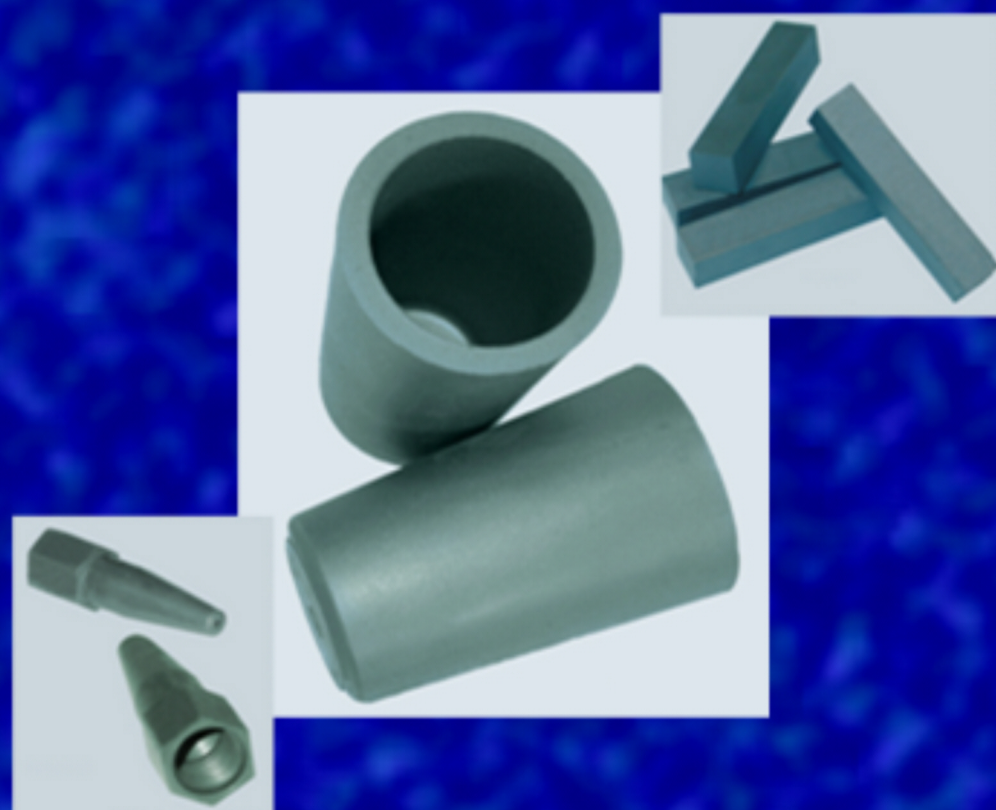


# OBTENCIÓN DE PIEZAS DE SiC POR INMERSIÓN DE PREFORMAS DE Si EN LECHOS CARBONOSOS







UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE  
COMPOSTELA  
INSTITUTO DE CERÁMICA DE GALICIA

# **OBTENCIÓN DE PIEZAS DE SiC POR INMERSIÓN DE PREFORMAS DE Si EN LECHOS CARBONOSOS**

TESIS DOCTORAL

Mónica Gómez Boado

2008



# **OBTENCIÓN DE PIEZAS DE SiC POR INMERSIÓN DE PREFORMAS DE Si EN LECHOS CARBONOSOS**

Memoria presentada para optar al grado de Doctora en Ciencias Químicas por la  
Universidad de Santiago de Compostela

POR: Mónica Gómez Boado  
Licenciada en Ciencias Químicas

DIRECTOR: Francisco Guitián Rivera  
Profesor de Ciencia y Tecnología de Materiales  
Director del Instituto de Cerámica de Galicia



*A mis padres  
y a mi hermano*



## AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento a todas las personas e instituciones que han contribuido directa o indirectamente a que esta tesis se haya convertido en realidad, y en especial:

Quiero agradecer al profesor Francisco Guitián el haberme dado la oportunidad de trabajar en el Instituto de Cerámica de Galicia, por su dirección, por la confianza que ha depositado en mí, y por su paciencia.

Agradezco la ayuda económica recibida durante todos estos años, a través de becas concedidas con cargo a diferentes proyectos de investigación realizados en el ICG. Del mismo modo quiero agradecer a la Fundación José Otero-Carmela Martínez la beca concedida durante el último año para la realización de esta tesis.

Agradezco al INCAR (Instituto Nacional del Carbón) su colaboración, especialmente a Rosa Menéndez y Ricardo Santamaría por la ayuda prestada en los estudios de desgaste y fricción.

También quiero mostrar mi agradecimiento a la empresa Ferroatlántica, en especial a Álvaro por el suministro de materias primas necesarias para realización de este trabajo.

El tiempo que he pasado en el ICG ha ocupado una etapa importante de mi vida, y mis compañeros han formado parte de ella compartiendo conmigo todo tipo de experiencias. A ellos quiero mostrarles mi agradecimiento: En primer lugar a Víctor Valcárcel por la codirección de esta tesis, sus buenos consejos y sus ricos platos de lentejas. A Antonio, por toda su ayuda en la generación de esta idea. A Carmen, mi amiga y compañera de batallas todo este tiempo. A Alo, gracias por la ayuda y consejos en el campo de la termodinámica. A Alfredo, gracias por los análisis químicos y por no perder ese don que anima a cualquiera a salir de marcha. A Jaime, por ese toque de locura que siempre te arranca una sonrisa, y por estar siempre dispuesto a ayudar, sobre todo en el mantenimiento de los equipos. A Miguel, que ha llenado el centro de calidad. A Xocas, que siempre tiene un gesto amable. A Álvaro, por su entusiasmo cada vez que descubre algo nuevo. A Maribel, por esos viajes de vacaciones para cargar pilas. A José Miguel, porque es una persona estupenda (por cierto... hoy quién pone la alarma?). A Pablo (por su optimismo), Bea, Esther, Carmen Rial, Paula,

Mar (gracias por quitarme trabajo de encima), Pili, Belén, Celia, Deborah, Inés, Carme, Gabriel, Pablo Sierra, Elena Burguera, María Pais, Elena, Eva y Jose.

A Jorge, por su tranquilidad y su sonrisa; y a Andrés, por sus atenciones (después de tantos años parece que fue ayer cuando estabas aquí).

A mis grandes amigas: Bea, Carmen, Montsiña y Reyes, sois las mejores (gracias por estar ahí).

A mi hermano Alberto, por tu inestimable ayuda “logística”, por tu generosidad, por creer en mí más que yo misma, por ser como eres. A Marisol, por tu amistad y porque ya somos familia.

A mis padres, los grandes sufridores, por ayudarme siempre en todo lo que habéis podido y porque simplemente sin vosotros no estaría aquí. Gracias por todo.

# Índice



JUSTIFICACIÓN.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	5
1.1. EL CARBURO DE SILICIO .....	7
1.1.1. Cerámicas avanzadas.....	7
1.1.2. Cerámicas covalentes .....	10
1.1.3. Descubrimiento del carburo de silicio.....	14
1.1.4. Estructura cristalina. Politipos. Notación de Ramsdell .....	16
1.1.5. Estabilidad de los diferentes politipos.....	19
1.1.6. Propiedades físicas .....	20
1.1.7. Productos de carburo de silicio. Métodos de fabricación.....	24
1.2. MOLDEO POR INYECCIÓN DE POLVOS CERÁMICOS.....	33
1.2.1. Consideraciones generales.....	33
1.2.2. Moldeo por inyección a baja presión (LPIM) .....	35
1.2.2.1. Ventajas .....	35
1.2.2.2. LPIM a base de ceras.....	35
1.3. REOLOGÍA. CONCEPTOS GENERALES.....	43
2. OBJETIVOS.....	51
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	55
3.1. MATERIALES EMPLEADOS.....	57
3.1.1. Silicio.....	57
3.1.2. Parafina.....	59
3.1.3. Dispersantes.....	59
3.1.4. Aditivos .....	62
3.1.4.1. Grafito.....	62
3.1.4.2. Óxido de hierro (III) .....	62
3.1.5. Otros materiales.....	63
3.2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS .....	64
3.2.1. Clasificación granulométrica.....	64
3.2.3. Medida de la superficie específica.....	65
3.2.2. Análisis elemental (ICP).....	65
3.2.4. Análisis térmico diferencial y termogravimetría (ATD-TG) .....	67
3.2.5. Viscosimetría.....	68
3.2.6. Análisis mineralógico. Difracción de rayos X.....	70
3.2.7. Medida de densidades.....	71
3.2.8. Medida de la porosidad.....	72
3.2.9. Microscopía electrónica de barrido .....	73
3.2.10. Microdureza.....	74
3.2.11. Resistencia a flexión.....	74
3.2.12. Resistencia a compresión .....	75
3.2.13. Resistencia al desgaste .....	76
3.3. MOLDEO POR INYECCIÓN A BAJA PRESIÓN (LPIM) .....	79

4. RESULTADOS.....	83
4.1. REOLOGÍA DE LAS SUSPENSIONES .....	85
4.1.1. Estudio de los sistemas dispersantes .....	85
4.1.2. Influencia de la temperatura.....	91
4.1.3. Influencia de la carga en sólidos. Determinación de la concentración crítica. ....	92
4.2. OBTENCIÓN DE LAS PREFORMAS .....	98
4.2.1. Moldeo de las piezas .....	98
4.2.2. Eliminación de orgánicos.....	99
4.2.2.1. Influencia de la granulometría del lecho de grafito .....	100
4.2.2.2. Estudio de los tratamientos térmicos para la eliminación de aglomerantes	102
4.3. PROCEDIMIENTO DE CARBURACIÓN MEDIANTE INMERSIÓN DE PREFORMAS DE SILICIO EN LECHOS DE MATERIALES CARBONOSOS .....	107
4.3.1. Esquema del procedimiento .....	107
4.3.2. Ensayos realizados .....	108
4.3.2.1. Influencia de la profundidad a la que la preforma es enterrada .....	108
4.3.2.2. Influencia de la carga en sólidos en las preformas.....	109
4.3.2.3. Ensayos con distintas adiciones de grafito.....	110
4.3.2.4. Variación de los ciclos térmicos .....	111
4.3.2.5. Efecto del contenido en Fe .....	113
4.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS .....	114
4.4.1. Resultados de difracción de rayos X.....	114
4.4.2. Resultados de incremento de peso, densidad y porosidad .....	118
4.4.3. Análisis químico. Distribución de fases. Microestructura .....	120
4.4.4. Resultados de resistencia mecánica .....	123
4.4.5. Ensayos de microdureza.....	124
4.4.6. Ensayos de desgaste, y determinación del coeficiente de fricción (INCAR) ....	124
4.4.7. Resultados de los ensayos de resistencia a los ataques ácidos.....	126
4.5. OTROS ENSAYOS .....	128
5. DISCUSIÓN .....	133
5.1 OBTENCIÓN DE LAS PREFORMAS .....	135
5.1.1. Elección de los sistemas dispersantes .....	135
5.1.2. Influencia de la carga en sólidos .....	140
5.1.3. Influencia de la temperatura de trabajo.....	140
5.1.4. Condiciones de moldeo .....	142
5.1.5. Eliminación de aglomerantes .....	143
5.2. PROCESO DE CARBURACIÓN. MECANISMOS DE REACCIÓN.....	148
5.2.1. Reacciones implicadas .....	148
5.2.2. Influencia de la adición de grafito.....	156
5.2.3. Influencia del tratamiento térmico .....	159
5.2.4. Homogeneidad del tratamiento .....	163
5.2.5. Influencia de la presencia de impurezas de Fe.....	164
5.3. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS .....	165
5.3.1. Porosidad.....	165
5.3.2. Resistencia a flexión y compresión.....	166

5.3.3. Microdureza.....	167
5.3.4. Resistencia a los ataques ácidos .....	167
5.3.5. Resistencia al desgaste .....	168
5.4. CONSIDERACIONES FINALES SOBRE EL PROCEDIMIENTO DESARROLLADO .....	170
5.4.1. Ventajas e inconvenientes del método .....	170
5.4.2. Posibles aplicaciones .....	170
6. CONCLUSIONES.....	173
7. BIBLIOGRAFÍA .....	177
8. BIBLIOGRAFÍA GENERADA.....	193



# Justificación



El Instituto de Cerámica de Galicia viene trabajando desde hace 20 años en el estudio, diseño y desarrollo de nuevos y mejorados materiales cerámicos y nuevos procesos de fabricación. A uno de éstos campos de trabajo le hemos dado en llamar **“estudio de procesamientos no convencionales”**.

Esta denominación, puramente instrumental, engloba procedimientos de obtención, conformación, y procesamiento térmico muy variados. En general, en todos ellos las reacciones de los materiales con la atmósfera del horno y las características del ambiente de procesamiento adquieren particular importancia.

Ejemplos de este tipo de procesamientos son algunos de los desarrollados en el ICG, tales como la obtención de whiskers de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  por VLS, la purificación de materias primas cerámicas en atmósferas reductoras a altas temperaturas, la utilización de Diagramas de Volatilidad para la obtención de capas porosas sobre cerámicas oxídicas, o la obtención de recubrimientos superficiales de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sobre materiales cerámicos para aplicaciones metalúrgicas.

Estos procesos, estudiados y puestos a punto en el ICG en los últimos 15 años, han dado lugar a más de 20 publicaciones en revistas de alto impacto (SCI), y a 6 patentes de procedimiento, una de ellas internacional.

Entre los trabajos realizados en el ICG también se encuentran estudios sobre silicio y materiales carbonosos (grafito, coque, brea, etc.). En el caso del presente trabajo, se pretendió aprovechar los conocimientos adquiridos sobre estos materiales para desarrollar un nuevo proceso de fabricación de piezas de SiC de coste razonable y con prestaciones medias, para su aplicación en piezas como boquillas, turbinas, crisoles, placas, etc. Como es lógico, dicho proceso debería implicar el uso de materias primas con precio razonable, procedimientos de conformación bien establecidos y baratos, y temperaturas de trabajo moderadas.

