el conformado de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  por técnicas de filtración coloidal y sinterización si presión, cuyo control en las distintas etapas del proceso permite obtener materiales con buenas propiedades. A la vista de los diagramas de equilibrio se pueden diseñar y seleccionar otras composiciones de aditivos con las que se pueden modificar las propiedades del producto sinterizado en función de los requerimientos de uso. La metodología seguida permite procesar nuevas composiciones de forma sencilla y reproducible para distintos tipos de aplicaciones.

## **5. CONCLUSIONES**

1. Se han optimizado las condiciones de preparación de suspensiones de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  estables y homogéneas con alto contenido en sólidos, teniendo en cuenta distintos parámetros de procesamiento, como la concentración y tipo de dispersante, el pH, el contenido en sólidos, la presencia de distintas concentraciones de aditivos de sinterización, la técnica de homogeneización y el tiempo de mezclado. De todo ello se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El punto isoeléctrico del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y de los aditivos de sinterización ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) se localiza a valores de  $\text{pH} = 8-9$ , por lo que las suspensiones solo se pueden estabilizar usando bases fuertes a valores de  $\text{pH}$  muy alcalinos ( $\geq 10,5$ ), como se confirma con las medidas reológicas. A  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{p.i.e.}}$  se forman especies oxidadas que pueden degradar el material.

La estabilidad de suspensiones acuosas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  requiere de tiempos de homogeneización prolongados para permitir llegar a una condición de equilibrio en superficie. Además, las suspensiones son muy sensibles al  $\text{pH}$ , de forma que una ligera variación de éste puede producir cambios importantes en la reología.

2. Se ha establecido un procedimiento sistemático para el estudio de las técnicas de colaje y colaje bajo presión de suspensiones acuosas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

- La cinética de ambos procesos está directamente relacionada con la reología de la suspensión, que debe presentar un comportamiento cercano al newtoniano, sin punto de fluencia, independiente del tiempo y con bajos valores de viscosidad.

- Mediante la técnica de colaje bajo presión se pueden obtener piezas de mucho mayor espesor en tiempos de colaje inferiores en, al menos, un orden de magnitud, lo que permite acelerar enormemente el ciclo productivo. De ahí el gran interés tecnológico de esta técnica de conformado.

- La cinética depende directamente de la presión aplicada durante el proceso. Las variaciones en la composición consideradas solo influyen en la formación de la primera capa.

3. Se han evaluado las modificaciones producidas durante las distintas etapas del procesamiento en la superficie del polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , haciendo uso de distintas técnicas de conformado.

- El procesamiento en medio acuoso, en general, produce una fuerte

oxidación del polvo. Sin embargo, en las condiciones establecidas en el presente trabajo, se ha observado un nivel de oxidación sorprendentemente bajo. Esto es debido al uso del defloculante seleccionado (HTMA), que forma una capa protectora alrededor de la partícula. Dicha capa actúa por un efecto de apantallamiento que evita la progresiva oxidación de la superficie. El colado de suspensiones preparadas con NaOH en condiciones de pH de preparación similares confirma esta conclusión, ya que, en la ausencia de HTMA, las partículas sufren una fuerte oxidación.

- El análisis de las piezas coladas en escayola revela que existe una fuerte interacción entre el molde y la superficie de la pieza en contacto con él. Además de la presencia de calcio procedente del molde, se observa en dicha zona de contacto un desplazamiento de picos N1s y Si2p hacia valores de mayor energía, lo que supone la presencia de especies más oxidadas. En el caso del colaje bajo presión, la pared de la pieza que se forma está en contacto con papel de filtro, lo que supone una ventaja adicional de este proceso.

4. Se han obtenido materiales de nitruro de silicio con densidades superiores a 95% de la teórica. Las mejores condiciones encontradas han sido las siguientes: temperatura de 1750°C por tiempos de 1 - 2 horas, en atmósfera de nitrógeno con una ligera sobrepresión, utilizando un crisol cerrado de BN con lecho protector de polvo de la misma composición que la de las muestras a sinterizar.

5. En este trabajo se han analizado dos composiciones promedio típicas del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ : SN3A3Y y SN6A6Y. La evaluación de sus propiedades demuestra que se pueden usar satisfactoriamente en atmósfera oxidante a temperaturas de 1200°C. El presente trabajo ha establecido las bases para el diseño procesado sistemático de materiales basados en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  utilizando rutas de procesamiento coloidal y sinterización sin presión.

