

XII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos

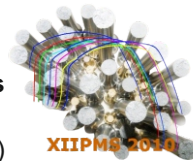


XIIPMS 2010

inasm^{et}
tecnalia

Aránzazu-OÑATE
(Guipúzcoa) 2010

Editado por:
Félix Peñalba Díaz



Fabricación de materiales compuestos con microestructuras complejas y propiedades mejoradas a partir de suspensiones

R. Moreno

Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Kelsen 5, 28049 Madrid

e-mail: rmoreno@icv.csic.es

Palabras clave: Obras de arte, cerámicas y vidrios, técnicas destructivas y no destructivas.

Keywords: Art pieces, ceramic and glasses, destructive and non destructive technologies.

Resumen

El procesamiento coloidal ha demostrado su eficacia en la fabricación de materiales cerámicos con una gran variedad de formas y tamaños y microestructuras complejas. Los métodos coloidales suponen la preparación de suspensiones estables y homogéneas del material a conformar, por lo que el control de la estabilidad es fundamental. De forma análoga, los polvos metálicos y las mezclas cerámica-metal se pueden procesar por vía coloidal si se asegura la estabilidad y se evitan o controlan la sedimentación, por una parte, y la disolución y oxidación, por otra. En este trabajo se muestran algunos ejemplos de fabricación de materiales cerámicos y compuestos mediante una aproximación coloidal y se discuten las ventajas de algunas técnicas de conformado sencillas, económicas y reproducibles. Todo ello contribuye a la obtención de materiales más densos y homogéneos, con microestructuras más finas y uniformes, y por tanto, con mejores propiedades de comportamiento.

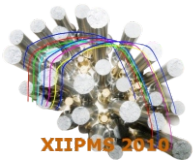
Abstract

Colloidal processing has demonstrated its suitability for manufacturing ceramics with a great variety of shapes, sizes and complex

microstructures. Colloidal methods require the preparation of stable, homogeneous suspensions of the material to be shaped, so that the control of stability is fundamental. Similarly, metal powders and ceramic-metal mixtures can be successfully processed by colloidal routes if sedimentation, on one hand, and dissolution and oxidation, on the other hand, are avoided or controlled. In this work some examples of the manufacture of ceramics and composites through a colloidal approach are shown, and the advantages of some simple, economic and reliable shaping techniques are discussed. It is demonstrated that denser and more homogeneous materials with finer and more uniform microstructures and hence, with better behavioural properties, can be obtained.

1. Los materiales compuestos

El continuo avance de la tecnología ha impulsado el desarrollo de materiales con prestaciones cada vez más altas para satisfacer las crecientes exigencias de las aplicaciones actuales. Esto exige la búsqueda de nuevos materiales con propiedades mejoradas, pero también exige un avance paralelo en las tecnologías de fabricación para obtener el material con las propiedades deseadas y con la forma, tamaño y microestructuras adecuadas para su uso en dispositivos o piezas específicas (1).



Las familias de materiales se han clasificado en seis grandes grupos, a saber: polímeros, elastómeros, metales, cerámicos, vidrios y materiales híbridos o compuestos, constituidos por dos o más de los anteriores (2). Siguiendo una visión unificadora de los materiales, estas seis familias se pueden reducir a tres, metales, cerámicas y polímeros (3). Los polímeros son ligeros y blandos y se pueden conformar en piezas de geometrías enormemente complejas pero sus propiedades son seriamente afectadas a temperaturas muy bajas. Los metales son, en general, rígidos y tenaces, pero también blandos y fácilmente deformables, aunque pueden hacerse resistentes bien aleándolos, o bien, mediante tratamientos térmicos o mecánicos. Los cerámicos son sólidos inorgánicos no metálicos que endurecen mediante tratamiento térmico, por el cual alcanzan sus propiedades finales, refractariedad, inercia química, resistencia a la corrosión y elevada dureza, etc. Sin embargo, el mayor problema de los cerámicos es su inherente fragilidad.

De estas tres familias de materiales, las dos últimas presentan en común la posibilidad de utilizar técnicas de procesamiento de polvos para su fabricación, así como la necesidad de emplear altas temperaturas para alcanzar sus propiedades. Por esta razón, es posible obtener materiales compuestos cerámica-cerámica y cerámica-metal mediante técnicas pulvimetalúrgicas similares.

La mayor limitación de los cerámicos es su inherente fragilidad, debida a la direccionalidad del enlace covalente, que no soporta la deformación plástica o permanente. Se ha hecho un gran esfuerzo en las últimas dos décadas para mejorar la obtención de materiales cerámicos con mejores propiedades de resistencia mecánica y a la corrosión. De esta forma, se han aumentado los valores típicos de tenacidad y resistencia a la flexión por un factor de 3.