El proyecto fue financiado por la Asociación para el Fomento de la Investigación Cerámica en Galicia, AFICEGA, que junto con la Universidad de Santiago de Compostela es patrono del Instituto de Cerámica.



# 1. Introducción



## **1.1. EL CARBURO DE SILICIO**

### **1.1.1. Cerámicas avanzadas**

El término “cerámica” proviene de la palabra griega “keramos” que significa arcilla cocida o alfarería<sup>1</sup>. La American Ceramic Society define las cerámicas como materiales inorgánicos no-metálicos que bien en su formación o en su uso se ven sometidos a calor. En general, las cerámicas necesitan un tratamiento a alta temperatura para consolidarse y lograr sus propiedades características, ya sea mediante la sinterización o mediante fusión (en el caso del vidrio). Es decir, que las propiedades de estos materiales se manifiestan después de un tratamiento a alta temperatura.

La fabricación de cerámicas pertenece a las tecnologías más antiguas de la humanidad y hoy en día estos materiales forman una extensa familia que suele dividirse en dos grandes grupos: cerámicas tradicionales y cerámicas avanzadas. El término “cerámica avanzada” se refiere a materiales cerámicos que presentan propiedades superiores: bien sean propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión u oxidación, propiedades eléctricas, ópticas o magnéticas<sup>2</sup>.

Mientras las cerámicas han sido usadas durante 3000 años, estos materiales se han desarrollado especialmente dentro del último siglo. Las cerámicas tradicionales representan la mayor parte de la producción, principalmente en artículos para el hogar (loza, sanitarios, decoración), en la industria de la construcción (ladrillos, tejas, cementos) y en metalurgia (ladrillos refractarios entre otros). Sin embargo, las cerámicas avanzadas han encontrado un lugar destacado en nuestra tecnología. La diversificación en la utilización de este tipo de materiales tiene lugar a partir de los años 30, consolidándose durante la segunda guerra mundial con el empleo de cerámicas a base de alúmina, en sustitución de las de porcelana, en aislantes de lámparas de ignición, y en material de laboratorio. A partir de la década de los 40 los materiales cerámicos experimentaron una continua evolución, siendo ya utilizados como componentes estructurales.

En la actualidad, el área de las aplicaciones estructurales<sup>3</sup> o de soporte de carga es uno de los usos más crecientes de las cerámicas avanzadas. Estas aplicaciones requieren materiales que tengan alta resistencia a temperatura ambiente y que conserven esta resistencia a temperaturas elevadas, siendo a la vez materiales resistentes a la deformación, al desgaste, la corrosión y a la oxidación. Las cerámicas más utilizadas en estos casos son la alúmina, circonita y algunas cerámicas covalentes como el SiC.

## **Alúmina**

La alúmina, ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es la más ampliamente usada de todas las cerámicas técnicas, y se considera el material de referencia por sus excelentes propiedades eléctricas, mecánicas, térmicas y químicas. Se caracteriza por tener una elevada resistencia y dureza, tener estabilidad térmica y tener resistencia a la corrosión incluso a altas temperaturas. Por su elevada relación rendimiento/coste tiene, entre otros, los siguientes usos:

- en la industria sanitaria como elementos de sellado
- en ingeniería electrónica como aislante
- en electrónica como substrato
- en la construcción de maquinaria como material resistente al desgaste
- en la industria química como material resistente a la corrosión
- en tubos protectores de termopares para medidas a alta temperatura
- en medicina como implante
- en boquillas de quemadores
- y en tubos de soporte para conductores de calor.

## **Circona**

La circona, u óxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ), tiene como características una elevada tenacidad, una expansión térmica similar a la de los metales, elevada resistencia a la flexión y a la tensión, alta resistencia al desgaste y la corrosión, baja conductividad térmica y excelentes propiedades tribológicas. La circona se presenta en tres formas cristalinas, estables a diferentes temperaturas: la cúbica ( $>2370^\circ\text{C}$ ), la tetragonal ( $>1170^\circ\text{C}$ ) y la monoclinica ( $<1000^\circ\text{C}$ )<sup>4</sup>. La transformación de la estructura monoclinica en tetragonal tiene lugar entre  $1050^\circ\text{C}$  y  $1170^\circ\text{C}$  acompañada de una contracción de volumen entre el 3-5%. Durante el enfriamiento también la fase tetragonal se transforma en monoclinica al bajar de  $1000^\circ\text{C}$ . Esta transformación de fase lleva asociado un aumento de volumen que genera esfuerzos compresivos alrededor de las caras de las fisuras, produciendo un efecto de cierre de grieta que impide su propagación. Este mecanismo incrementa espectacularmente la tenacidad de las circonas; por ello, un requisito indispensable para que el material tenga mayor tenacidad, es la presencia de la fase tetragonal. Esto se consigue con la adición de  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , u óxidos de tierras raras, que evitan las transformaciones de fases.

La cantidad de estabilizante determina la transformabilidad de la microestructura y el consecuente aumento de tenacidad.

Los materiales a base de circona, ZTC (Zirconia-Toughened Ceramics) son clasificados en función de la distribución la fase tetragonal:

- Circona parcialmente estabilizada, PSZ (Partially-Stabilized Zirconia). La fase  $ZrO_2$  tetragonal se encuentra como precipitados (de aproximadamente 100nm) embebidos en una matriz de  $ZrO_2$  cúbica de tamaño de grano comprendido entre 40 y 70  $\mu m$ .
- Circona totalmente tetragonal, TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystal). La microestructura está formada por granos de simetría tetragonal.

Las cerámicas PSZ más utilizadas son las que contienen entre 8 y 10% molar de MgO. Con dicha proporción de estabilizante es posible retener una estructura de matriz cúbica con precipitados tetragonales a temperatura ambiente.

Las circonas TZP más utilizadas son las estabilizadas con Ytria ( $Y_2O_3$ ) y Ceria ( $CeO_2$ ) obteniéndose una estructura de granos tetragonales de pequeño tamaño. Las Y-TZP tienen una alta resistencia a la fractura y valores de tenacidad relativamente altos, mientras que las Ce-TZP presentan una tenacidad mucho más alta, debido a su mayor transformabilidad, pero su resistencia a la fractura es considerablemente inferior a las Y-TZP, de igual forma que las Mg-PSZ. Esto hace de las Y-TZP un material muy utilizado en diversas aplicaciones, y a la vez muy estudiado para conseguir mejorar la tenacidad de fractura.

La circona se emplea actualmente en herramientas para la fabricación de latas de aluminio, en guías, cabrestantes y rodillos en la industria del trefilado, en cámaras para la extrusión en caliente de metales, hojas de cuchillos y tijeras, piezas de herramientas de corte, etc.

Uno de los usos más demandados para la cerámica de circona está en piezas de los motores de automoción, particularmente diesel, como las coronas de pistón, donde se aprovecha su baja conductividad térmica y buena resistencia. Otras aplicaciones incluyen componentes que están limitados por el desgaste, como en trenes de válvulas, varillas de levantamiento y válvulas de escape. Además, por su buena resistencia al choque térmico y estabilidad química también se emplea en barreras térmicas, como en rotores de turbina, por ejemplo.

### 1.1.2. Cerámicas covalentes

Las propiedades de los materiales derivan en gran medida de sus enlaces atómicos; es decir; del modo en que comparten sus electrones y de su disposición estructural.

Los enlaces químicos más comunes en las cerámicas son el iónico y el covalente. La unión entre átomos es mucho más fuerte en estos tipos de enlace que en los metálicos, y esa es la razón por la cual las cerámicas tienen generalmente una gran dureza, alta resistencia a la compresión, y una relativa estabilidad química.

Los enlaces iónicos tienen lugar principalmente entre elementos metálicos y no metálicos con grandes diferencias de electronegatividad. Las estructuras unidas iónicamente tienden a tener puntos de fusión y ebullición bastante elevados debido a la atracción electrostática entre los átomos que lo componen. La resistencia del enlace en este caso aumenta a medida que aumenta diferencia de electronegatividad entre los átomos.

Al contrario que los enlaces iónicos, el enlace covalente se forma entre átomos con pequeñas diferencias de electronegatividad, ubicados muy próximos en la tabla periódica. En el enlace covalente cada uno de los átomos contribuye con un electrón a la formación de un par de electrones de enlace, y las energías de los dos átomos asociados son menores (más estables) como consecuencia de la interacción de los electrones.

En la tabla 1.1 se resumen las características más notables de estos dos tipos de enlace.

<i>Enlace iónico</i>	<i>Enlace covalente</i>
<ul style="list-style-type: none"><li>- Atomo donador y átomo aceptor.</li><li>- Estructuras compactas.</li><li>- Enlace no direccional.</li><li>- Tendencia a altos puntos de fusión, elevada dureza, fragilidad y baja conductividad eléctrica.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Electrones compartidos.</li><li>- Estructuras no compactas.</li><li>- Enlace fuertemente direccional.</li><li>- Tendencia a altos puntos de fusión, elevada dureza, fragilidad y baja expansión térmica, pero las propiedades eléctricas y ópticas son más variables que en los materiales con enlaces puramente iónicos.</li></ul>

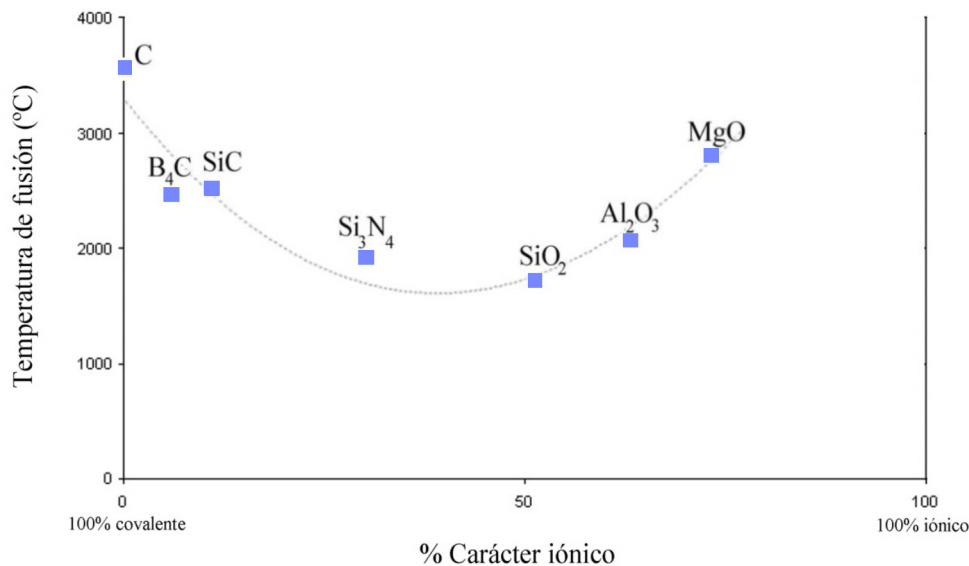
**Tabla 1.1.-** Características de los enlaces iónicos y covalentes.

Muchos materiales cerámicos presentan a la vez enlaces iónicos y covalentes. Las propiedades globales de estos materiales dependen del mecanismo de unión dominante. Los compuestos que son tanto mayoritariamente iónicos como covalentes tienen puntos de fusión más elevados que los compuestos en los que no predomina ningún tipo de unión (tabla 2).

El porcentaje de carácter iónico de un enlace entre dos átomos A y B puede determinarse mediante la ecuación de Pauling<sup>5</sup>:

$$\% \text{ Carácter iónico} = \left\{ 1 - \exp\left[-0.25(\chi_A - \chi_B)^2\right] \right\} \times 100$$

donde  $\chi_A$  y  $\chi_B$  son las electronegatividades de los elementos del enlace.



**Figura 1.1.-** Puntos de fusión y carácter de los enlaces de algunos compuestos.

El enlace covalente es el que genera mayores fuerzas de unión debido a que las pequeñas diferencias de electronegatividad entre los átomos involucrados implican la “compartición” de electrones, lo que origina una elevada energía de enlace. La estabilidad de los compuestos frente a la temperatura es directamente proporcional a la energía de enlace entre sus átomos, lo que confiere a estas cerámicas sus propiedades a alta temperatura<sup>6</sup>. Además los materiales con enlace covalente tienen estructuras que son no compactas, por lo que generalmente muestran expansiones térmicas pequeñas, debido a que el "crecimiento térmico" de los átomos individuales es absorbido por el espacio vacío de la estructura.

El enlace covalente es direccional, los orbitales que intervienen en los enlaces tienen orientaciones establecidas y los enlaces que forman tendrán direcciones preferenciales. Esta direccionalidad confiere a las cerámicas covalentes mayor resistencia a la deformación tanto elástica como plástica convirtiéndolas en materiales muy duros y con un elevado módulo de elasticidad.

Estos materiales han despertado un gran interés debido a sus propiedades mecánicas y térmicas, entre las cuales destaca su resistencia a la fluencia, resistencia mecánica a altas temperaturas, y la elevada resistencia al desgaste. Las principales cerámicas covalentes con alta resistencia al desgaste son: el nitruro de silicio, el carburo de silicio, el carburo de boro, el nitruro de boro, y pueden incluirse también los SIALONes (soluciones sólidas de oxinitruro de aluminio con nitruro de silicio) que aunque tienen un carácter iónico más acentuado que los anteriores, en su estructura predomina el enlace covalente.

Entre las propiedades de los materiales covalentes está la de poseer un coeficiente de difusión atómico extremadamente bajo que, junto a su elevada energía de activación, provoca que el transporte de masa para su densificación esté bastante restringido<sup>7</sup>. Esta característica hace que la sinterización de las cerámicas covalentes requiera procesamientos a altísimas temperaturas, ayudadas en ocasiones por elevadas presiones.

### **Nitruro de silicio**

El nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) tiene mejores cualidades a altas temperaturas que la mayoría de los metales, combinando una elevada resistencia al “creep” con una buena resistencia a la oxidación. Además, su bajo coeficiente de expansión térmica le confiere mejor resistencia al choque térmico que la mayoría de los materiales cerámicos.