## **6. REFERENCIAS**

1. M.H. van de Voorde, C.A.M. Siskens, W. Betteridge, *Sprechaal*, **115** (11) 1027-34 (1982).
2. M.H. van de Voorde, C.A.M. Siskens, W. Betteridge, *Sprechaal*, **115** (12) 1108-11 (1982).
3. M.H. van de Voorde, C.A.M. Siskens, W. Betteridge, *Sprechaal*, **116** (3) 178-84 (1983).
4. H. Hausner, pp. 27-38 en "Ceramic Materials and Components for Engines"; eds. W. Bunk, H. Hausner, Verlag Inc. Edt., 1986.
5. K. Komeya, pp. 175-188, en "Fine Ceramics", S. Saito, ed., Elsevier, NY-Ohmsha Ltd., Tokio, 1985.
6. K.H. Jack, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1135-58 (1976).
7. G. Ziegler, J. Heinrich, G. Wötting, *J. Mater. Sci.*, **22**, 3041-86 (1987).
8. T. Nishioka, "New Developments in Advanced Ceramics for 90's", Toray Research Center Inc., Japan, 1992.
9. D. Hardie, K.H. Jack, *Nature*, **180** (8) 332-33 (1957).
10. S. Hampshire, H.K. Park, D.P. Thompson, K.H. Jack, *Nature*, **274** (8) 880-83 (1978).
11. C.M.B. Henderson, D. Taylor, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **74**, 49 (1975).
12. Janaf Thermomechanical Tables; D.R. Stull, H. Prophet, eds. US Government Printing Office, 2<sup>a</sup> ed., 1971.
13. S.I. Raider, R. Flitsch, J. Aboaf, W.A. Pliskin, *J. Electrochem. Soc.*, **123** (4) 560-65 (1976).
14. H.M. Jennings, *J. Mater. Sci.*, **18**, 951-67 (1983).
15. I. Tanaka, G. Pezzotti, T. Okamoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (9) 1656-60 (1989).
16. C. Greskovich, S. Prochazka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** (9-10) 471-72 (1977).
17. C. Greskovich, J.H. Rolowski, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** (7-8) 336-43 (1976).
18. W.A. Sanders, D.M. Mieskowski, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 304-09 (1985).
19. F.F. Lange, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62** (12) 1369-74 (1983).
20. C.C. Sorrel, *J. Australian Ceram. Soc.*, **18** (2) 22-34 (1983).
21. R.L. Yeckley, O.H. Kwon, *Ceram. Technol. Intern.*, pp. 51-54 (1995).

22. H.C. Hamaker, *Physica*, **4**, 1058 (1937).
23. J.G. Heinrich, H. Krüner, *Ceram. Forum Intern.*, **72** (4) 167-74 (1995).
24. R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (9) 2147-74 (1993).
25. J.H. Flint, J.S. Haggert., p.253, en "Ceramic Transactions vol.1A: Ceramic Powder Science II", G.L. Messing, E.R. Fuller Jr., H. Hausner, eds., The American Ceramic Society, Inc., Westerville, OH, 1988.
26. S. Ampuero, P. Bowen, T.A. Ring, pp. 227-52, en "Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol.287: Silicon Nitride Ceramics: Scientific and Technological Advances", I. W. Chen, P.F. Becher, M. Mitomo, G. Petzow, T.S. Yen, eds., MRS, USA, 1993.
27. F. Cambier, A. Leriche, E. Gilbert, R.J. Brook, F.L. Riley, pp. 13-28, en: "The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides", R. Freer, ed., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1990.
28. T.P. Herbel, M.R. Freedman, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **7**, 817 (1986).
29. Y. Kannó, K. Suzuki, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **91**, 386 (1983).
30. O.J. Whittemore, pp. 343-55, en "Ceramic Processing Before Firing", G.Y. Onoda Jr., L.L. Hench, eds., John Wiley and Sons, Inc., New York, USA, 1978.
31. J.S. Reed, R.B. Runk, pp. 71-93, en "Treatise on Materials Science and Technology, vol. 9: Ceramic Fabrication Process", F.Y. Wang, ed., Academic Press, Inc. USA, 1976.
32. J.S. Reed, "Introduction to The Principles of Ceramics Processing", John Wiley and Sons, USA, 1988.
33. D.W. Richerson, "Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design", Marcel Decker, Inc., 2<sup>a</sup> ed., USA, 1992.
34. E.F. Adams, pp. 145-84 en "High Temperature Oxides. Part IV", A.M. Alper, ed., Academic Press, New York, 1971.
35. R. Moreno, J.S. Moya, J. Requena, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, **25** (3) 165-71 (1986).
36. R. Moreno, J.S. Moya, J. Requena, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, **26** (2) 93-97 (1987).
37. E.G. Blanchard, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67** (10) 1680-83 (1988).
38. A. Salomoni, R. Moreno, I. Stamenkovic, pp. 567-72, en "Third Euro-Ceramics vol.1: Processing of Ceramics", P. Durán, J.F. Fernández, eds., Faenza Editrice Ibérica S.L., Spain, 1993.