Según la ecuación de Griffith, la resistencia a la fractura de un material es directamente proporcional a su tenacidad, que define la resistencia del material a la propagación de una fisura e inversamente proporcional al tamaño de la fisura o de defecto. Según esto, hay dos vías para mejorar la resistencia mecánica: aumentar la tenacidad o reducir el número y tamaño de los defectos. En el primer caso, es preciso buscar nuevos materiales o diseñar materiales compuestos con propiedades mejoradas, y en el segundo hay que reducir la presencia de defectos, lo que supone en ambos casos un estricto control del procesamiento (4).

El reforzamiento de los materiales se puede conseguir de distintas formas, bien sea incorporando segundas fases (partículas, plaquetas o fibras) en una matriz para dar lugar a un monolito bifásico o multifásico, o bien mediante el diseño de materiales laminados con interfaces definidas o con cambios graduales de composición, que pueden definirse como materiales compuestos estructurales.

La figura 1 muestra un esquema de los distintos tipos de materiales compuestos, tanto los reforzados con una segunda fase como los estructurales.

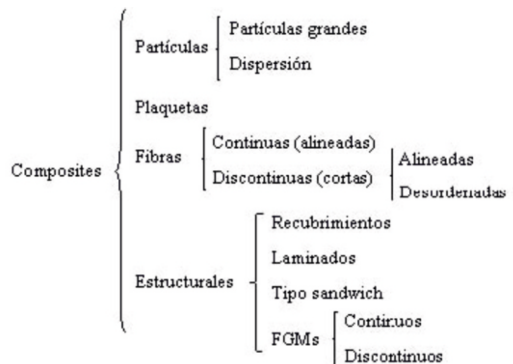
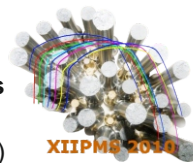


Figura 1. Clasificación de materiales compuestos.



Ejemplos típicos de los materiales reforzados con partículas son los refractarios y los hormigones, además de todos los materiales cerámica-cerámica ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-mullita}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$, etc) o cerámica-metal ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$, Ni-SiO_2 , etc) empleados con fines estructurales. El reforzamiento por dispersión se produce cuando se dispersa una segunda fase de un material duro en un metal o aleación. Un ejemplo típico es el sistema aluminio-alúmina, en el que la presencia de una pequeña concentración de alúmina provoca un gran aumento de la resistencia a alta temperatura.

El segundo y tercer grupos son aquellos en los que la fase dispersa no es una partícula de alto índice de esfericidad sino plaquetas y fibras, que se pueden considerar sistemas 2D y 1D. En los años 80 proliferó el estudio de materiales reforzados con fibras cortas monocristalinos (whiskers) pero su elevada toxicidad desvió la atención a otros sistemas como los reforzados con plaquetas.

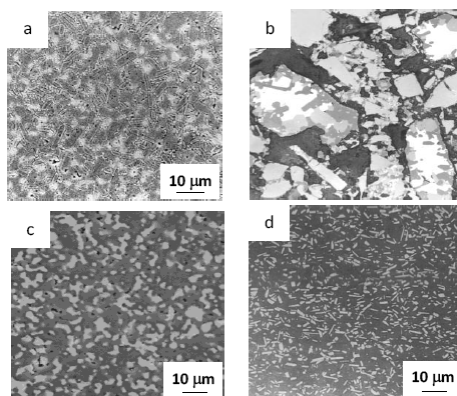


Figura 2. Microestructuras de algunos materiales compuestos: a) material de alúmina reforzado con partículas de hexa-aluminato cálcico; b) refractario de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ obtenido por nitruración directa de mezclas de Si+SiC ; c) material de alúmina con 15% vol de Ni; d) material de Al_2O_3 con 20 %vol de SiC obtenido por coagulación de suspensiones estables posterior prensado en caliente.

La figura 2 muestra la microestructura de algunos materiales compuestos cerámica-cerámica y cerámica-metal con partículas y plaquetas. Cada uno de ellos ha sido preparado por una ruta diferente pero en todos ellos la dispersión se ha logrado vía húmeda.

El procesado de polvos, sean cerámicos o metálicos, consta de una serie de etapas que parten de la extracción o síntesis de las materias primas y su beneficiado para adecuarlas al conformado mediante etapas de molienda, mezclado, separación, filtración, granulación, etc. Una vez preparado al polvo se procede a su conformado para obtener el material sin cocer o pieza en verde, que tras un tratamiento térmico sinteriza y densifica, alcanzando sus propiedades finales.

Los materiales compuestos estructurales están constituidos por materiales laminados con distintos diseños y configuraciones de capas, cuyos casos más significativos son los que se representan esquemáticamente en la figura 3: recubrimientos, laminados con capas alternadas, estructuras tipo sándwich y laminados con función gradiente, continua o discontinua (5,6).