El nitruro de silicio se desarrolló entre los años 1960 y 1970 en la búsqueda de un material denso con alta resistencia y tenacidad. Aunque el primer objetivo era su empleo para turbinas de altas prestaciones, el nitruro de silicio se ha usado en numerosas aplicaciones industriales como componentes de motores, rodamientos y herramientas de corte<sup>8</sup>. Por ejemplo, los rodamientos de carburo de silicio para compresores de alta velocidad, giroscopios, coches de carreras, actuadores, cajas de cambios, espectroscopios, centrifugadoras médicas, medidores de gas, cadenas de galvanizado, patines en línea, radares, etc.

El  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro es difícil de producir como material totalmente denso. Debido a su carácter covalente no sinteriza bien y no puede calentarse a más de  $1850^\circ\text{C}$  ya que se disocia en silicio y nitrógeno. El nitruro de silicio denso sólo puede fabricarse usando métodos de unión indirecta, como mediante el empleo de aditivos químicos que favorecen la densificación. Generalmente se utilizan óxidos tales como  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ , óxidos de lantánidos, y en ocasiones  $\text{AlN}$ . Se agregan solos o combinados en cantidades que pueden llegar al 15% en peso. Los cristales de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  se disuelven en la fase líquida formada por la reacción de los aditivos de sinterización con la capa de sílice presente en la superficie de las partículas de

nitruro de silicio, entonces reprecipitan como  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Los cristales se rodean por una fase amorfa que aparece al enfriar.

La composición y cantidad de aditivos empleados en la sinterización afectan a las características del nitruro de silicio formado<sup>9</sup>. Aunque los aditivos facilitan la densificación, también afectan a la resistencia a altas temperaturas y a la resistencia a la oxidación. Por lo tanto los aditivos utilizados dependerán del uso al que esté destinada la cerámica. Para aplicaciones hasta 1000°C, se emplean combinaciones de MgO y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , hasta 1200°C se utiliza  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y para usos que requieren mantener las propiedades estructurales intactas hasta 1400°C se utiliza sólo  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Las piezas de geometrías simples se conforman mediante prensado en frío y posteriormente, se sinterizan. Para ello, se rodean de un polvo protector como nitruro de boro (evitando así la descomposición) y se someten a temperaturas entre los 1700°C-2000°C, y generalmente también se utiliza una sobrepresión de  $\text{N}_2$  entre 0.1-100 MPa. Otro método empleado para la fabricación de geometrías simples es el prensado en caliente<sup>10</sup>. En él el conformado y la densificación tienen lugar en un sólo paso. Requiere temperaturas entre los 1650-1800°C y presiones a partir de 30-40 MPa dando como resultado piezas de gran calidad.

Para la fabricación de piezas complejas se emplea el prensado isostático en caliente<sup>11</sup> valiéndose de temperaturas de 1700-2000°C y presiones de 100-200 MPa.

Otra alternativa a la fabricación de piezas complejas es el nitruro de silicio enlazado por reacción<sup>12</sup>. La pieza se conforma a partir de polvo de silicio y se nitrura por la reacción con nitrógeno a 1300-1400°C. El producto final tiene una porosidad residual del 12-30%; sin embargo, no contrae durante la reacción lo que permite la fabricación exacta de las piezas sin necesidad de tener en cuenta la contracción a la hora de diseñar los moldes.

### **Carburo de boro**

Las cerámicas de carburo de boro ( $\text{B}_4\text{C}$ ) se distinguen por su gran dureza, sólo superada por nitruro de boro cúbico y el diamante. Las propiedades mecánicas del carburo de boro son similares a las del carburo de silicio, a excepción de su mayor resistencia al desgaste.

La combinación de su baja densidad (2.51 g/cm<sup>3</sup>), su alta resistencia mecánica y elevado módulo de elasticidad hacen que esta cerámica resulte particularmente atractiva en el área de las protecciones balísticas.

Las cerámicas de carburo de boro se fabrican de manera similar a las de carburo de silicio, a partir de polvo de  $\text{B}_4\text{C}$  en atmósfera inerte a temperaturas superiores a 2000°C, sin presión (SCB), por prensado en caliente (HPBC), o por prensado isostático en caliente (HIPBC)

El carburo de boro sinterizado sin presión<sup>13,14</sup> se obtiene a partir de polvos submicrométricos y aditivos que contengan carbono en su composición<sup>15</sup>.

Mediante el prensado en caliente se pueden conseguir piezas densas de carburo de boro autoligado operando a presiones de entre 25 y 40 MPa y temperaturas superiores a los 2000°C en hornos de atmósfera inerte o reductora. La adición de combinaciones de B-Si o B-Si-Ti promueve el deslizamiento de bordes de grano y evita el crecimiento de grano<sup>16</sup>. También se emplean como aditivos diversos vidrios, alúmina, silicato sódico con  $Mg(NO_3)_2$ , y  $Fe_2O_3$ , que pueden reducir la temperatura de sinterización hasta 1750°C<sup>17</sup>.

El prensado isostático en caliente (HIP) se emplea con éxito en piezas sinterizadas previamente sin presión o mediante prensado en caliente<sup>18</sup>. Las mezclas de  $B_4C$ -C moldeadas por inyección y post-sinterizadas mediante HIP desarrollan densidades superiores al 99.6%

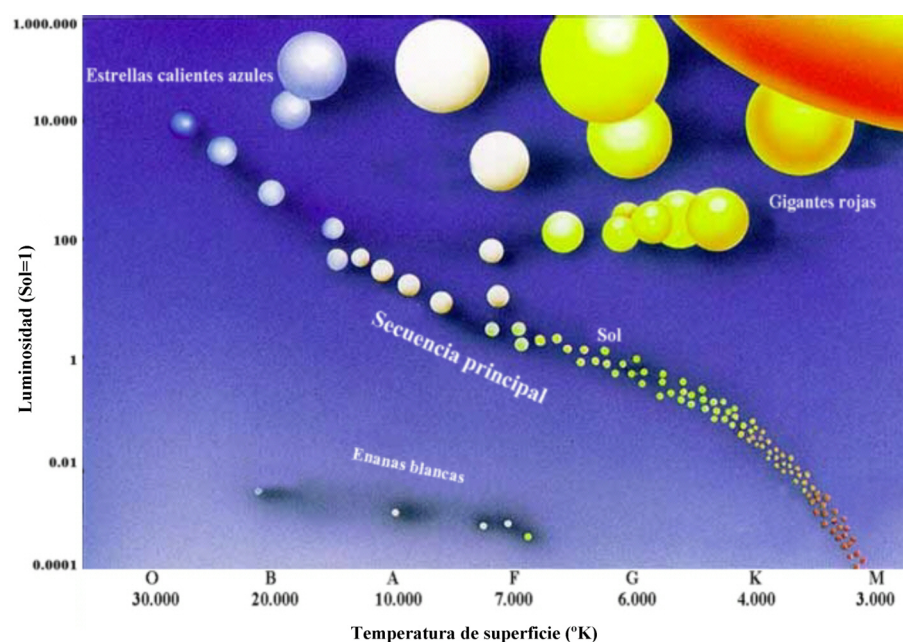
### **Carburo de silicio**

El carburo de silicio tiene muchas de las aplicaciones de la alúmina y del nitruro de silicio, a pesar de no ser el material más idóneo para trabajar en entornos corrosivos. Sin embargo, en las aplicaciones en las que puede usarse proporciona una excelente resistencia a la abrasión y una gran durabilidad<sup>19</sup>.

El carburo de silicio es un material importante en la industria de los semiconductores, en espejos láser, como abrasivo en discos de desbastado, en elementos de calefacción e ignitores, como aditivo de refuerzo en metales, se emplea también en válvulas, juntas, tubos protectores de termopares, piezas de bombas, etc.

#### **1.1.3. Descubrimiento del carburo de silicio**

El carburo de silicio es un material existente en pequeñísimas cantidades en la naturaleza, por lo que ha tenido que fabricarse. Es incluso más antiguo que nuestro sistema solar, habiendo vagado por la Vía Láctea durante billones de años como polvo estelar procedente de estrellas rojas ricas en carbono y de restos de supernovas<sup>20</sup>. La coalescencia gravitacional de nuestro sistema solar atrapó granos de carburo de silicio micrométricos en los meteoritos formados por la acumulación de restos en nubes de gas interestelar.



**Figura 1.2.-** Diagrama de Hertzsprung-Russell de la evolución estelar en donde se representa el brillo de las estrellas frente al color y la temperatura. El tamaño de grano y abundancia de SiC en meteoritos demuestran los procesos físicos y químicos que tienen lugar en las estrellas gigantes rojas.

Recientes análisis de carburo de silicio procedente de una condrita carbonosa encontrada en Australia<sup>21</sup>, han revelado que estos meteoritos contienen proporciones isotópicas anómalas de carbono y silicio. Los estudios demuestran que este carburo de silicio proviene de fuera de nuestro sistema solar, cerca del centro de la galaxia<sup>22,23</sup>.

El hallazgo de carburo de silicio encontrado en los meteoritos ha proporcionado una herramienta interesante para investigar la estructura y evolución de nuestra galaxia. El primer descubrimiento de carburo de silicio en un meteorito lo realizó Henri Moissan<sup>24</sup> en 1905, de quien el mineral natural recibió el nombre de “moissanita”, aunque él no fue el primero en descubrir este compuesto.

En 1824 el químico sueco Jons Jacob Berzelius<sup>25</sup> propuso por primera vez la idea de que podría existir un enlace Si-C. Años más tarde, en 1891, E. G. Acheson, un ayudante de Thomas Edison, obtuvo accidentalmente este material haciendo pasar una corriente eléctrica a través de una mezcla de coque y arcilla. El propósito de Acheson era encontrar un sustituto del diamante para herramientas de corte y pulido. Asumiendo, por su dureza, que el material era un compuesto formado por carbono y la alúmina presente en la arcilla lo denominó “carborundum” (del inglés carbon + corundum), denominación que todavía se emplea hoy en día. Acheson descubrió el interés industrial de este material y lo caracterizó en su patente como un material muy duro, refractario y no-fundente. Describió el nuevo compuesto como

un siliciuro de carbono o carburo de silicio, con fórmula química SiC y patentó el horno eléctrico para la fabricación industrial de carburo de silicio<sup>26</sup>.

Actualmente casi todo el carburo de silicio se produce mediante el método Acheson, aunque en 1955<sup>27</sup> Lely introdujo una modificación en el proceso, con un nuevo horno de alta temperatura<sup>28</sup> para el crecimiento en fase vapor de monocristales.

#### **1.1.4. Estructura cristalina. Politipos. Notación de Ramsdell**

Las primeras investigaciones acerca de la estructura del carburo de silicio resultaron un tanto confusas debido a la presencia de tres tipos de simetría: cúbica, hexagonal y romboédrica. Esta complejidad se explica por la presencia de variaciones politípicas en la estructura cristalina.

La primera vez que se usó la palabra politipo fue en 1912 cuando Baumhauer<sup>29,30</sup> intentó describir aquellos materiales que cristalizaban estructuralmente en modificaciones que se diferenciaban únicamente en una dirección cristalográfica.

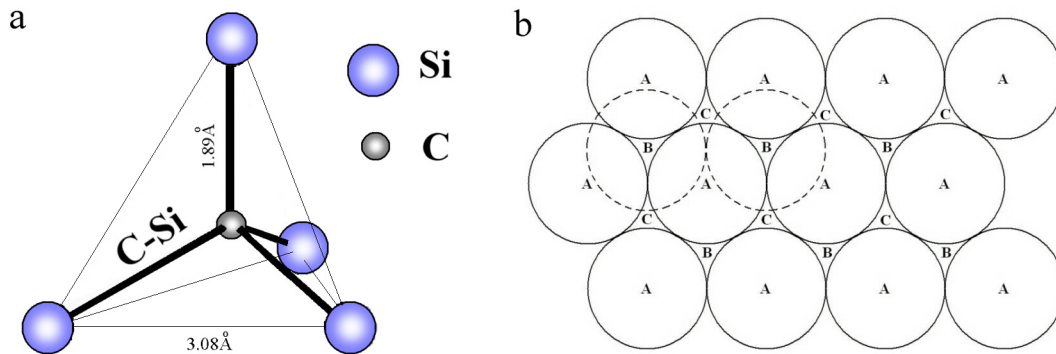
El politipismo se puede definir como un polimorfismo en una sola dimensión<sup>31</sup>. Los politipos tienen la misma estequiometría, y sólo se diferencian por la secuencia de apilamiento en una dirección, siendo las otras dos idénticas.

Aunque los politipos no son frecuentes en los minerales, existen ejemplos como el sulfuro de zinc (ZnS) que aparece como esfalerita con estructura cúbica y como wurzita con estructura hexagonal. El carbono también tiene dos politipos, que son el diamante con estructura cúbica y la lonsdaleita con estructura hexagonal (el grafito y la chaoita no son politipos sino polimorfos). Otros minerales que presentan politipismo son las micas, las espinelas, perovskitas, anfíboles y algunas aleaciones metálicas. El carburo de silicio es uno de los pocos compuestos que presenta estas modificaciones a gran escala.