39. F.F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1) 3-5 (1989).
40. R.E. Mistler, D.J. Shanefield, R.B. Runk, pp 411-48, en "Ceramic Processing Before Firing" G.Y. Onoda Jr., L.L. Hench, eds., John Wiley and Sons, New York, USA, 1978.
41. Y.W. Kim, J.G. Lee, pp. 260-65, en "Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 287: Silicon Nitride Ceramics: Scientific and Technological Advances", I.W. Chen, P.F. Becher, M. Mitomo, G. Petzow, T.S. Yen, eds., MRS, 1993.
42. G.D. Parfitt, pp.1-47, en "Dispersion of Powders in Liquids", G.D. Parfitt ed., Applied Science Publishers Ltd., London, 1981.
43. F.F. Lange, *J. Mater. Energy System*, **6** (2) 109 (1984).
44. T.M. Shaw y B.A. Pethica, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (2) 88-93 (1986).
45. M.J. Jaycock, pp. 51-94, en "Dispersion of Powders in Liquids", G.D. Parfitt, ed., Applied Science Publishers Ltd., London, 1981.
46. P.A. Rehbinder, *J. Tech. Phys.*, USSR, **2**, 726 (1932).
47. P. Somasundaran, pp. 105-21, en "Ceramic Processing Before Firing", G. Y. Onoda Jr., L.L. Hench, eds., John Wiley and Sons, Inc., New York, USA, 1978.
48. B. Jönsson, H. Wennerström, B. Halle, *J. Phys. Chem.*, **84**, 2179 (1980).
49. R.O. James, pp. 349-409, en "Ceramic Transactions, vol. 21: Ceramic Powder Science", J.W. McCauley, R.A. Haber, eds., The American Ceramic Society, OH, USA, 1987.
50. J.T.G. Overbeek, pp.245-71, en "Colloid Science", H.R. Kruyt, ed., Elsevier, Amsterdam, 1952.
51. R. O. James, G.A. Parks, *Surf. Colloid. Sci.*, **12**, 119 (1982).
52. E. Matijevic, pp. 423-37, en "Ceramic Transactions vol. 21 Ceramic Powder Science", G.L. Messing, K.S. Mazdizyasni, J.W. McCauley, R.A. Haber, eds., The American Ceramic Society, OH, USA, 1987.
53. R.J. Hunter, "Zeta Potencial in Colloid Science: Principles and Applications". Academic Press, London, 1981.
54. T.W. Healy, L.R. White, *Adv. Coll. Inter. Sci.*, **9**, 303 (1978).
55. D.E. Yates, S. Levine, T.W. Healy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **70**, 1807 (1974).
56. P.J. Anderson, P. Murray, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42** (2) 70-74 (1959).
57. P.J. Anderson, *Trans. Faraday Soc.*, **5**, 562-72 (1958).