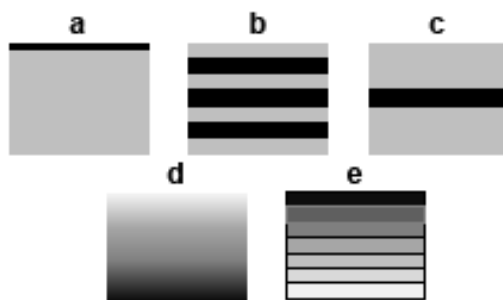
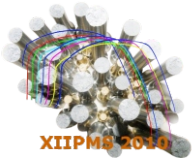


Figura 3. Representación esquemática de los distintos tipos de materiales compuestos estructurales: a) recubrimientos, b) laminados, c) sándwich, d) FGM continuo y e) FGM discontinuo.



Existen tres grandes grupos de procesos de conformado en cerámica, que se pueden clasificar según el contenido de humedad en procesos vía seca (que incluyen el prensado axial e isostático), métodos de conformado plástico (como la extrusión o el moldeo por inyección) y métodos de conformado a partir de suspensiones (que incluyen procesos de colaje, colaje en cinta, gelificación, coagulación, etc (7,8). Mediante el empleo de suspensiones se pueden preparar también recubrimientos, siendo los casos más importantes los de inmersión, impresión, aerografía y deposición electroforética, si bien está cobrando importancia el empleo directo de suspensiones en otras tecnologías como las de proyección por plasma.



Figura 4. Etapas de procesamiento de un material cerámico desde el conformado hasta el acabado final.

El procesado a partir de polvos supone la consolidación del material para obtener la pieza en verde y la contracción de esta durante la sinterización, etapa en la que se pueden producir defectos críticos, ya que la contracción típica de sinterización es de 17-20%. En la figura 4 se muestra la secuencia de procesamiento típica de un material cerámico, en la que se ha obtenido una pieza en verde por técnicas de prensado de polvos, la cual se ha mecanizado en verde, dada la alta dureza de los

materiales sinterizados, y ha sido sometida a un tratamiento térmico, como consecuencia del cual ha sufrido una contracción significativa y ha sido después sometida a tratamientos superficiales posteriores hasta alcanzar su forma y propiedades definitivas.

2. Estabilidad coloidal

En los procesos coloidales de conformado se parte de una suspensión estable y homogénea, cuya preparación exige el conocimiento previo de las distintas fuerzas de interacción que se pueden originar en el seno de la misma. Una suspensión no puede considerarse simplemente como un conjunto de dos partículas que interaccionan, sino la combinación de muchos cuerpos que pueden interaccionar, incluyendo las posibles interacciones entre partículas, así como interacciones partícula-disolvente y disolvente-disolvente. Un coloide es un sistema constituido por distintas fases de las que, al menos una, es de tamaño inferior a $1 \mu\text{m}$.

La dispersión de un sólido en un líquido recibe el nombre de suspensión. Las partículas en suspensión están sometidas a distintas fuerzas de interacción, tales como el movimiento browniano, la energía de sedimentación según la ley de Stokes-Einstein, una energía de mezclado impartida durante su preparación y una fuerte tendencia a la atracción debido a fuerzas de London-van der Waals, siempre presentes y muy intensas a distancias de separación cortas. Dada esta elevada tendencia a la coagulación es necesario contrarrestar las fuerzas de atracción de van der Waals por fuerzas de repulsión que permitan mantener las partículas alejadas entre sí sin formar aglomerados (9-11).

Los casos más importantes de estabilización de suspensiones se resumen en tres grupos: estabilización electrostática, debida a la presencia de cargas, 2) estabilización polimérica, cuyo caso más frecuente es el de la

estabilización estérica, debida a la adsorción de polímeros de alto peso molecular sobre la superficie de las partículas de forma que impiden el contacto entre éstas por impedimento estérico, y 3) estabilización electrostérica, que consiste en la adsorción de polímeros cargados (llamados polielectrolitos), de forma que a distancias de separación cortas es el impedimento estérico el responsable de la estabilidad, mientras que a distancias grandes la estabilidad se ve favorecida por la repulsión electrostática. Estos mecanismos de estabilización se representan esquemáticamente en la figura 5 (12).