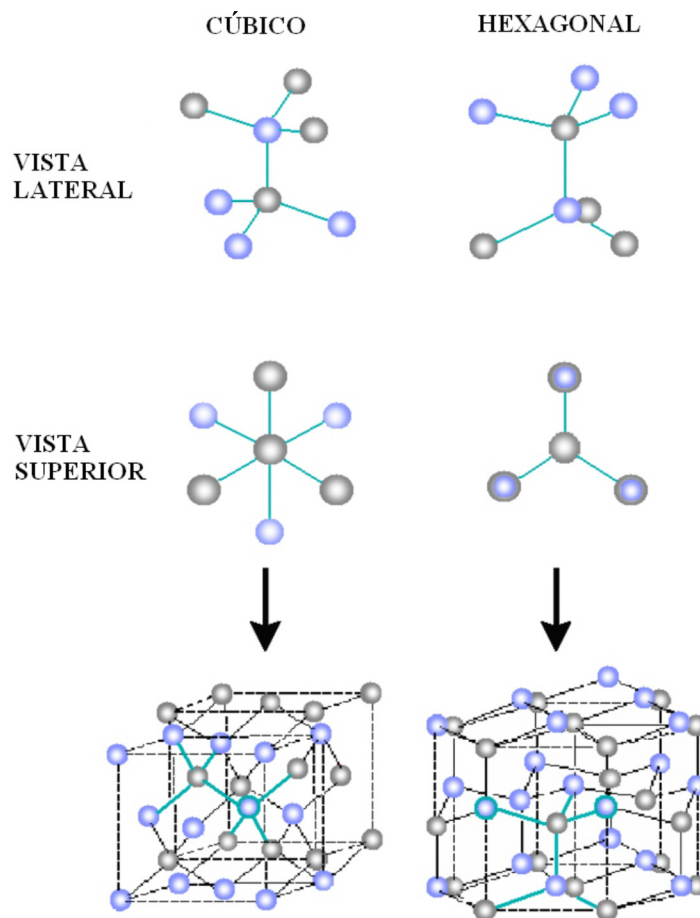
La estructura básica del carburo de silicio es una capa tetraédrica de C y Si (SiC<sub>4</sub> o CSi<sub>4</sub>) en la que cada silicio está tetraédricamente unido a 4 átomos de carbono mediante enlaces híbridos sp<sup>3</sup> y cada átomo de carbono tetraédricamente unido a 4 átomos de silicio. La diferencia entre los politipos existentes es la orientación en la que están apiladas las capas de tetraedros.

La figura 1.3 muestra la estructura del SiC. Los átomos de carbono están unidos tetraédricamente a los tres átomos de silicio en la bicapa, teniendo un enlace simple con el átomo de silicio de la capa de abajo. Si consideramos las localizaciones de los átomos de

carbono en una bicapa estos forman una estructura hexagonal llamada A. La siguiente bicapa tiene la opción de situar sus átomos de carbono en la posición B o en la C formando así una secuencia. Cada variación en esta secuencia es lo que determina un politipo.



**Figura 1.3.-** (a) Enlace tetragonal de un átomo de carbono con sus cuatro átomos de silicio vecinos. (b) Diferentes modos de apilamiento de las bicapas. La capa A es la primera, la B es la segunda, y la tercera tiene dos posibilidades: apilarse en la posición A o en C, para dar lugar a los diferentes politipos.



**Figura 1.4.-** Vistas lateral y superior de los apilamientos de capas para el SiC cúbico y SiC hexagonal.

En la figura 1.4 se representan dos politipos del SiC, donde cada círculo azul representa un átomo de Si. Si suponemos encima una capa B que se dispone de manera que ocupa los huecos originados por la primera, una tercera capa puede disponerse de dos modos: en el primer caso esta capa se sitúa en la posición exactamente por encima de la primera capa A. Este apilamiento se repite con la siguiente secuencia: ABABAB... dando lugar a una estructura hexagonal. En el segundo caso la tercera capa se sitúa en una posición C distinta a la primera capa. La secuencia en este caso es ABCABC... resultando en una estructura cúbica.

La denominación de los diferentes politipos se hizo en un principio por su orden de descubrimiento y así los primeros se llamaron tipo I, II, III, etc., pero a medida que iban apareciendo más, se hizo necesaria la elaboración de una nomenclatura adecuada. A lo largo de los años se desarrollaron varias notaciones, en la tabla 1.2 se muestran los politipos más comunes según cada una de ellas.

Las notaciones de Hägg y Jagodzinski describen las rotaciones de una capa con respecto a la siguiente mientras que Zhdanov suma el número de signos usados en la notación de Hägg. Ninguno de ellos nos da la simetría cristalina, y emplear la secuencia de apilamiento resulta muy engorroso en algunos casos. La notación de Ramsdell<sup>32</sup> resulta particularmente compacta para identificar un politipo. Un número indica el número de capas que se repiten y la letra a continuación identifica el tipo de red: H (hexagonal), C (cúbica) y R (romboédrica).

Secuencia de apilamiento	Hägg	Zhdanov	Ramsdell	Jagodzinski
ABC	+++	$\infty$	3C	k
AB	++	11	2H	h
ABAC	++--	22	4H	khkh
ABCACB	+++---	33	6H	hkkhkk
ABCBACABACBCACB	(+++---) <sub>3</sub>	(23) <sub>3</sub>	15R	(kkhkh) <sub>3</sub>

**Tabla 1.2.-** Nomenclatura de los politipos más comunes según las distintas notaciones.

Existen unos 200 politipos del SiC, pero sólo uno de ellos se presenta en forma cúbica, el 3C que se conoce como  $\beta$ - SiC. El resto de politipos, tanto hexagonales como romboédricos, se engloban bajo la misma denominación  $\alpha$ - SiC. Los politipos  $\alpha$  más comunes son el 2H, 4H, 6H y 15R<sup>33</sup>.

Las propiedades físicas y químicas de los distintos politipos son similares, aunque las modificaciones en las secuencias de apilamiento provocan pequeñas diferencias en las propiedades eléctricas y ópticas (ver tabla 4).

### 1.1.5. Estabilidad de los diferentes politipos

Desde que se empezó a estudiar la formación de los politipos del SiC ha existido una gran controversia acerca de la estabilidad de los mismos. Se ha realizado un gran número de experimentos de crecimiento de cristales para intentar determinar las regiones de estabilidad de los politipos básicos del SiC. En todos los casos se ha observado que tanto el tiempo de crecimiento como la temperatura influyen en el politipo formado.

Los primeros resultados mostraron que el primer politipo formado por sublimación era  $\beta$ -SiC, aunque en algunas ocasiones se transformaba y recrystalizaba como  $\alpha$ -SiC. De acuerdo a estas observaciones Knippenberg<sup>34</sup> e Inomata<sup>35</sup> sugirieron sendos diagramas de estabilidad para los politipos del SiC en función de la temperatura (figura 1.5).

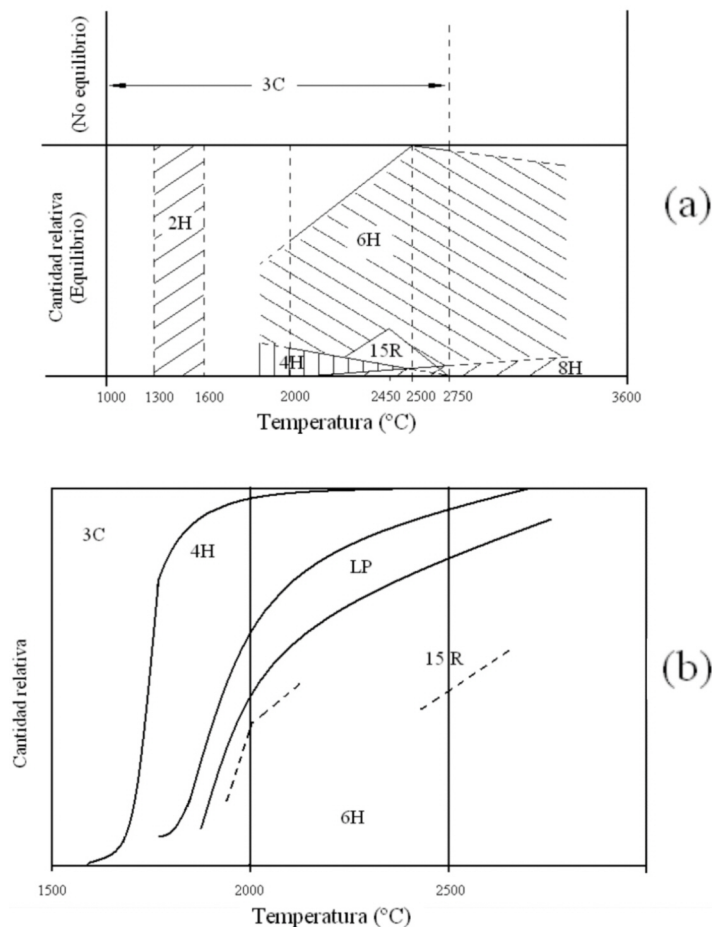


Figura 1.5.- Diagramas de estabilidad según (a) Knippenberg y (b) Inomata.

Según Inomata el 3C-SiC era el politipo de baja temperatura, estable a temperaturas inferiores a 1700°C. Para Knippenberg el politipo  $\alpha$ -SiC 2H sería la forma estable de baja temperatura, mientras que el 3C-SiC ( $\beta$ -SiC) era una fase metaestable, termodinámicamente inestable en cualquier condición. Sin embargo, otros autores<sup>36</sup> hallaron evidencias experimentales de la transformación en estado sólido de 2H a 3C entre 1400°C y 1600°C y de 2H a 6H a partir de 1600°C, lo que apuntaría a que 2H es la forma metaestable. Se ha propuesto, incluso, que en el rango de temperaturas entre 1400°C y 1600°C 3C-SiC es la fase más estable.

Por otra parte, existen numerosos trabajos que reflejan la formación de 6H-SiC a temperaturas inferiores a 2000°C, así como la formación de 3C-SiC por encima de 2200°C, al igual que interconversiones entre las formas 3C y 6H, además de otros trabajos que sostienen la coexistencia de las dos fases<sup>37</sup>.

A toda esta controversia hay que añadir el hecho de que la presencia de impurezas tiene especial relevancia en la estabilidad de los diferentes politipos. De hecho está demostrado que muchas de las transformaciones están influenciadas por la presencia de ciertas impurezas<sup>38</sup>.

Se ha observado que elementos como el boro y el aluminio estabilizan la disposición hexagonal de capas, mientras que los elementos como nitrógeno y aluminio tienden a estabilizar las de la estructura cúbica<sup>39</sup>. De modo que la transformación de 6H a 3C se ve facilitada por nitrógeno<sup>38,40</sup>; la transformación de 6H a 4H y a 2H es promovida tanto por el boro como por el aluminio, y la transformación de 4H a 6H puede inducirse mediante la combinación de boro y nitrógeno.

Los mecanismos reales por los que puede ocurrir la estabilización de los politipos no se conocen por completo. Existen referencias sobre la baja solubilidad de estas impurezas en SiC<sup>41,42</sup>, sin embargo no existe información acerca de su colocación, es decir: si los átomos se incorporan intersticialmente o si, por ejemplo, se forman grupos locales de carburo de boro o nitruro de silicio.

### **1.1.6. Propiedades físicas**

- **Color:** El carburo de silicio puro tipo  $\alpha$  es incoloro, mientras que la forma cúbica es amarilla. Los únicos elementos que pueden presentarse en la estructura cristalina del carburo de silicio en cantidades mayores a 1 ppm son el nitrógeno, el aluminio y el boro.

El nitrógeno le da color verde a la forma 3C ( $\beta$ -SiC) y a la 6H ( $\alpha$ - SiC), mientras que a las formas 4H y 15R les da un color amarillo. La presencia de elementos trivalentes como boro o aluminio le da a todos los politipos un color azul oscuro<sup>43</sup>.

- Dureza: El carburo de silicio es un material extremadamente duro (9.5-9.75 en la escala Mohs). Sólo el diamante, el nitruro de boro y el carburo de boro superan su dureza. La microdureza Knoop depende de la orientación cristalina y oscila entre 2100-2900<sup>44</sup>.

- Propiedades ópticas: El SiC es birrefringente debido a su estructura cristalina. Sus propiedades ópticas varían ligeramente de unos politipos a otros. En la tabla 1.3 podemos ver las propiedades ópticas de algunos de los politipos más comunes.

- Propiedades eléctricas<sup>45</sup>: La resistividad del SiC lo convierte en un material útil como resistor. Su resistividad varía en función de las impurezas presentes, tomando valores entre  $0.1 \Omega\cdot\text{cm}$  y  $10^{12} \Omega\cdot\text{cm}$ . Tiene además características de semiconductor, aunque compite con materiales que presentan ventajas frente al SiC.

El dopado con elementos trivalentes le da al SiC carácter semiconductor tipo p mientras que el nitrógeno produce un carácter n.

- Propiedades térmicas y caloríficas<sup>46</sup>: La expansión térmica del SiC es prácticamente lineal en cualquier rango de temperatura ( $4.7 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$  desde 20 a 1400°C), y su conductividad térmica es de  $150 \text{ WmK}^{-1}$  a 20°C y  $54 \text{ WmK}^{-1}$  a 1400°C. Estas dos características lo convierten en un material con muy buena resistencia al choque térmico.

- Propiedades mecánicas<sup>46</sup>: Los productos de carburo de silicio varían mucho en función de la microestructura, tamaño de grano, densidad, porosidad, composición, etc. de modo que cada una de estas características afecta a las propiedades mecánicas.

En la tabla 1.4 se resumen algunas propiedades físicas de varios tipos de materiales de carburo de silicio.

<i>Propiedad</i>	<i>Politipo</i>	<i>Valor</i>
Constante dieléctrica (estática) <sup>47</sup>	3C-SiC	$\epsilon_0 \approx 9.72$
	4H-SiC	Se usa el valor de 6H-SiC
Constante dieléctrica (estática, dirección ordinaria) <sup>47</sup>	6H-SiC	$\epsilon_{0,ort} \approx 9.66$
Constante dieléctrica (estática, dirección extraordinaria) <sup>47</sup>	6H-SiC	$\epsilon_{0,\parallel} \approx 10.03$
Cociente de la Cte. Dieléctrica (dirección ordinaria y extraordinaria) <sup>47</sup>	6H-SiC	$\epsilon_{0,ort} / \epsilon_{0,\parallel} \approx 0.9631$
Cte. Dieléctria (alta frecuencia) <sup>47</sup>	3C-SiC	6.52
	4H-SiC	Se usa el valor de 6H-SiC
Cte. Dieléctria (alta frecuencia, dirección ordinaria) <sup>47</sup>	6H-SiC	$\epsilon_{ort} \approx 6.52$
Cte. Dieléctria (alta frecuencia, dirección extraordinaria) <sup>47</sup>	6H-SiC	$\epsilon_{\parallel} \approx 6.70$
Índice de refracción infrarrojo <sup>48</sup>	3C-SiC	$\approx 2.55$
	4H-SiC	$\approx 2.55$ ( $\perp c$ eje) $\approx 2.59$ ( $\parallel c$ eje)
	6H-SiC	$\approx 2.55$ ( $\perp c$ eje) $\approx 2.59$ ( $\parallel c$ eje)
Índice de refracción $n(\lambda)$ <sup>49</sup>	3C-SiC	$n(\lambda) \approx 2.55378 + 3.417 \times 10^4 \cdot \lambda^{-2}$
	4H-SiC	$n_o(\lambda) \approx 2.5610 + 3.4 \times 10^4 \cdot \lambda^{-2}$ $n_e(\lambda) \approx 2.6041 + 3.75 \times 10^4 \cdot \lambda^{-2}$
	6H-SiC	$n_o(\lambda) \approx 2.55531 + 3.34 \times 10^4 \cdot \lambda^{-2}$ $n_e(\lambda) \approx 2.5852 + 3.68 \times 10^4 \cdot \lambda^{-2}$
Energía óptica de fotón <sup>48</sup>	3C-SiC	102.8 meV
	4H-SiC	104.2 meV
	6H-SiC	104.2 meV

Tabla 1.3.- Propiedades ópticas de algunos politipos medidas a 300°K.