58. R.G. Horn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (5) 1117-35 (1990).
59. E. Guth, R. Simha, *Kolloid Zh.*, **74**, 266 (1936).
60. M. Persson, L.Hermansson, R. Carlsson, en "Ceramic Powders", P. Vincenzini, ed., Elsevier, London and New York, 1983.
61. A. Bellosi, C. Galassi, R. Lapasin, E. Lucchini, *Br. Ceram. Proc.* **38**, 179-96 (1986).
62. W.J.A.M. Hartmann, F.K. Van Dijen, R. Metselaar, C.A.M. Siskens, *J. Physics*, **47** (2) C1-79-C1-83 (1986).
63. J.P. Torre, Y. Bigay, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **7** ( 07-08) 893-99 (1986).
64. C. Olagnon, D. McGarry, E. Nagy, *Br. Ceram. Trans. J.*, **88**, 75-78 (1989).
65. S.G. Malghan, *Colloids and Surfaces*, **62**, 87-99 (1992).
66. L. Bergström, M. Ernstsson, B. Gruvin, R. Brage, B. Nyberg, E. Carlström, p. 10 en "Ceramics Today: Tomorrow's Ceramics" , P. Vincenzini, ed., Elsevier Science Publ., Netherlands, 1990.
67. G. Busca, V.Lorenzalli, M.I. Baraton, P. Quintad, R. Marchand, *J. Molec. Structure*, **143**, 525-28 (1986).
68. M. Peuckert, P. Greil, *J. Mater. Sci.*, **22**, 3717 -20 (1987).
69. G.B. Alexander, W.M. Heston, R.K. Iler, *J. Phys. Chem.*, **58**, 153 (1988).
70. P.K. Whitmann, D.L. Feke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (12) 1086-93 (1988).
71. M.J. Crimp, R.E. Johnson, Jr., J.W. Halloran, D.L. Feke, pp. 539-49, en "Science of Ceramics Chemical Processing", L.L. Hench, D.R. Ulrich, eds., John Wiley, New York, 1986.
72. Y. Imamura, K. Ishibashi, H. Shimodaira, *Eng. Sci. Proc.*, **7** (7-8) 828-38 (1986).
73. H. Jenett, H. Bubert, E. Gallath, Z. Frezenius, *Anal. Chem.*, **333**, 502 (1989).
74. G. Busca, V. Lorenzelli, G. Porcile, *Mater. Chem. Phys.*, **14**, 132 (1986).
75. K.J. Nilsen, R.E. Riman, S.C. Danforth, pp. 565, "Proc. 3rd Int. Symp. on Ceramics in Engines", The American Ceramic Society, OH, USA, 1988.
76. H. Stadelmann y G. Petzow, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **5**, 155-63 (1989).
77. L. Bergström, R.J. Pugh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1) 103-09 (1989).

78. M.N. Rahaman, Y. Boitex, L.C. De Jonghe, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65** (8) 1171-76 (1986).
79. L. Bergström, M.Sci. Thesis, The Royal Institute of Technology, Stockholm, 1989.
80. E. Lidén, L. Bergström, M. Person, R. Carlsson, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **7**, 361-68 (1991).
81. M.A. Anderson, W.A. Zeltner, M.I. Tejedor-Tejedor, pp. 352-71, en "Ceramic Transactions, vol. IIA: Ceramic Powder Science", G.L. Messing, E.R. Fuller, H. Hausner, eds., The American Ceramic Society, Westerville, OH, USA, 1988.
82. S.R. Hind, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **22** (1) 90-104 (1923).
83. J.G. Woodward, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **31** (10) 389-91 (1952).
84. E. Deeg, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **30** (6) 129-38 (1953).
85. A. Dietzel, H. Mostezky, *Ber. Keram. Ges.*, **33** (1) 7-8; **33** (2) 47-52; **33** (3) 73-85; **33** (4) 115-18 (1956).
86. D.S. Adcock, I.C. McDowall, *J. Am. Ceram. Soc.*, **40** (10) 355-62 (1957).
87. E.G. Walker, A. Dinsdale, pp. 142-49, en "The A.T. Green Book", Stoke-on-Trent, Brit. Ceram. Res. Assoc., 1949.
88. P.H. Dal, W. Deen, pp. 219-42, Actas del 6º Congreso Internacional de Cerámica, Deutsche Keramische Gesellschaft, Weisbaden, Germany, 1958.
89. P.H. Dal, W. J.H. Berden, pp. 113-31, en "Science of Ceramics, vol. 4", The British Ceramic Soc., Manchester, UK, 1968.
90. E.R. Herrmann, I.B. Cutler, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **1** (2) 269-70 (1964).
91. T.J. Fennelly, J.S. Reed, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (5) 264-68 (1972).
92. I.A. Aksay, C.H. Schilling, pp. 85-93, en "Advances of Ceramics, vol. 9: Forming of Ceramics", J.A. Mangels, G.L. Messing, eds., The American Ceramic Society, OH, 1984.
93. F.M. Tiller, C.D. Tsai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1) 3-15 (1989).
94. J.H.D. Hampton, S.B. Savage, A.L. Drew, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (12) 1040-45 (1988).
95. J.H.D. Hampton, S.B. Savage, R.A.L. Drew, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (10) 2726-32 (1992).