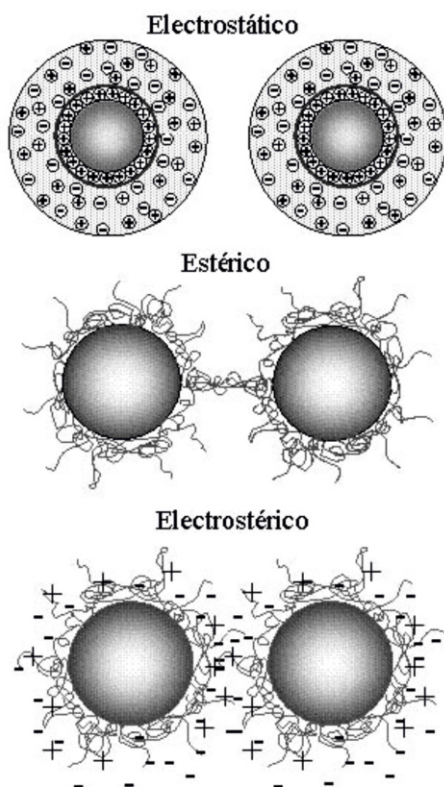
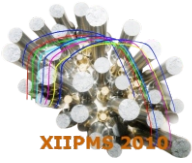


Figura 5. Representación de las interacciones entre partículas en suspensión según los modelos de estabilización más comunes: electrostático, estérico y electrostérico.

En el caso más general, el de los óxidos cerámicos, éstos se comportan como óxidos anfóteros que están sometidos a reacciones ácido-base en presencia de iones H^+ y OH^- , procedentes de la disociación del agua. Estas reacciones permiten que a pH ácidos se formen especies hidroxiladas (de carga positiva) del tipo MOH_2^+ , mientras que a pH alcalino se forman especies del tipo MO^- . En estas condiciones existe una carga superficial positiva o negativa que genera un potencial superficial del mismo signo de la carga. Estas reacciones ácido-base permiten la formación de una doble capa eléctrica alrededor de las partículas. Existe un valor de pH en el que las actividades de los iones positivos y negativos se igualan, de forma que el potencial superficial se hace nulo. Esta condición de pH define el punto de carga cero (PCC), en el que no hay doble capa eléctrica y, por tanto, la suspensión no es estable y se produce coagulación. El potencial superficial no se puede medir experimentalmente, pero existe otro parámetro que sí se puede medir y permite cuantificar la estabilidad de una suspensión estabilizada por mecanismo electrostático. Este parámetro es el potencial zeta, que es el potencial en el plano de cizalla que rodea la capa de iones contrarios adsorbida a la superficie de la partícula, separando la porción difusa de la doble capa. Una suspensión es tanto más estable cuanto mayor es el valor absoluto del potencial zeta, normalmente $>25-30$ mV. El valor del pH para el cual el potencial zeta es cero se denomina punto isoeléctrico (PIE), que coincide con el punto de carga cero (PCC) si no hay adsorción específica (química) de iones. En el PIE la estabilidad es mínima, lo que da lugar a la coagulación rápida, que a su vez se traduce en un aumento de la viscosidad. Por el contrario, cuando la suspensión es estable las partículas se mantienen alejadas entre sí, lo que favorece el flujo y, por tanto, la viscosidad disminuye. En la figura 6 se representan datos experimentales de potencial zeta de suspensiones acuosas de un polvo de



circón ($ZrSiO_4$) que ha sido sometido a un proceso de lavado con HCl y agua hasta neutralidad, así como los de viscosidad de suspensiones con 60% peso de sólidos. El PIE tiene lugar a $pH = 6$, en el que se alcanza la mayor viscosidad, pero a $pH = 9$ se obtienen valores muy bajos de viscosidad que permiten un fácil llenado de moldes.

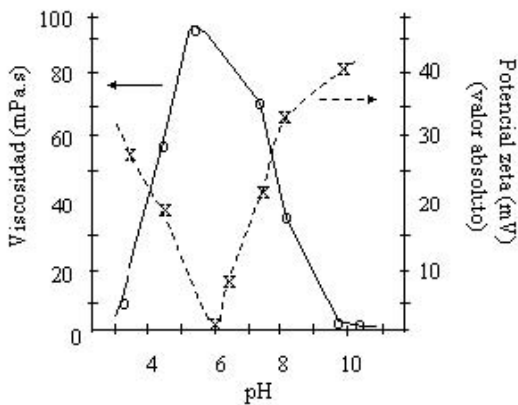


Figura 6. Valores de potencial zeta y viscosidad de suspensiones acuosas de un polvo de circón ($ZrSiO_4$) lavado con HCl.

En resumen, de cara a la obtención de materiales homogéneos y libres de defectos es importante alcanzar las mejores condiciones de estabilidad de las suspensiones, para lo cual se estudian las condiciones de estabilidad coloidal en suspensiones diluidas en función de los distintos parámetros que afecten a la estabilidad (como el pH, el tipo y concentración de defloculante, la técnica de mezclado y el tiempo de mezclado y homogeneización, etc) mediante medidas de potencial zeta. Posteriormente, de cara al conformado se lleva a cabo el estudio de las propiedades reológicas de las suspensiones concentradas, ya que pequeñas variaciones en las condiciones de procesamiento conducen a cambios muy notorios en el comportamiento reológico.