Tipo de material	Contenido en silicio (% en peso)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Módulo de Young (GPa)	Expansión térmica 30-1500°C (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	Conductividad térmica a 600°C (W mK <sup>-1</sup> )	Resistencia a flexión (MPa)	
							20°C	1400°C
SiC unido con silicato	<95	2.55	20	100	5.8	16	30	20
SiC recristalizado	100	2.60	20	250	5.0	28	100	100
SiC unido por reacción	100	2.60	20	250	5.0	25	250	250
SiC infiltrado	90	3.12	<1	400	4.3	60	350	200
SiC sinterizado sin presión	98	3.15	<2	410	4.9	50	430	450
SiC sinterizado en fase líquida	95	3.21	<1	420	4.5	50	730	400
SiC sinterizado por prensado en caliente	98	3.20	0	450	4.5	55	640	650
SiC sinterizado por prensado isostático en caliente	<95.5	3.21	0	450	4.5	75	640	610

Tabla 1.4.- Propiedades físicas de cerámicas de carburo de silicio.

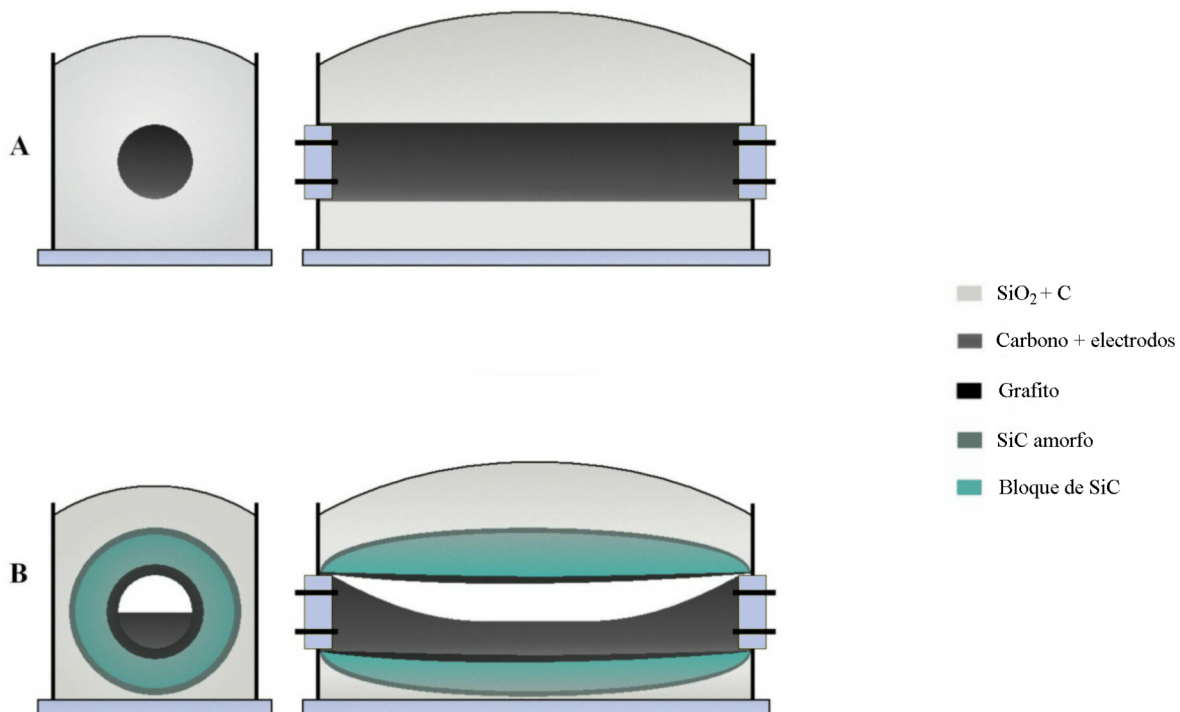
### 1.1.7. Productos de carburo de silicio. Métodos de fabricación.

La producción de cerámicas covalentes comprende normalmente tres pasos: en primer lugar la preparación de precursores o polvos de partida, a continuación el mezclado de los precursores para obtener el producto final y, finalmente, el conformado y sinterizado del producto final.

Para la producción de polvo de carburo de silicio el proceso Acheson<sup>26</sup> es el más empleado en la fabricación de abrasivos, refractarios y piezas resistentes al desgaste. En él, una mezcla de arena de sílice y coque se calienta hasta alcanzar 2700°C, produciéndose la siguiente reacción:



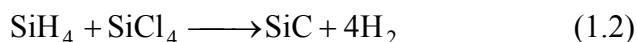
Esta reacción produce bloques de  $\alpha$ -SiC, de un tamaño medio de partícula de 5 $\mu\text{m}$ , que se someten a molienda para permitir el sinterizado<sup>50</sup>.



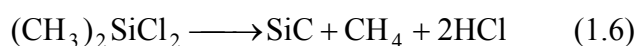
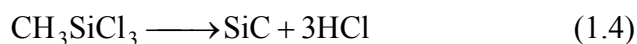
**Figura 1.6.-** Esquema del proceso Acheson (A) antes del proceso y (B) después del proceso; en vista frontal y lateral.

En los casos en los que se requiere un material más puro y más fino se hace reaccionar arena y carbón en un horno de arco de plasma<sup>51</sup> a temperaturas inferiores a 1900°C, para producir  $\beta$ -SiC de alta pureza de tamaño submicrométrico. Pueden producirse, además, polvos de  $\beta$ -SiC mediante reacciones en fase vapor<sup>52</sup> utilizando diversos métodos de calentamiento<sup>46</sup>:

- Haciendo reaccionar SiH<sub>4</sub> o SiCl<sub>4</sub> con hidrocarburos como CH<sub>4</sub> o C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:



- Mediante descomposición térmica de CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si, o policarbosilanos:



El elevado carácter covalente de la unión Si-C en el SiC y en consecuencia el bajo coeficiente de difusión atómica son los responsables de las dificultades para obtener piezas densas. El procesamiento de estos materiales para su densificación requiere hornos de atmósfera controlada para evitar la oxidación durante el tratamiento térmico. Además, los materiales covalentes generalmente necesitan elevadas temperaturas para conseguir el sinterizado.

El carburo de silicio es un material idóneo para aplicaciones estructurales de alta temperatura; sin embargo, la obtención de piezas densas de SiC requiere el empleo de métodos sumamente costosos, y reducir costes generalmente implica sacrificar alguna de sus propiedades. Por ello se han desarrollado numerosos métodos de fabricación de piezas de SiC, en función de sus aplicaciones finales.

Los métodos de obtención de piezas de SiC se pueden clasificar en dos grandes grupos: aquellos que dan lugar a materiales de carburo de silicio con porosidad abierta, y los que producen materiales de carburo de silicio con porosidad cerrada.

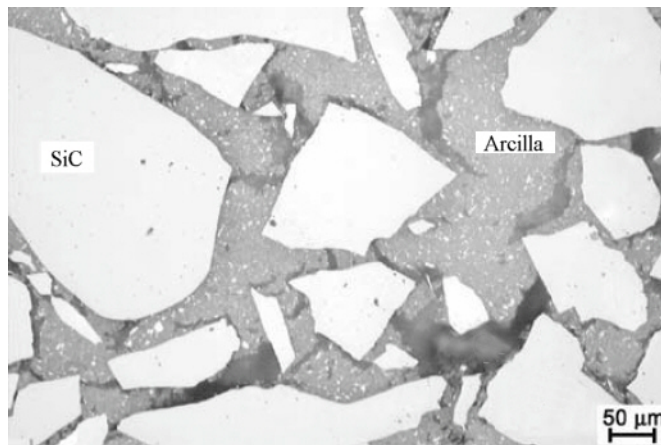
## Materiales de SiC con porosidad abierta:

- Carburo de silicio unido por silicato (SBSiC)<sup>53,54,55,56,57,58</sup>.

Está formado por granos de carburo de silicio de tamaño medio ligados por un 5-15% de un vidrio de aluminosilicato. La temperatura de cocción está entre 1150°C y 1300°C.

Las propiedades de este material están determinadas por la matriz silícea que une los granos de SiC y están por debajo de las de los carburos de silicio unidos por materiales no oxidicos. La matriz reblandece a temperaturas de aplicación elevadas, y el material se deforma. Sin embargo, la ventaja de este material reside en el bajo coste de fabricación.

Sus aplicaciones más comunes son: material de enhornamiento de coste moderado, ladrillos refractarios y filtros de gases.

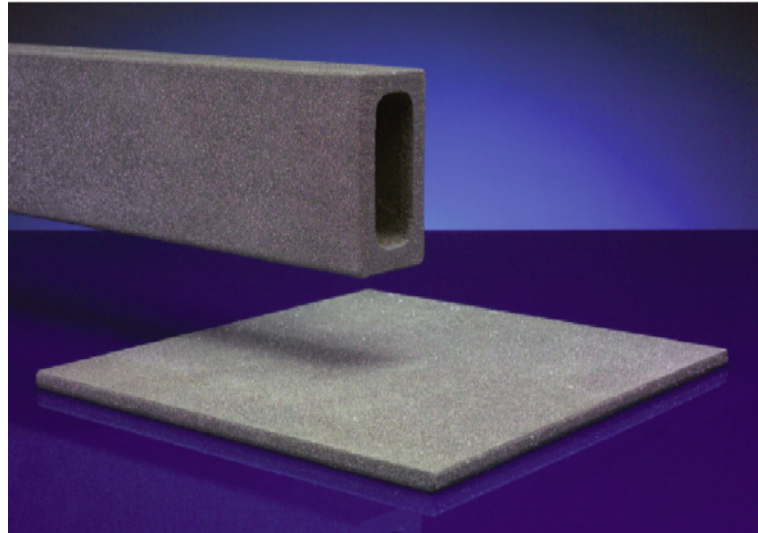


**Figura 1.7.-** Micrografía de un material de carburo de silicio unido con una arcilla silícea.

- Carburo de silicio recristalizado (RSiC)<sup>59,60</sup>.

Fue el primer material avanzado en emplearse de forma generalizada como material de enhornamiento a mediados de los setenta. Está formado por carburo de silicio puro y tiene una porosidad en torno al 11-15%, por ello tiene menor resistencia que los carburos densos, aunque presenta una excelente resistencia al choque térmico.

El proceso de fabricación consiste en el sinterizado de una mezcla de carburo de silicio fino y grueso, a temperaturas entre los 2300°C y 2500°C. En esas condiciones se produce un cambio en la estructura cristalina y los granos pequeños crecen uniendo a los grandes.



**Figura 1.8.-** Piezas de carburo de silicio recristalizado.

Por ser un método de fabricación que no produce contracción permite la obtención de piezas grandes que se usan principalmente como material de enhornamiento sometido a una gran carga de trabajo como vigas, soportes, rodillos, etc.

Este material no resiste la oxidación durante largos períodos de tiempo y es propenso a la oxidación cuando se emplea como material de enhornamiento y elementos de calefacción. La máxima temperatura de aplicación es de 1600-1650°C.

● Carburo de silicio unido por nitruro/oxinitruro de silicio (SNBSiC)<sup>61,62,63,64,65</sup>.

Se prepara mezclando carburo de silicio con silicio metálico. Puede conformarse mediante los métodos habituales: colado, prensado, etc. Las piezas moldeadas se cuecen en un horno de atmósfera controlada con flujo de nitrógeno a temperaturas inferiores al punto de fusión del silicio, generalmente llega a 1400°C. Aproximadamente a partir de 1100°C empiezan a reaccionar el nitrógeno gas con el silicio para dar nitruro de silicio. Como la fase ligante crece entre la porosidad existente, no se produce ningún cambio de volumen en las piezas. La porosidad de las piezas resultantes oscila entre el 10-15%, de la cual el 1-5% es porosidad abierta.

Las aplicaciones de este material incluyen tubos protectores de termopares y componentes de bombas de metales fundidos. Aunque también se emplea en boquillas de pulverización de gases, componentes de bombas de barbotinas, camisas de puertas de centrifugadores, difusores, deflectores, etc.

Los carburos unidos por oxinitruro<sup>66</sup> tienen características similares a las de los unidos por nitruro salvo que los primeros tienen una porosidad un poco mayor.