96. F.M. Tiller, N.B. Hsyung, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (1) 210-81 (1991).
97. L.A. Correia, A. Salomoni, A.W. Hey, pp. 409-413, en "Ceramic Transactions, vol. 51: Ceramic Processing Science and Technology", H. Hausner, G.L. Messing, S. Hirano, eds., The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1995.
98. B. Kostić, D. Kićević, M. Gašić, *Ceramics International*, **16**, 281-64 (1990).
99. R. Moreno, *Tesis Doctoral*, Universidad Autonoma de Madrid, 1988.
100. R. Moreno, A. Carvajal, J. Jimenez, J.R. Jurado, pp. 561-66 en "Third Euro-Ceramics, vol. 1: Processing of Ceramics", P. Durán, J.F. Fernández eds., Faenza Editrice Ibérica S.L., Spain, 1993.
101. J.S. Moya, C. Baudín, P. Miranzo, pp. 263-77, en "Encyclopedia of Physical Science and Technology, vol.5", Academic Press Inc., 2ª edición, USA, 1992.
102. W.D. Kingery, K.H. Bowen, D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", 2ª edición, John Wiley and Sons, New York, USA, 1976.
103. M.F. Ashby, *Acta Metall*, **22** (3) 275-89 (1974).
104. W.D. Kingery, M. Berg, *J. Appl. Phys.*, **26** (10) 1205-12 (1955).
105. H.E. Exner, G. Petzow, pp. 107-20, en "Materials Science Research, vol.13: Sintering Process", G.C. Kuczynski, ed., Plenum, New York, 1979.
106. M.F. Yan, *Mater. Sci. and Eng.*, **48** (1) 53-72 (1981).
107. W.D. Kingery, *J. Appl. Phys.*, **30**, 301 (1959).
108. R.M. German, "Liquid Phase Sintering", Plenum Press, New York - London, 1985.
109. G. Petzow, W.A. Kaysser, pp. 51 en "Sintered Metal - Ceramic Composite", G. Upadhyaya ed., Elsevier Science Publishers, Neherland, 1984.
110. F. Thümmler, W. Thomma, *Metallurgical Reviews*, **12**, 69-108 (1967).
111. O.J. Kwon, D.N. Yoon, pp. 203 en "Materials Science Research, vol. 13: Sintering Process", G.C. Kuczynski ed., Plenum Press, New York, 1980.
112. J. Weiss, W.A. Kaysser, p. 169 en "Progress in Nitrogen Ceramics" F.L. Riley, M. Nijhoff, eds., The Hague, 1983.
113. F.F. Lange, *Int. Metals Reviews*, **1**, 1 (1980).
114. S. Takajo, W.A. Kaysser, G. Petzow, *Act. Met.*, **32** (1) 107 (1984).