3. Conformado de materiales cerámicos y compuestos a partir de suspensiones

El conformado de suspensiones ofrece una serie de ventajas sobre las otras familias de procesos de conformado en seco y plástico, relacionadas principalmente con la sencillez de los métodos coloidales, la enorme gama de técnicas que permiten conformar piezas de cualquier forma y tamaño, así como microestructuras complejas. Además, lo más importante es que la estabilidad de las suspensiones permite mantener las partículas sin aglomeración incluso durante el propio conformado y, en consecuencia, se pueden obtener materiales de mayor densidad relativa y con microestructuras más uniformes.

Los procesos de conformado coloidal han sido revisados en la bibliografía (13-15). Las técnicas de conformado se pueden clasificar en función de los mecanismos de consolidación mediante los cuales las partículas forman una estructura compacta en verde con la forma deseada. El mecanismo de filtración es el que domina en el proceso de colaje, y sus variaciones con centrifugación, vacío o presión. En estos casos las partículas van empaquetándose mientras se produce la filtración, de forma que se va perdiendo líquido durante el conformado. Otros mecanismos de consolidación, además de la filtración, son los que se basan en los siguientes procesos:

- 1) floculación/coagulación, en donde se forma un gel físico por desestabilización instantánea de una suspensión defloculada. Un caso particular es el del conformado por liofilización de suspensiones, especialmente indicado para la obtención de materiales con porosidad direccional, que se basa en la congelación a baja temperatura de la suspensión vertida en un molde y la posterior sublimación del agua en vacío;

2) gelificación química o térmica, en donde se produce un gel químico por polimerización de monómeros que retienen a las partículas en su estructura;

3) deposición/evaporación, en donde se deposita una suspensión sobre un sustrato y se forma una capa de partículas tras el secado. Los casos más interesantes de este grupo son el colaje en cinta, que es idóneo para obtener sustratos de 50-400 μm , y la deposición electroforética, en la que la capa se forma por la migración de las partículas por electroforesis como consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico.

La técnica más empleada y mejor conocida es la de colaje en molde permeable, que permite obtener piezas de simetría compleja y forma casi definitiva, reduciendo el mecanizado. Además, normalmente se realiza en agua, con las ventajas que ello conlleva, y no requiere grandes inversiones en equipamiento. El proceso consiste en la preparación de una suspensión estable de alta concentración en sólidos y baja viscosidad que se vierte en un molde permeable (normalmente de escayola) que, por capilaridad, absorbe parte del líquido dando lugar a una capa de partículas cohesionada que, tras el secado parcial, contrae y se despegas del molde. Estas etapas se ilustran en la figura 7.

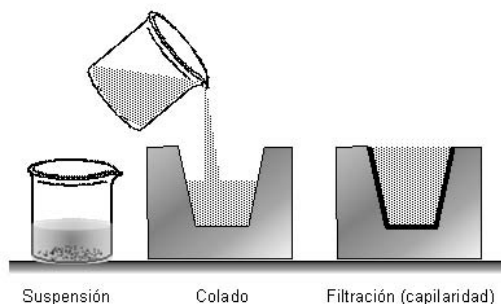


Figura 7. Etapas del proceso de colaje de suspensiones, que incluyen el vertido en el molde, la filtración, la eliminación del exceso de suspensiones y el desmoldeo cuando se ha filtrado el líquido hasta el espesor deseado.

El colaje es el único proceso en el que el líquido se va eliminando durante la consolidación; en los demás queda retenido en el interior de la pieza para ser eliminado posteriormente. Esto permite que las partículas puedan reacomodarse durante el proceso, de forma que el empaquetamiento obtenido con esta técnica es, en principio, superior al conseguido con las otras; es decir, la densidad en verde es ligeramente superior, lo que conduce a microestructuras más controladas.

Esto es posible porque el espesor de pared (L) formado durante la filtración es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo de colado (t). Es decir, si se hace una serie de ensayos con distintos tiempos de colado y se miden los espesores de las piezas obtenidas y secas, al representar L_2 vs. t se obtiene una recta, lo que permite predecir con gran precisión el tiempo de colaje necesario para obtener un espesor determinado.

De esta forma, es posible preparar también materiales laminados con un elevado control del espesor de cada una de las capas que lo constituyen. Como se mostraba en la figura 3,

es posible diseñar multitud de combinaciones microestructurales, incluyendo recubrimientos, sándwiches, multicapas alternadas o FGMs. El control de espesor se alcanza cuando se controla el tamaño de cada capa en el material sinterizado. Se puede así obtener una curva de cinética de formación de pared modificada con los espesores reales de piezas sinterizadas.

En la figura 8 se puede observar el procedimiento de preparación de materiales laminados en multicapa y FGMs. Al medir el espesor en función del tiempo de los materiales sinterizados se comprueba que la velocidad de formación de pared disminuye a medida que se forma el filtrado; por tanto, para obtener materiales con capas de igual espesor, como el mostrado en la fotografía de la figura 8, habrá que aumentar exponencialmente el tiempo de colado en cada capa (16).