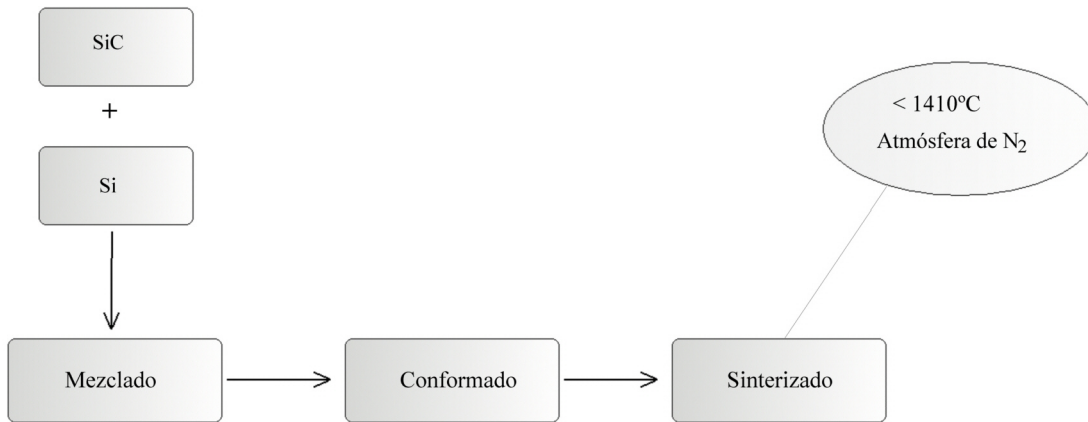


Figura 1.9.- Esquema del proceso de obtención de SNBSiC.

### Materiales de SiC con porosidad cerrada:

- *SiC sinterizado en fase líquida (LPSiC)<sup>67,68,69,70</sup>.*

El material se elabora a partir de carburo de silicio en polvo y una mezcla de óxidos cerámicos, generalmente Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y óxidos de tierras raras. Para su densificación las piezas se someten a una presión de 20-30MPa, a más de 2000°C, en atmósferas inertes.

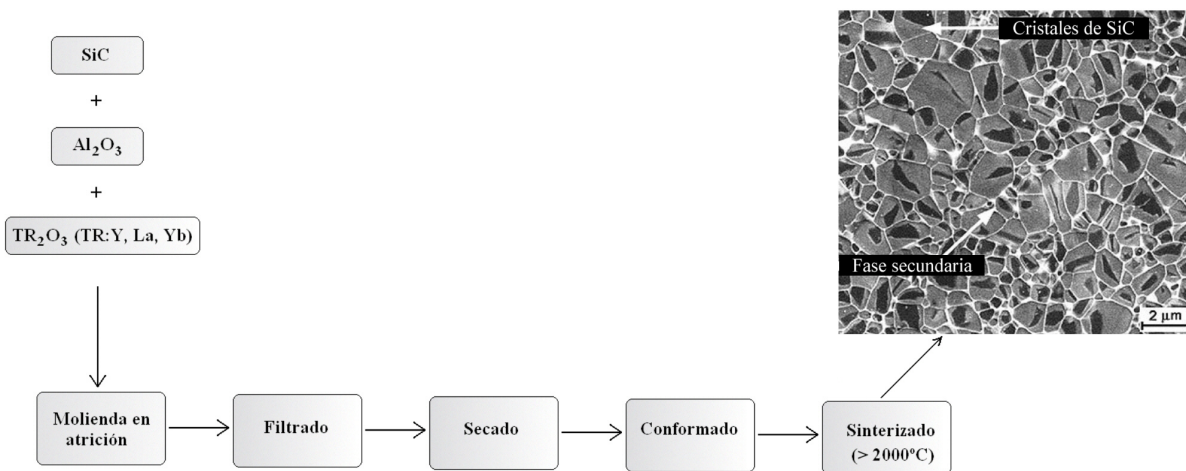


Figura 1.9.- Esquema del procesamiento de un material de carburo de silicio sinterizado en fase líquida.

Este material se caracteriza por tener una matriz con un tamaño de grano inferior a 2  $\mu\text{m}$ , por no tener poros y por poseer una elevada resistencia y tenacidad.

En lo que a propiedades mecánicas se refiere, podríamos situar al LPSiC entre el SSiC y el  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

● SiC sinterizado sin presión (SSiC)<sup>71,72,73</sup>:

El material de partida consiste en una mezcla de carburo de silicio, aditivos de sinterización (generalmente boro y aluminio), una fuente de carbono (resina, por ejemplo), y un sistema aglomerante. La barbotina resultante normalmente se somete a secado en spray. El conformado se realiza mediante los métodos habituales: colado, prensado, etc.

El tratamiento térmico tiene lugar en hornos de atmósfera controlada entre 2000° y 2200°C. La densificación durante el sinterizado da lugar a contracciones entre 17-19%.

El SSiC se caracteriza por mantener una elevada resistencia a altas temperaturas. Tiene además una gran resistencia a la corrosión en medios ácidos y básicos y mantiene esta resistencia a altas temperaturas. Su máxima temperatura de aplicación llega a los 1750°C. La presencia de inclusiones de grafito mejora las propiedades tribológicas de este material.

Las aplicaciones incluyen inyectores de chorro de arena, material especial para hornos, recubrimientos y tubos protectores de termopares.

● SiC unido por sinterización reactiva (RBSiC) o SiC autoligado (SiSiC)<sup>74,75</sup>:

El RBSiC abarca una gran cantidad de composiciones y procedimientos diferentes. El proceso consiste en la infiltración de silicio a una mezcla de SiC y carbono. Normalmente se parte de granos de SiC y carbono en polvo (generalmente en forma de grafito) y se moldea la mezcla con ayuda de un agente plastificante, que en ocasiones también se usa como fuente de carbono.

A continuación se realiza la infiltración de silicio en la pieza. Ésta puede efectuarse tanto en forma de silicio líquido como de gas. En ambos casos el carbono reacciona con el silicio para dar lugar a una segunda fase de SiC que actúa como fase ligante de la primera. El ciclo térmico se lleva a cabo en hornos de vacío o atmósfera controlada a temperaturas superiores al punto de fusión del silicio (1500-1650°C).

Este material está formado por un 85-94% de carburo de silicio y un 6-15% de silicio metálico. La función de este silicio es rellenar los poros originando materiales densos. Al

igual que ocurre con el carburo de silicio unido por nitruro, el conformado puede realizarse por cualquiera de los métodos convencionales. Esto, unido a la ausencia de contracciones durante el procesamiento, permite la producción de piezas de gran tamaño con dimensiones exactas.

El SiC unido por reacción tiene ciertas ventajas tales como una menor temperatura de procesamiento, capacidad de conformado final, no requiere polvos puros y el procesado del polvo es mínimo. Esto le proporciona ventajas competitivas frente a otros métodos como sinterizado en fase líquida, prensado en caliente, deposición química en fase vapor, etc..

La resistencia a flexión del SiSiC es un 40% mayor que el SNBSiC y el doble que la del RSiC.

La presencia de silicio residual en el RBSC limita su temperatura de aplicación a  $1200^{\circ}\text{C}$ <sup>76,77</sup>, debido a que tanto su resistencia como su tenacidad caen drásticamente al llegar al punto de reblandecimiento del silicio ( $1300^{\circ}\text{C}$ )<sup>78</sup>. La tenacidad, dureza y resistencia a temperatura ambiente de este material, se ven mermadas conforme la cantidad de silicio residual aumenta.

El carburo de silicio producido por este método se emplea en componentes de hornos y material de enhornamiento, piezas sometidas a abrasión y desgaste, elementos de calefacción, etc.

● *SiC sinterizado por prensado en caliente (HPSiC)*<sup>79,80,81</sup>:

Tiene incluso mejores propiedades mecánicas que el SiC sinterizado sin presión. También se emplean aditivos para su sinterización. Las piezas están prácticamente libres de poros gracias a la presión ejercida durante el sinterizado (hasta 200 MPa) alcanzando densidades del 99.9%.

Las propiedades térmicas y mecánicas se conservan hasta temperaturas muy elevadas, además es un material altamente resistente a la oxidación y a la corrosión.

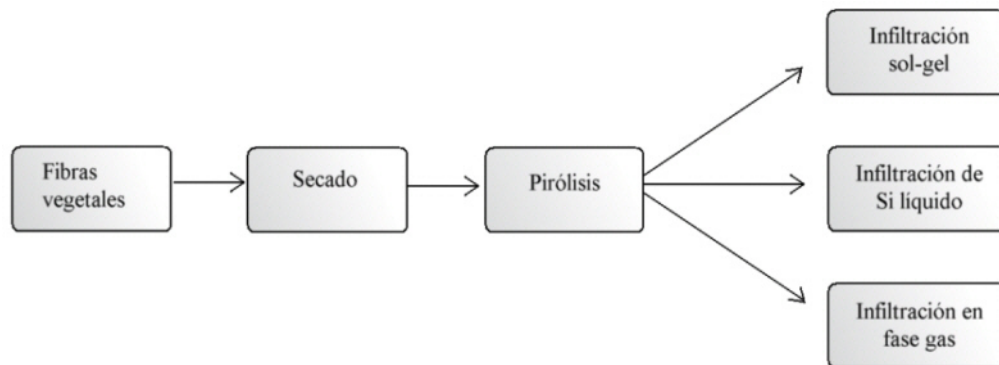
Este método tiene como desventaja la geometría de las piezas que se pueden obtener, limitándose a piezas sencillas y pequeñas. Además el proceso es más caro que la sinterización sin presión. Por ello el carburo de silicio obtenido mediante este método sólo se utiliza en las aplicaciones de mayor exigencia.

## Otros materiales de SiC:

### ● Carburo de silicio biomórfico<sup>82,83,84,85</sup>:

El carburo de silicio se ha sumado a la tendencia de los materiales biomiméticos, y hoy en día existen numerosos métodos de fabricación de este material. Básicamente el proceso consiste en la infiltración con silicio de una preforma de carbón, procedente de la pirólisis de maderas, o fibras vegetales. La infiltración puede hacerse por diferentes métodos:

- Infiltración sol-gel de SiO<sub>2</sub>
- Infiltración de vapor de Si, SiO o silanos
- Infiltración con Si fundido

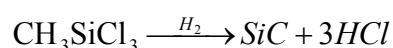
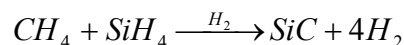


**Figura 1.10.-** Esquema del proceso de obtención de carburo de silicio biomórfico.

El resultado son piezas porosas que conservan la estructura original de la madera. Mediante la infiltración de silicio fundido se pueden conseguir además piezas densas, permitiendo que el silicio en exceso rellene los poros.

### ● Deposición química en fase vapor de SiC (CVD-SiC)<sup>86,87,88,89,90,91</sup>:

En este caso se deposita carburo de silicio en fase gas sobre un sustrato. El precursor de silicio suele ser SiH<sub>4</sub> o CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>. Como fuente de carbono suelen utilizarse diversos tipos de hidrocarburos, entre ellos propano, etileno o metilsilano. El gas portador es Ar o H<sub>2</sub>.



Este procedimiento da lugar a un carburo de silicio policristalino completamente denso que puede llegar a purezas de hasta 99.9995% controlando los materiales de partida y el gas portador.

Este método se emplea generalmente para depositar recubrimientos de carburo de silicio de elevada pureza sobre piezas de SiC porosas y para fabricar fibras, pero hoy en día también se pueden conseguir piezas monolíticas de hasta 25mm de espesor, aunque el proceso es extremadamente lento y requiere operaciones de desbastado y mecanizado posterior al proceso para obtener las formas deseadas.

## 1.2. MOLDEO POR INYECCIÓN DE POLVOS CERÁMICOS

Dentro del campo de las cerámicas avanzadas se ha despertado un considerable interés por nuevas técnicas de conformado para la producción en masa de piezas complejas que requieran el mínimo mecanizado posible.

Entre los métodos de fabricación adecuados para la obtención de piezas acabadas, el moldeo por inyección de polvos (PIM) ha tenido un lugar destacado durante muchos años.

### 1.2.1. Consideraciones generales

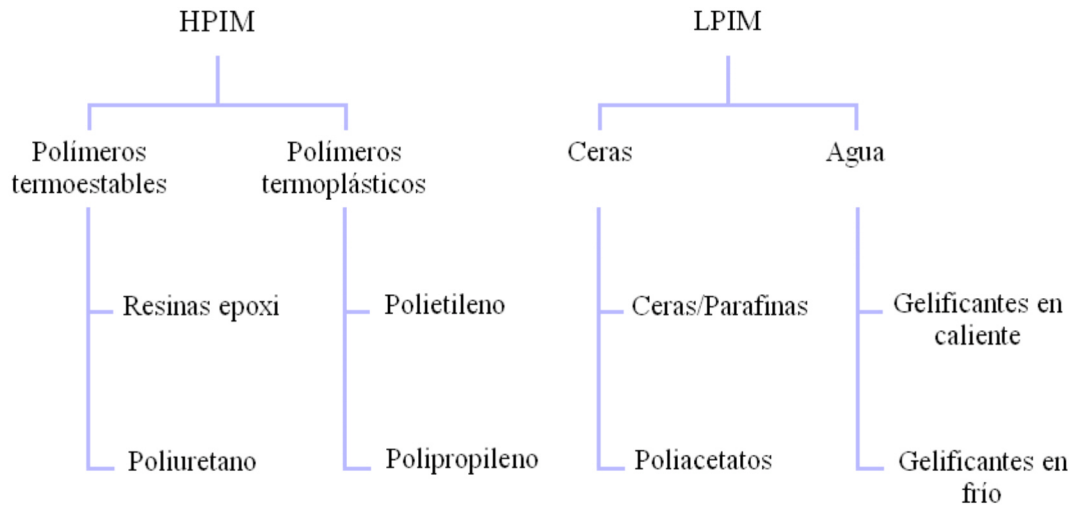
El moldeo por inyección de polvos ofrece unas ventajas significativas frente a otros métodos. Permite mantener una elevada calidad y una buena tolerancia dimensional de las piezas en verde, paralelamente a los beneficios propios de un proceso automatizado. Además, con esta técnica se puede conseguir una elevada uniformidad macroestructural, necesaria para muchas aplicaciones estructurales.

El moldeo por inyección a presión de polvos se subdivide en dos categorías:

- El moldeo por inyección a alta presión (HPIM), para el cual se emplean temperaturas entre 200 y 300°C y presiones entre 7 y 150 MPa.
- El moldeo por inyección a baja presión (LPIM), en el que se trabaja a temperaturas entre 65 y 100°C y unas presiones de 0.2 a 0.8 Mpa.