115. W.D. Kingery, E. Niki, M.D. Narasimhan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **44** (1) 29 (1961).
116. D.S. Yan, pp. 787-800, en "Trans. Mat. Res. Soc. Jpn, vol.19B: Advanced Materials '93, VII/ Frontiers in Materials Science and Engineering", S. Sōmiya et.al, eds., Elsevier Science B.V., 1994.
117. S.C. Singhal, *J. Mater. Sci.*, **11**, 500-59 (1976).
118. T.M. Shaw, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62** (11-12) 585-90 (1979).
119. D. Clark, G. Thomas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** (11) 491-95 (1977).
120. G. Wötting, G. Ziegler, *Powder Met. Int.*, **18** (1) 25-33 (1986).
121. T.R. Dinger, R.S. Rai, G. Thomas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **7** (4) 236-44 (1988).
122. L.J. Bowen, R.J. Weston, T.G. Carruthers, R.J. Brook, *J. Mater. Sci.*, **13**, 341 (1978).
123. W. Braue, G. Wötting, G. Ziegler, pp. 883-896, en "Materials Science Research, vol. 21: Ceramics Microstructures'86 - Role of Interfaces", J.A. Pask, A.G. Evans, eds., Plenum Press, London, 1987.
124. J. R.-Brook, pp. xxiii-xxxvii, en "NATO ASI Series E, vol. 173: Surfaces and Interfaces of Ceramics Materials", L.C Dufor, C. Monty, G.E. Petot, eds., Kluwer Academic Publishers, Netherland, 1988.
125. Y. Goto, G. Thomas, pp. 157-64, en "Ceramic Transactions vol. 42: Silicon-Based Structural Ceramics", eds.The American Ceramics Society, Westerville, OH, USA, 1994.
126. S. Boškovic, *J. Mater. Sci.*, **25**, 1513-16 (1990).
127. A. Tsung, K. Nishida, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57** (4) 424 (1977).
128. O. Abe, *J. Mater. Sci.*, **25**, 3641-48 (1990).
129. D. Sutor, G.S. Fischmann, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (5) 1063-67 (1992).
130. M.K. Cinibulk, G. Thomas, S.M. Johnson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (8) 2037- 43 (1992).
131. N. Hiroasaki, A. Okada, K. Matoba, *J. Am. Ceram. Soc.* **71** (3) C144-C147 (1988).
132. A. Jha, S.J. Yoon, pp. 361-66, en "Key Engineering Materials, vols. 89 a 91: Silicon Nitride '93", M.J. Hoffmann, P.F. Becher, G. Petzow, eds., Trans-Tech Publications, Suiza, 1994.
133. M.R. Pascucci, R.N. Katz, *Inter-ceram.*, **42** (2) 71-78 (1993).

134. J.C. Almeida, A.T. Fonseca, R.N. Correa, J.L. Baptista, *Mat. Sci. Eng.*, **A109**, 395-400 (1989).
135. C. O'Meara, G.L. Dunlop, R. Pompe, pp. 265-70, en "High Tech. Ceramics", P. Vincenzini, ed., Elsevier Sci. Publ. B.V., Netherlands, 1987.
136. C.Z. Cao, Z.K. Huang, D.S. Yan, *Sci. in China (series A)*, **32**, 429-33, 1989.
137. L.J. Glaukler, H. Honke, T.Y. Tien, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63** (1) 35-37 (1980).
138. M.K. Cinibulk, G. Thomas, S.M. Johnson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (8) 2050-55 (1992).
139. W.A. Sanders, L.E. Gloseclose, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (2) 553-56 (1993).
140. S.J.L. Kang, S.M. Han, *MRS Bull.*, **XX** (2) 33-37 (1995).
141. K.H. Jack, pp. 257-62, en: "Nitrogen Ceramics", F.L. Riley, ed., Nordhoff, Leyden, 1978.
142. F.M. Mahoney, M.J. Hoffmann, G. Petzow, C. Boberski, p. 649, en "Proc. 4th Int. Symp. Ceramics Mater. and Components for Engines", R. Calsson, T. Johansson, L. Kahlman, eds., Elsevier Applied Science, London - New York, 1992.
143. M.J. Hoffmann, *MRS Bull.*, **XX** (2) 28-32 (1995).
144. S. Natansohn, A.E. Pasto, W.J. Rourke, *J. Am. Ceram.*, **76** (9) 2273-84 (1993).
145. M.N. Rahman, Y. Boiteaux, L.C. DeJonghe, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65** (8) 1171-76 (1986).
146. M. Kulig, P. Greil, *J. Mater. Sci.*, **26**, 216-24 (1991).
147. H. Jenett, *Surf. Int. Anal.*, **12**, 535-37 (1988).
148. I. Bertoti, G. Varsanyi, G. Mink, T. Szekely, J. Vaivads, T. Millers, J. Grabis, *Surf. Int. Anal.*, **12**, 535-37 (1988).
149. L. Bergstöm, E. Boestedt, *Colloids Surf.*, **49**, 183-97 (1990).
150. P. Greil, *Mater. Sci. Eng.*, **A109**, 27-35 (1989).
151. P.N. Joshi, R.A. McCauley, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (11) 2926-34 (1994).