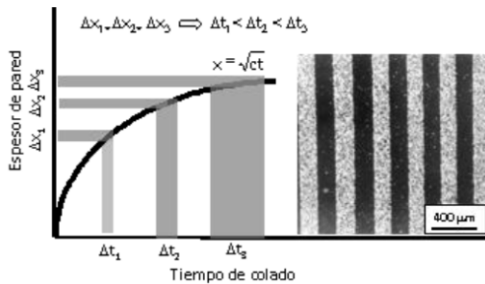


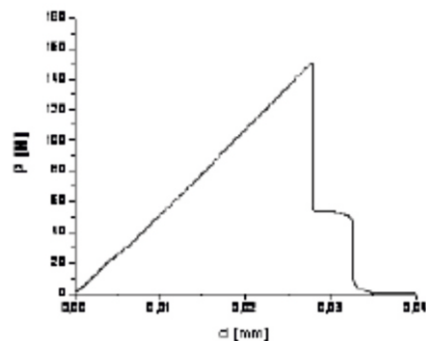
Figura 8. Diseño de multicapas a partir de las curvas de formación de pared y ejemplo de material laminado con capas de espesor similar obtenidas aumentando exponencialmente el tiempo de filtración (16).

Mediante el adecuado diseño del espesor y configuración de las capas se han preparado una vasta gama de materiales laminados cerámica-cerámica y cerámica-metal. Como ejemplo, en la figura 9 se muestra el efecto de un laminado de alúmina (A)-titanato de aluminio (TA), en el que se alternan capas con

10 y 30% vol de TA, en la curva tensión-deformación, en la cual se aprecia claramente cómo la presencia de interfaces débiles inducen un comportamiento tolerante a la fractura, manteniendo la integridad estructural del material (17). En un material monolítico de alúmina el comportamiento es puramente elástico y a la tensión crítica se produce la rotura catastrófica.

La producción de laminados por colaje es muy sencilla y conduce a materiales muy homogéneos de forma reproducible. La mayor limitación se refiere al espesor mínimo del material, que es de unos milímetros. Por debajo de ese espesor habría que acudir a otras técnicas de procesado, como el colaje en cinta, especialmente útil para la fabricación de sustratos de espesores comprendidos entre 20-400 μm.

El colaje en cinta consiste en la preparación de una suspensión concentrada a la que se añaden aditivos aglomerantes y plastificantes (18,19). Esta suspensión se hace pasar por un sistema de cuchillas que ajusta el nivel de la suspensión a medida que avanza sobre un soporte sobre el que se deposita. En general, el colaje en cinta se lleva a cabo en medio no acuoso, y se emplean aglomerantes tipo alcohol polivinílico y polivinil butiral, cuya temperatura de transición vítrea se reduce con plastificantes que aumentan la flexibilidad de las cadenas de aglomerante, siendo glicoles y ftalatos los más frecuentes.



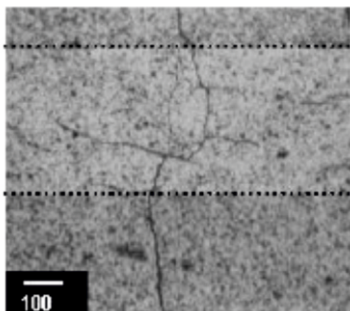


Figura 9. Microestructura de un laminado de alumina-titanato de aluminio con capas de A10%T-A30%T, y curvas tensión-deformación que evidencian su comportamiento tolerante (17).

El colaje en cinta permite obtener sustratos que a su vez pueden ser recubiertos por otras técnicas que hacen uso de suspensiones, como la inmersión, el centrifugado o la deposición electroforética. La inmersión es una técnica muy empleada en la formación de películas a partir de soluciones y suspensiones sol-gel. Consiste en la inmersión de un sustrato en el sol y su extracción a velocidad controlada, tras la cual se seca la película adherida y tras un tratamiento térmico se obtiene la capa densa final. Cuando se usan suspensiones la inmersión no siempre es útil, pues a veces no hay adherencia y no se obtiene capa. Sin embargo, esto se puede conseguir si se añaden aglomerantes a la suspensión que favorecen la cohesión entre partículas y su adhesión al sustrato. Otra posibilidad de obtener recubrimientos con suspensiones es haciendo uso de aditivos gelificantes (por ejemplo agaros y carragenatos) en la suspensión, que se mantiene por encima de 60°C para asegurar su disolución. La capa en este caso se forma durante la extracción por enfriamiento por debajo de la Tg del gelificante, que suele ser del orden de 35-40°C.