Estas diferencias en las condiciones de trabajo están principalmente relacionadas con la naturaleza y la proporción de la fase ligante. La viscosidad y punto de fusión del aglomerante determinarán la presión y temperatura de trabajo. En la figura 1.11 se muestran los distintos tipos de aglomerantes empleados en cada proceso.

Dentro de ellos, los polímeros termoestables se caracterizan por tener cadenas poliméricas entrecruzadas, formando una resina con una estructura tridimensional que no se funde. Polimerizan irreversiblemente bajo calor o presión dando lugar a una masa rígida y dura. Polímeros de éstas características como son el poliuretano, poliésteres insaturados, las resinas epoxy, etc. se utilizan en HPIM.



**Figura 1.11.-** Tipos de aglomerantes empleados en la elaboración de las suspensiones para HPIM y LPIM.

En el moldeo por inyección se utilizan preferentemente los vehículos termoplásticos debido a su comportamiento reversible. Los vehículos termoplásticos son polímeros de cadenas largas que reblandecen al ser calentados, de modo que permiten el moldeo por presión. Se utilizan tanto en HPIM como en LPIM.

La diferencia entre los distintos termoplásticos radica en su punto de fusión, así el polietileno y el polipropileno con puntos de fusión de 135°C y 170°C (aproximadamente) se emplean en máquinas de alta presión a temperaturas superiores a los 150°C. En LPIM se utilizan vehículos termoplásticos con un menor punto de fusión como poliacetatos y ceras o parafinas, que generalmente no superan los 80°C de punto de fusión.

En LPIM se emplean también aglomerantes solubles en agua. Estos aglomerantes son derivados de la celulosa que gelifican térmicamente a temperaturas moderadas. Se pueden emplear gelificantes en frío como la agarosa que gelifica cuando la temperatura desciende de 36.4°C, o gelificantes en caliente como la metil-celulosa que gelifica a temperaturas superiores a los 35°C. En este caso la inyección se realiza a temperatura ambiente y la pieza endurece dentro del molde al elevar la temperatura.

## 1.2.2. Moldeo por inyección a baja presión (LPIM)

### 1.2.2.1. Ventajas

En general el empleo de bajas presiones conlleva las siguientes ventajas:

- Permite el moldeo de geometrías más complejas, con secciones de pared mucho menores y huecos de hasta 100 $\mu$ m de diámetro
- Se reduce la anisotropía en las piezas moldeadas.
- Se pueden conformar piezas de mayor tamaño. Mientras que HPIM sólo permite hacer piezas de hasta 50g, mediante LPIM se consiguen piezas desde 0.1g hasta 50Kg con unas dimensiones que van desde 100 $\mu$ m de espesor a 1 m de largo.
- Las tolerancias dimensionales que se consiguen con este proceso son de 0.15% aproximadamente.
- El desgaste que se produce en los moldes es mucho mayor en el caso de HPIM.
- El gasto energético requerido es mucho menor.
- Los moldes son menos costosos: mientras que para HPIM son necesarios moldes de acero bastante aparatosos que soporten elevadas presiones, para LPIM generalmente se emplean moldes de aluminio, y algunas empresas incluso usan moldes de resina o silicona.

### 1.2.2.2. LPIM a base de ceras

A veces una pieza puede salir con líneas de flujo, y hasta con huecos y ser aceptada, pero para determinadas aplicaciones se requieren piezas con unas características concretas. Una pieza de calidad puede requerir medidas precisas, acabado superficial especificado y un sin fin de propiedades físicas y químicas. Al proceso de moldeo por inyección se recurre por sus altas velocidades de producción, por su nula o casi nula necesidad de rectificado de los productos, versatilidad y un gran número de otras ventajas.

Para obtener el producto deseado es necesario conocer bien el proceso, los ciclos que intervienen en éste y sus variables.

Las materias primas de las que se componen las suspensiones están constituidas generalmente por un 60%-70% en volumen de un material en polvo y por un 30%-40% en volumen de aditivos. En general, cualquier composición cerámica se puede procesar por LPIM, sin embargo hay que tener en cuenta varios aspectos:

El vehículo orgánico debe cumplir varias funciones:

-Debe dar consistencia a las piezas en verde, y para ello se emplean ceras o parafinas. En algunos casos se añaden polímeros de mayor punto de fusión, como el polietileno o el polipropileno que contribuyen a elevar el grado de rigidez de las piezas en verde.

-El vehículo orgánico debe además disminuir la viscosidad y aumentar la carga en sólidos de las suspensiones. Esto se consigue añadiendo plastificantes y surfactantes o defloculantes.

Dadas las bajas presiones de inyección a las que se trabaja, las últimas investigaciones en LPIM van encaminadas a buscar sistemas aglomerantes que permitan trabajar a bajas viscosidades. Generalmente cada compañía desarrolla su propia formulación, y en la mayoría de los casos está patentada.

Al igual que ocurre en el caso de las suspensiones acuosas, la viscosidad también está fuertemente relacionada con la carga en sólidos. Para disminuir esta fuerte dependencia es necesario aumentar la distancia entre partículas. De este modo se obtendrán suspensiones más estables.

La estabilización de las suspensiones se puede conseguir principalmente de dos modos:

-*Repulsión electrostática*: añadiendo iones orgánicos de cadena larga como lecitina o ésteres de fosfatos.

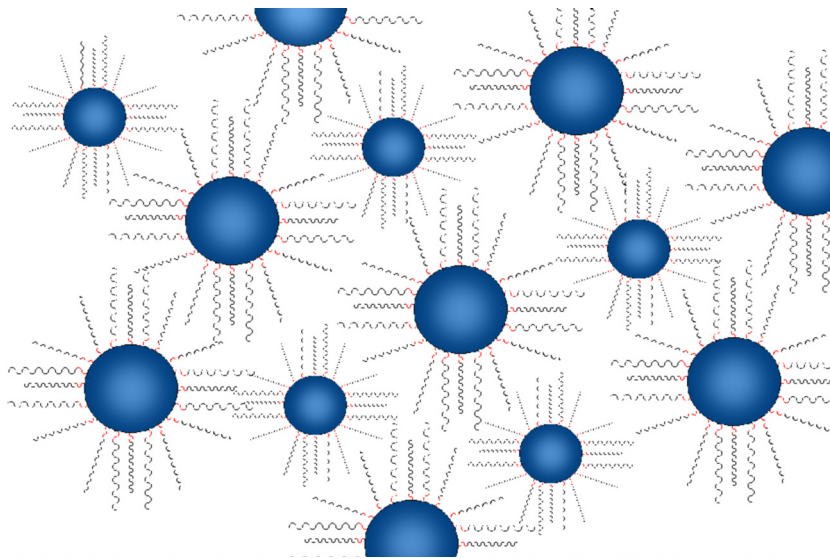
-*Estabilización estérica*: Considerando que la parafina tiene una constante dieléctrica de 2 a 75°C pertenece a los medios de dispersión no polares, mientras que la mayoría de las superficies de los polvos cerámicos tienen un carácter fuertemente polar. La estabilización estérica de la suspensión juega en este caso un papel mucho más importante que en el caso de las suspensiones acuosas.

Los surfactantes son los encargados de crear esa estabilización estérica y deben cumplir las siguientes características:

- Deben tener una cabeza afín al sólido, para que la molécula se adsorba bien a la superficie del polvo. En el caso de los ácidos carboxílicos como el ácido oleico, se produce debido a los enlaces de hidrógeno que se establecen entre el grupo ácido de la molécula y las bases de Lewis situadas en la superficie del polvo cerámico.

- Deben tener también una cola compatible con el líquido para que se produzca la solvatación, de manera que cada molécula se encuentre completamente rodeada de líquido.

El caso ideal es aquél en el que cada partícula se encuentra rodeada de una capa monomolecular de surfactante, ya que a partir de ahí las moléculas en exceso provocarían un incremento en la viscosidad de la suspensión. Aunque hay también excepciones como el ácido oleico, por ejemplo, que tiene una viscosidad menor que la de las parafinas. En este caso las moléculas en exceso actuarían como plastificantes disminuyendo la viscosidad del conjunto.



**Figura 1.12.-** Adsorción de los surfactantes sobre partículas de diferentes tamaños.

Otro factor decisivo a la hora de juzgar un sistema aglomerante es la facilidad con que puede ser retirado de las piezas. Algunos surfactantes como el ácido esteárico funcionan muy bien como agentes de estabilización estérica, ya que se adsorben fuertemente a la superficie de los polvos. Sin embargo, esta capacidad de adsorción se convierte a su vez en un inconveniente, ya que durante el proceso de eliminación arrastra las partículas más finas hacia el exterior de la pieza, provocando gradientes de densidad y deformaciones en las piezas.

En el caso de los ésteres de fosfatos, que se utilizan en ocasiones para crear repulsiones electrostáticas, su eliminación resulta dificultosa debido a que suelen dejar residuos inorgánicos que pueden influir de manera negativa en las propiedades finales de las piezas.

La eliminación del aglomerante se realiza principalmente mediante tres métodos:

### Métodos químicos

En este caso la extracción del aglomerante tiene lugar mediante la inmersión de las piezas en un disolvente.

Es necesario que al menos uno de los componentes de la fase ligante sea insoluble en dicho disolvente, para retener la forma de la pieza. El resto del ligante se elimina posteriormente por degradación térmica. Este proceso utiliza mezclas de aglomerantes tales como polipropileno, polietileno o poliestireno, con aceites vegetales. El disolvente (generalmente dicloruro de etileno, etano o tricloroetano) se calienta a temperaturas entre 40 y 60°C para incrementar la velocidad de extracción del ligante.<sup>92</sup>

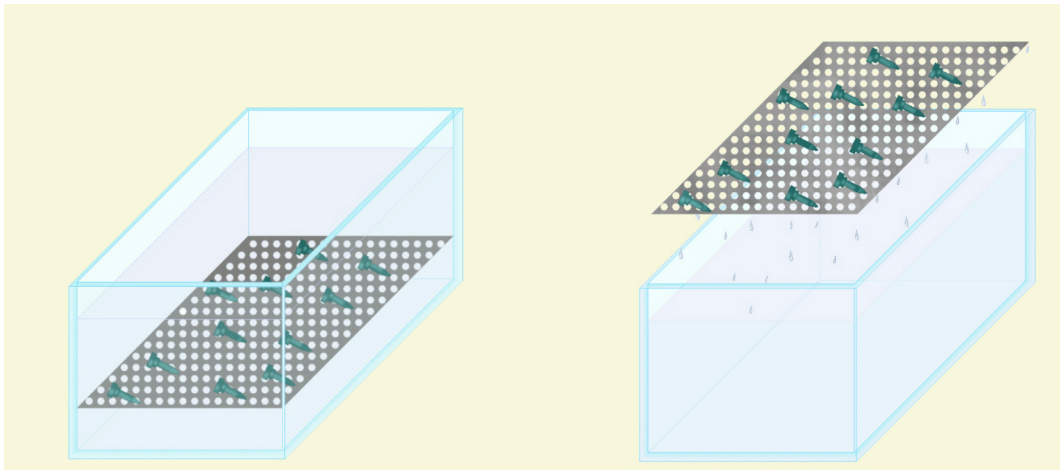


Figura 1.13.- Las piezas se sumergen en un líquido disolvente hasta que se disuelve el aglomerante.

Otro método empleado consiste en la extracción con vapores disolventes. El proceso se lleva a cabo en reactores que operan a temperaturas entre 40 y 80°C.

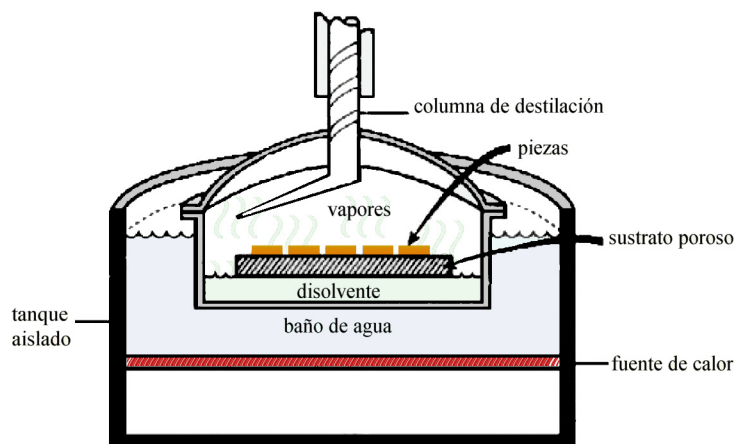


Figura 1.14.- Esquema de un reactor de extracción mediante vapores de disolvente.

Las piezas se sitúan en una cámara cerrada sometida a los vapores del disolvente y posteriormente éste se recoge por condensación. Los disolventes empleados dependen del tipo de aglomerante utilizado pero los más comunes son el tetracloruro de carbono, metiletilcetona, hexano, heptano o cualquier otra especie con alta presión de vapor.

#### *Métodos térmicos*

La eliminación térmica del aglomerante tiene lugar mediante la aplicación de calor, tanto por degradación como por evaporación. El aglomerante se elimina a temperaturas moderadas calentando la pieza con una rampa controlada, descomponiéndose, en ocasiones, en especies de bajo peso molecular como  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  o  $\text{CO}$ , y a continuación se retira como vapor a presión atmosférica.

La temperatura no es constante durante todo el proceso, ya que el aglomerante no está constituido por un sólo componente sino que generalmente incluye polímeros, plastificantes, ceras y lubricantes. Por ello los ciclos habituales comprenden una secuencia de isotermas con períodos de calentamiento lentos.

La degradación térmica consta de tres estados básicos<sup>93</sup>. En un primer estado se produce una expansión térmica del líquido del ligante. Cuando aumenta la temperatura el ligante se va eliminando por evaporación desde la superficie. Cuando el nivel de saturación del ligante se ha reducido el líquido del interior de la pieza asciende por capilaridad hasta el exterior donde se evapora.