152. P. Greil, R. Nietzsche, H. Friedrich, W. Hermel, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **7**, 353-59 (1991).
153. M.J. Hoffman, A. Nagel, G. Petzow, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (5) 765-69 (1989).
154. G. Greskovich, J.A. Palm, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59** (11) 1155-56 (1980).
155. M. Prokešová, Z. Pánek, *J. Mater. Sci.*, **25**, 3709-13 (1990).
156. P. Šajgalík, M. Haviar, *Ceramics International*, **18**, 279-83 (1992).
157. G.R. Terwilliger, F.F. Lange, *J. Mater. Sci.*, **10**, 1169-74 (1975).
158. T. Rabe, A. Märten, D. Linke, pp. 877-81, en "Euro-Ceramics II, vol.2: Structural Ceramics and Composites" G. Ziegler, H. Hausner, eds., Deutsche Keramische Gesellschaft e.V., Köln, 1991.
159. O. Abe, pp. 89-94, en "Proc. of the 1st. International Symposium on the Science of Engineering Ceramics", W.D. Kingery, K. Nihara, eds., Japan, 1991.
160. A.J. Moulson, *J. Mater. Sci.*, **14**, 1017 (1979).
161. G. Ziegler, L.D. Bentsen, D.P.H. Hasselman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (2) C-35-C-36 (1981).
162. F.F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 518 (1973).
163. T. Fujikawa, pp. 44-53, en "Fine Ceramics" S. Saito, ed., Elsevier, New York - Ohmsha, Ltd., Tokio, 1985.
164. O. Kamigaito, pp.53-62, en "Fine Ceramics" S. Saito, ed., Elsevier, NY-Ohmsha, Ltd., Tokio, 1985.
165. J. Heirich, N. Henn, M. Böhmer, *Mater. Sci. Eng.*, **71**, 131-36 (1985).
166. I. Iturriza, J. Echeberría, I. Gutierrez, F. Castro, *J. Mater. Sci.*, **25**, 2539-48 (1990).
167. P. Lu, S.C. Danforth, W.T. Symons, pp. 341-46, en "Mat. Res.Soc. Symp. Proc., vol. 287: Silicon Nitride Ceramics Scientific and Technological Advances", I.W. Chen, P.F. Becher, M. Mitomo, G. Petzow, T.S Yen eds., MRS, Pittsburgh, USA, 1993.
168. S. Brünauer, P.H. Emmett, E.J. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
169. Powder Diffraction File, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA, 1990.

170. C.P. Gazzara, D.R. Messier, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56** (9) 777-80 (1977).
171. M. I. Osendi, *Tesis Doctoral*, Universidad Autonoma de Madrid, 1984.
172. T. Rabe, D. Linke, *Ceramics International*, **18**, 161-66 (1992).
173. Catalogo del Equipo.
174. J.S. Moya, J. Rubio, J.A. Pask, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59** (12) 1198-220 (1980).
175. G. Schramm, "A Practical Approach to Rheology and Rheometry", Gebrueder HAAKE Publishers, Karlsruhe, 1994.
176. A. Carvajal, R. Moreno, *Bol. Soc. Ceram. Vidr*, **27** (19) 11-15 (1988).
177. A.R. West, "Solid State Chemistry and Its Applications", John Wiley and Sons.; New York, 1984.
178. D.P. Woodruff, T.A. Delchar, "Modern Techniques of Surface Science", Cambridge University Press, Cambridge, GB, 1986.
179. P.M.H. Sherwood, in "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", D. Briggs, M.P. Seah, eds., John Wiley & Sons, Chichester - New York, 1990.
180. C. Greskovich, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (12) 725-30 (1981).
181. R. Pompe, R. Carlsson, pp.219, en "Progress in Nitrogen Ceramics", F.L. Riley, M. Nijhoff, eds., The Hague, 1983.
182. W.E. Lee, W.M. Rainforth, "Ceramic Microstructures Property Control by Processing", Chapman & Hall, UK, 1994.
183. A. Suda, I. Tajima, M. Ishi, M. Tada, Y. Ukyo, S. Wada, *J. Ceram. Soc. of Jpn., Int. Ed.*, **101**, 213-16 (1993).
184. T. Nagaoka, K. Watari, M. Yasuoka, K. Hirao, S. Kanzaki, *J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed.*, **100**, 1236-40 (1992).
185. K.E. Amin, pp. 599-609, en "Engineering Materials Handbook 4, Ceramics and Glasses", S.J. Scheider Jr., ed., ASM International, USA, 1991.
186. B.R. Lawn, T.R. Wilshaw, "Fracture of Brittle Solids", University Press, Cambridge, 1975.
187. R.W. Davidge, "Mechanical Behaviour of Ceramics", Cambridge University Press, GB, 1979.
188. A.A. Griffith, *Phil. Trans. Roy. Soc., (London) Ser. A.*, **221**, 163-98 (1920).