Con la técnica de colaje en cinta es posible obtener láminas de distinto espesor y

composición y apilarlas después de la forma deseada, siempre y cuando las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica no sean tan altas como para provocar la rotura. Dada la flexibilidad de las cintas en verde debido a la presencia de aglomerantes y plastificantes las láminas se adhieren fácilmente entre sí aplicando una ligera sobrepresión y aumentando la temperatura por encima de la Tg del polímero para facilitar su deformabilidad por compresión.

Otro ejemplo de la versatilidad del conformado de suspensiones en la fabricación de materiales laminados, es la introducción de capas finas intermedias y estructuras tipo sándwich (20,21). Esto se logra combinando técnicas con distinto rango típico de espesores, como el colaje en cinta para producir los sustratos (espesor mayor de 50 µm) y la inmersión para producir recubrimientos (< 50 µm).

En la figura se muestran un laminado en verde de Al₂O₃-Y-TZP preparado a partir de láminas obtenidas por colaje en cinta que se han pegado entre sí tras sumergir la lámina intermedia en una suspensión de Y-TZP de 15 % sólidos y uniendo todas las capas con una ligera presión. La adherencia del recubrimiento formado por inmersión sobre la cinta en verde se logra con la presencia de un aditivo aglomerante.

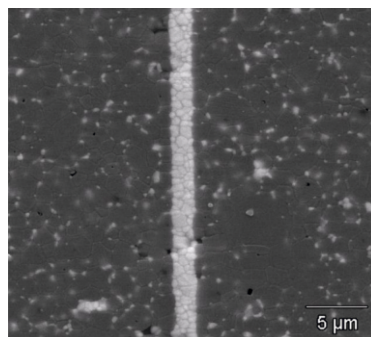


Figura 10. Vista parcial de la microestructura de una capa fina de Y-TZP adherida por inmersión en una capa de Al₂O₃-Y-TZP preparado por colaje en cinta (21).

Se pueden conseguir mayores espesores aumentando el contenido en sólidos de la suspensión o mediante un proceso secuencial con varias inmersiones en la misma suspensión. Cuando se hacen inmersiones consecutivas en distintas suspensiones se obtiene un material con función gradiente. La figura 11 muestra un esquema del proceso secuencial de inmersión de capas a partir de suspensiones con concentraciones crecientes de circona cúbica (YSZ) en una matriz de polvos de Ni (22). En la figura 12 se muestra la microestructura del material obtenido tras la inmersión secuencial de una chapa de Ni en suspensiones de Ni en polvo, y polvo de Ni con concentraciones de YSZ de 15, 30 y 50% vol., sometido a calcinación a 1200°C/1h en atmósfera de N₂ (23).

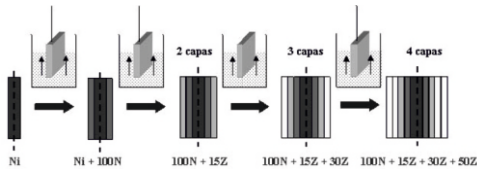


Figura 11. Esquema del proceso de inmersión secuencial aplicado a la preparación de capas de Ni en polvo y Ni con concentración creciente de YSZ para obtener un FGM continuo con composición variables desde Ni hasta Ni-50% vol YSZ.

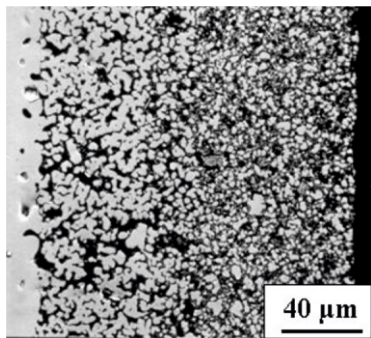


Figura 12. Microestructura de un recubrimiento con función gradiente discontinua de Ni-YSZ con concentración creciente de YSZ desde 0 a 50% vol obtenido por inmersión secuencial de un sustrato de Ni.

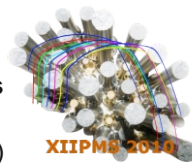
Otra técnica interesante para el conformado de microestructuras complejas haciendo uso de suspensiones es la deposición electroforética, en la que la formación del depósito se logra aplicando un campo eléctrico sobre la suspensión de manera que las partículas cargadas migran por electroforesis al electrodo de carga opuesta, en donde se produce su coagulación. Algunos autores han utilizado esta técnica para obtener piezas tridimensionales, si bien su mayor rango de aplicación se encuentra en la formación de recubrimientos y en la infiltración en matrices porosas.

Para obtener recubrimientos gruesos porosos se emplean técnicas de proyección, como la proyección por plasma atmosférico. Una de las rutas para obtener el recubrimiento es inyectar polvo granulado en la boquilla de inyección, pero el granulado se obtiene mediante atomización de suspensiones y sus propiedades dependen enormemente de las condiciones de dispersión. En el caso de partículas micro o submicrométricas, la atomización es un proceso simple y bien establecido. Sin embargo, algunos autores han señalado las ventajas de obtener un recubrimiento nanoestructurado, lo cual es posible mediante la dispersión y granulación de nanopartículas, que conservan parcialmente la nanoestructura incluso después de pasar por el plasma (24).