189. T. Ono, T. Takenoshita, H. Uchimura, M. Kaji, *J. Ceram. Soc. Jpn., Int. Ed.*, **101**, 236-39 (1993).
190. B.E. Cornelissen, R.H. Dauskardt, R.O. Ritchie, G. Thomas, *Acta Metall. Mater.*, **42** (9) 3055-64 (1994).
191. S. Palmqvist, *Arch. Eisenhüttenwesen*, **33**, 629 (1962).
192. A.G. Evans, E.A. Charles, *Am. Ceram. Soc.*, **59**, 371 (1976).
193. P. Miranzo, J.S. Moya, *Ceramics International*, **10** (4) 152-74 (1984).
194. M.D. Sacks, T.Y. Tseng, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (8) 526-32 (1985).
195. G.A. Parks, *Chem. Rev.*, **65** (2) 177-98 (1965).
196. J. Requena, R. Moreno, J.S. Moya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (8) 1551-53 (1989).
197. S. Mattson, A.J. Pugh, *Soil. Sci.*, **38**, 299 (1934)
198. D.A. Wheeler, pp. 327-328, en "Dispersión of Powders in Liquids", G.D. Parfitt, ed., Elsevier Applied Science Publishers, New York, USA, 1986.
199. L. Bergström, pp. 193-241, en "Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing", R.J.O. Pugh, L. Bergström, eds., Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong, 1994.
200. L.A. Smith, pp. 99-147, en "Dispersión of Powders in Liquids", G.D. Parfitt, ed., Elsevier Applied Science Publishers, New York, USA, 1986.
201. R. Moreno, A. Salomoni, I. Stamenkovic, pp. 181-84 en "Proc. of the Int. Conf. on Shaping of Advanced Ceramics", H. Hausner, G.L. Messing, S. Hirano, eds., Mol, Belgium, 1995.
202. Y.S. Jo, J.A. Schultz, S. Tachi, S. Contarini, J.W. Rabalais, *J. Appl. Phys.*, **60** (7) 2564-72 (1986).
203. R.K. Brow, C.G. Pantano, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (4) 314-16 (1986).
204. M. Peukert, P. Greil, pp. 95-100 en "Science of Ceramics, vol. 14", D. Taylor, ed., B & Tamer Ltd., UK, 1988.
205. R.K. Brow, C.G. Pantano, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (1) 103-09 (1989).
206. C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond, L.H. Gale, *Surf. Interface Anal.*, **3**, 211 (1981).
207. S.R.H.M. Castanho, R. Moreno, pp. 513-18 en Proceedings of Third Euro-Ceramics, vol.1: "Processing of Ceramics", P. Durán, J.F. Fernández, eds., Faenza Editrice Iberica Ltd., Spain, 1993.
208. S. Mello Castanho, J.S. Moya, G.S. Blugan, M.J. Reece, *Acta Mater.*, **44** (3) 1001-10 (1996).

209. H.H. Glathuber, J.G. Heirich, W. Bunk, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68** (12) 2104-108 (1989).
- 210 F. Lofaj, J. Dusza, pp. 647-52 en: "Key Engineering Materials, vol: 89-90: Silicon Nitride'93", M.J. Hoffmann, P.F. Becher, G. Petzow, eds., Trans Tech Publications, Switzerland, 1994.
- 211 M. I. Osendi, C. Baudin, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16**, 217-24 (1996).