Todo ello demuestra la enorme potencialidad de las rutas de conformado coloidal para la obtención de materiales de muy diversa naturaleza, cerámicos, metálicos o mezclas de ambos, con microestructuras diseñadas de elevada complejidad, como monolíticos, laminados, recubrimientos y FGMs, y con espesores muy distintos, mediante la combinación de distintas técnicas de conformado como el colaje, colaje en cinta, inmersión, deposición electroforética, etc.

4. Conclusiones

En este trabajo se han revisado de forma sucinta los principales parámetros implicados



en la fabricación de materiales compuestos cerámica-cerámica y cerámica-metal por técnicas de procesamiento coloidal. Se han expuesto los principales tipos de materiales compuestos y se han evaluado las posibilidades de fabricación de los mismos mediante técnicas de procesado de polvos, haciendo especial énfasis en las múltiples posibilidades que ofrecen las técnicas de conformado a partir de suspensiones para obtener tanto materiales reforzados con partículas o plaquetas como recubrimientos y materiales laminados. La combinación de técnicas de colado con técnicas de preparación de recubrimientos como la inmersión o la deposición electroforética ofrecen interesantes aplicaciones para la obtención de materiales estructurales con microestructuras complejas.

5. Bibliografía

1. D. W. Richerson, "Advanced Ceramic Materials", pp. 65-88 in *Handbook of Advanced Materials*. Edited by J. K. Wessel. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ (USA), 2004.
2. M. Ashby, H. Shercliff, D. Cebon, *Materials. Engineering, science, processing and design*. Elsevier, Oxford (UK), 2007.
3. E. A. Mari, *Los Materiales Cerámicos*. Alsina, Buenos Aires (Argentina) 1998.
4. R. Moreno, A. Domínguez-Rodríguez, *Rev. Esp. Fis.*, 24 (2010) 44-51.
5. J. S. Moya, S. Lopez-Esteban, C. Pecharromán, *Prog. Mater. Sci.*, 52 (2007) 1017-1090.
6. H. M. Chan, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 27 (1997) 249-282.
7. J. S. Reed, "Introduction to the Principles of Ceramic Processing," 2nd ed, John Wiley & Sons, New York, 1995.
8. M. N. Rahaman, "Ceramic Processing and Sintering," 2nd ed, Marcel Dekker, New York (USA)
9. P. C. Hiemenz, "Principles of Colloid and Surface Chemistry", 3rd ed, Marcel Dekker, New York (USA) 1997.
10. R. J. Hunter, "Foundations of Colloid Science, Vol. I", Clarendon Press, Oxford (UK) 1987.
11. J. N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces", Academic Press, London (UK) 1985.
12. R. Moreno, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 71 (1992) 1521-31.
13. F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (1989) 3-15.
14. W. M. Sigmund, N. S. Bell, L. Bergström, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (2000) 1557-1574.
15. R. Moreno, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 39 (2000) 601-608.
16. A. J. Sanchez-Herencia, R. Moreno, J. S. Moya, A. P. Tomsia, T. Tanimoto, "Ceramic Transactions, vol. 34: Functionally Gradient Materials", pp. 297-304, J. Birch Holt, M. Koizumi, T. Hirai, Z.A. Munir, eds. The American Ceramic Society, Inc., Westerville, OH, 1993.
17. S. Bueno, R. Moreno, C. Baudín, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 (2005) 847-56.
18. R. E. Mistler, E. R. Twiname, "Tape Casting. Theory and Practice," Am. Ceram. Soc. Inc., Westerville, OH, (USA) 2000.
19. R. Moreno, J. Requena, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 31 (1992) 99-108.
20. R. Bermejo, C. Baudín, R. Moreno, L. Llanes, A.J. Sánchez-Herencia, *Composites Sci. Techn.*, 67 (2007). 1930-1938.
21. I. Nicolaidis, J. Gorauskis, C. Baudín, R. Moreno, A. J. Sánchez-Herencia, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 (2008) 2124-2129.
22. I. Santacruz, B. Ferrari, M.I. Nieto, R. Moreno, *Adv. Eng. Mater.*, 5 (2003) 647-650.
23. B. Ferrari, A. J. Sánchez-Herencia, R. Moreno, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26 (2006) 2205-2212.
24. E. Sánchez, A. Moreno, M. Vicent, M. D. Salvador, V. Bonache, E. Klyatskina, I. Santacruz, R. Moreno, *Surf. Coat. Techn.*, (en prensa), doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.06.002.

6. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por los Proyectos MAT2009-14369-C02-01 y PID-600200-2009-5.