#### *Extracción capilar (wick debinding)*

Es una variante de la eliminación térmica en la que se promueve la evacuación del ligante por capilaridad. Las piezas se recubren de un polvo fino, generalmente alúmina, que extrae el ligante cuando éste se encuentra en estado líquido.

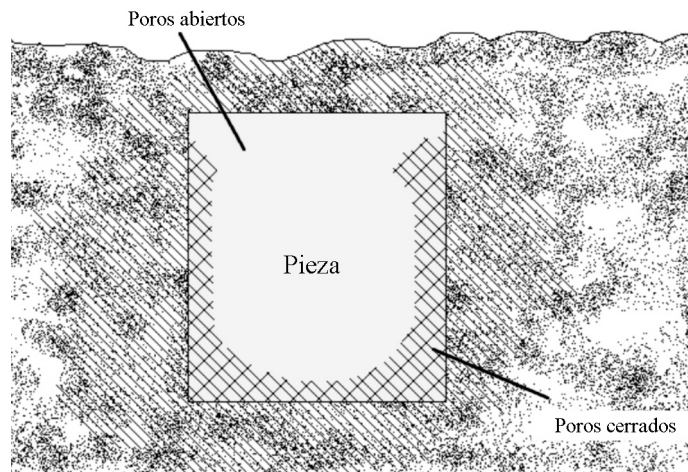
El material utilizado como lecho tiene como función la extracción del aglomerante por capilaridad y además actúa como soporte para impedir que las piezas se deformen. Este material debe, además, cumplir los siguientes requisitos:

- debe tener estabilidad térmica a la temperatura de trabajo,
- estabilidad química frente al material del que se componen las piezas y
- una superficie específica adecuada para que la extracción se lleve a cabo de manera apropiada. Debe ser suficientemente elevada como para ejercer la función capilar, pero

no tanto como para que ésta se lleve a cabo bruscamente y arrastre el material hacia la superficie de las piezas provocando gradientes de densidad y deformaciones.

La evacuación por capilaridad es rápida hasta un punto que se conoce como de “saturación irreducible”<sup>94</sup> en el que las bolsas de líquido forman puentes con las partículas cerámicas y deben eliminarse mediante degradación térmica. Por esta razón ambos procesos suelen ir unidos.

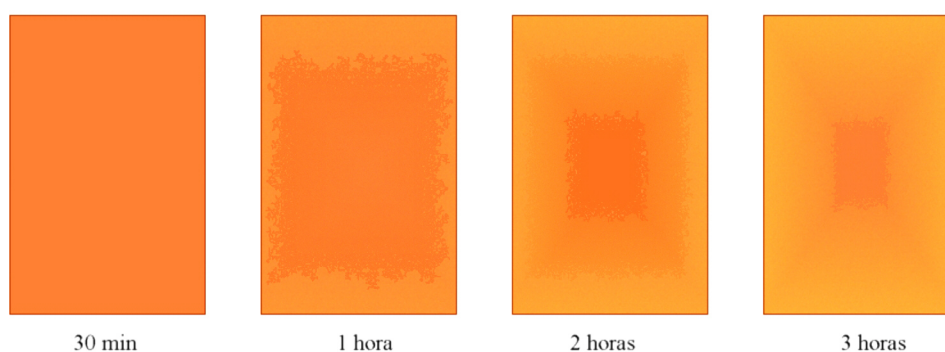
La duración del ciclo térmico varía en función del tipo de ligante, de la granulometría del material y del espesor de las piezas, y puede oscilar entre unas horas y varios días.



**Figura 1.15.-** Esquema de una pieza sumergida en un polvo durante la extracción capilar

### *Extracción catalítica*

Es una combinación de los procesos de degradación térmica y extracción con disolventes<sup>95</sup>. Este método se utiliza cuando el sistema aglomerante es a base de poliacetatos. Se emplean hornos específicos, con atmósfera controlada, a través de los cuales se hace circular una corriente de nitrógeno que arrastra vapores de ácido nítrico provocando la hidrólisis del polímero a sus componentes monoméricos. El proceso tiene lugar a unos 120°C y no es necesario crear ninguna presión para extraer el aglomerante del interior de las piezas. La temperatura de la reacción y la concentración del catalizador determinan la velocidad de eliminación del ligante, que normalmente es de unos 2 mm/h.



**Figura 1.16.-** El aglomerante se va eliminado gradualmente de las piezas desde el exterior hacia el interior.

### *Eliminación supercrítica*

Un fluido supercrítico es aquel que se encuentra entre el estado líquido y el gaseoso, por encima de la temperatura y la presión críticas.

La eliminación supercrítica empezó a utilizarse inicialmente en la industria química y alimentaria para eliminar compuestos orgánicos y en 1996 se extendió esta aplicación al PIM para eliminar los aglomerantes<sup>96</sup>.

El método consiste en someter las piezas a una presión y una temperatura a la cual el disolvente utilizado se vuelve supercrítico. En estas condiciones el líquido y el vapor tienen la misma densidad, y el aglomerante no experimenta cambios de volumen. Este procedimiento tiene la ventaja de que se pueden evitar temperaturas elevadas y el estrés térmico que podría suponer el agrietamiento de las piezas.

Generalmente se emplean como disolventes  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  y freón bajo presiones que llegan a los 20MPa y temperaturas máximas de 100°C. A medida que se va eliminando el aglomerante se va condensando en el exterior, en una zona fría.

### *Eliminación por plasma*

Es un método bastante reciente<sup>97</sup> que permite retirar los ligantes mediante un proceso termoquímico en un reactor de plasma<sup>98</sup>, usando una descarga eléctrica en atmósfera de hidrógeno u otro gas atómico o molecular capaz de producir especies reactivas, lo que aumenta significativamente la cinética de eliminación del ligante. El tiempo de eliminación del ligante puede reducirse del orden de diez veces.

Mediante este procedimiento se reducen los riesgos medioambientales al no producirse CO, además se puede efectuar la sinterización de las piezas en el mismo horno sin necesidad de manipular las piezas.

### 1.3. REOLOGÍA. CONCEPTOS GENERALES.

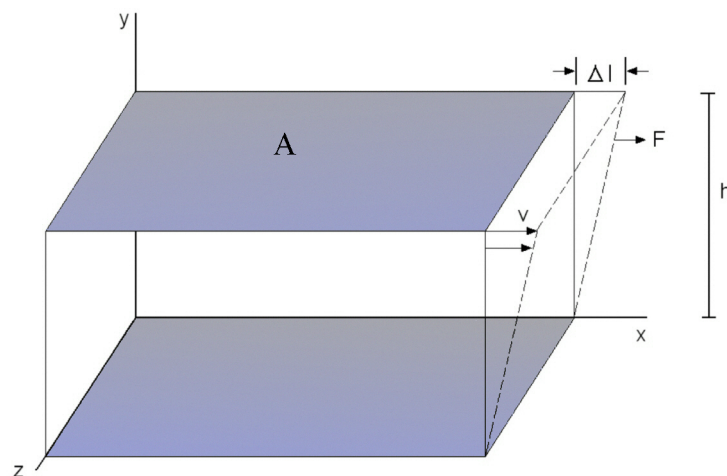
La reología se define como la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia<sup>99</sup>; es decir, cómo un material responde a una fuerza. Por ejemplo, la miel podrá fluir a través del orificio de un embudo de vidrio, mientras esto no ocurrirá con la mayonesa. Sin embargo, la mayonesa es mucho más fácil de esparcir sobre una rodaja de pan que la miel. La reología provee las herramientas para entender estos comportamientos diferentes.

El conocimiento del comportamiento reológico es fundamental en muchas operaciones de procesamiento cerámico que incluyen la utilización de barbotinas o pastas, o el mezclado, molienda, atomización, filtrado, colado, extrusión, inyección, deposición electroforética, etc.

Para explicar el concepto de flujo y detallar sus características se define una masa para la cuál la deformación sólo puede lograrse mediante la aplicación de una fuerza.

El flujo es una forma de deformación, pero también es el término empleado para referirse al movimiento de un fluido, mientras que la deformación generalmente se emplea para referirse a un sólido. En consecuencia, la deformación de un cuerpo puede ser clasificada en dos categorías: elasticidad o deformación espontánea reversible y flujo o deformación irreversible.

Para entender el flujo es necesario definir el concepto de corte. El corte es una forma de deformación, considerada como un proceso en el que planos paralelos infinitamente delgados de los líquidos se desplazan unos sobre otros.



**Figura 1.17.-** El movimiento del plano establece un gradiente de velocidad en el fluido.

La figura 1.17 muestra un fluido sometido a una deformación simple entre dos planos paralelos. El plano inferior es estacionario, mientras que el plano superior se mueve a una velocidad  $v$  como consecuencia de una fuerza  $F$  aplicada al mismo.

Esta geometría puede ser usada para definir algunos parámetros reológicos tales como:

*Esfuerzo de corte o cizalla* ( $\tau$ ): Se define como la fuerza por unidad de área necesaria para alcanzar una determinada deformación. La expresión matemática que define el esfuerzo de corte en términos de flujo viene dada por la siguiente expresión:

$$\tau = \frac{\text{Fuerza}}{\text{Área}}$$

*Gradiente de deformación, velocidad de corte o velocidad de cizalla* ( $\gamma$ ): Es la velocidad a la cual una capa se mueve con respecto a la capa adyacente. Se define como el cambio de velocidad  $v$  a través de la distancia  $h$  entre los dos planos. Las unidades son  $s^{-1}$ . La velocidad de corte se incrementa a medida que la velocidad del plano superior aumenta y la distancia entre los dos planos se hace más pequeña.

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dh}$$

*Viscosidad* ( $\eta$ ): Se define como la resistencia que un fluido opone al flujo. Su expresión matemática está determinada por la relación del esfuerzo de corte y el gradiente de deformación. Las unidades son poise, centipoise o  $mPa \cdot s$ .

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma}$$

Para un fluido ideal la  $\eta$  es una constante denominada coeficiente de viscosidad, que corresponde a la pendiente de la gráfica de esfuerzo de corte frente a gradiente de deformación.

Para un fluido viscoso no ideal, la misma gráfica representa una relación no lineal, de modo que la viscosidad no es una constante, por lo que el coeficiente que se obtiene viene dado por la pendiente de la tangente en un punto de la curva. En este caso la viscosidad se denomina viscosidad aparente.

Los fluidos newtonianos son aquellos que cumplen la ley de la viscosidad de Newton, la cual indica que cuando un fluido es sometido a un esfuerzo cortante, dicho esfuerzo es directamente proporcional al gradiente de velocidad de deformación, siendo la viscosidad la constante de proporcionalidad.

$$\tau = \eta \cdot \gamma \quad \text{Ley de la viscosidad de Newton}$$

La clasificación reológica de los fluidos está basada en su comportamiento al flujo, de modo que pueden hacerse dos clasificaciones:

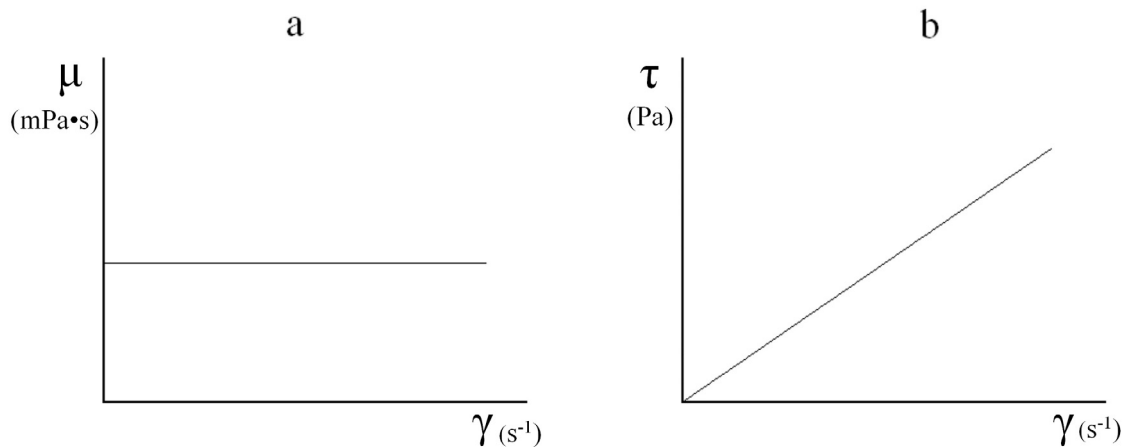
- La primera distingue entre fluidos newtonianos y no newtonianos, según obedezcan o no la Ley de la viscosidad de Newton.
- La segunda clasificación distingue entre fluidos cuya viscosidad es dependiente o independiente del tiempo.

La clasificación reológica quedaría del siguiente modo:

- Fluidos newtonianos
- Fluidos no newtonianos
- Fluidos independientes del tiempo
  - Plásticos de Bingham
  - Pseudoplásticos
  - Dilatantes
- Fluidos dependientes del tiempo
  - Tixotrópicos
  - Reopéticos

● Fluidos newtonianos

En la figura 1.18 se muestra el reograma de un fluido newtoniano. Estos fluidos presentan una relación esfuerzo de corte frente a velocidad de cizalla lineal.



**Figura 1.18.-** (a) Curva de viscosidad de un fluido newtoniano; (b) Curva de fluidez de un fluido newtoniano

● Fluidos no newtonianos

Los fluidos no newtonianos son aquéllos que no cumplen la Ley de Newton y, por tanto, su relación esfuerzo de corte vs. velocidad de cizalla no es lineal.

Dentro de los fluidos no newtonianos se distingue entre los dependientes e independientes del tiempo. Los fluidos no newtonianos independientes del tiempo son aquéllos en los que a una temperatura constante, su viscosidad depende únicamente de la magnitud del esfuerzo de corte o del gradiente de deformación.

Los fluidos no newtonianos independientes del tiempo se clasifican en tres grupos:

-Plásticos de Bingham: Son aquéllos que no fluyen hasta que no son sometidos a un esfuerzo de corte límite llamado umbral de fluencia o límite de fluencia ( $\tau_0$ ). El comportamiento de estos fluidos está descrito por el modelo de Bingham:

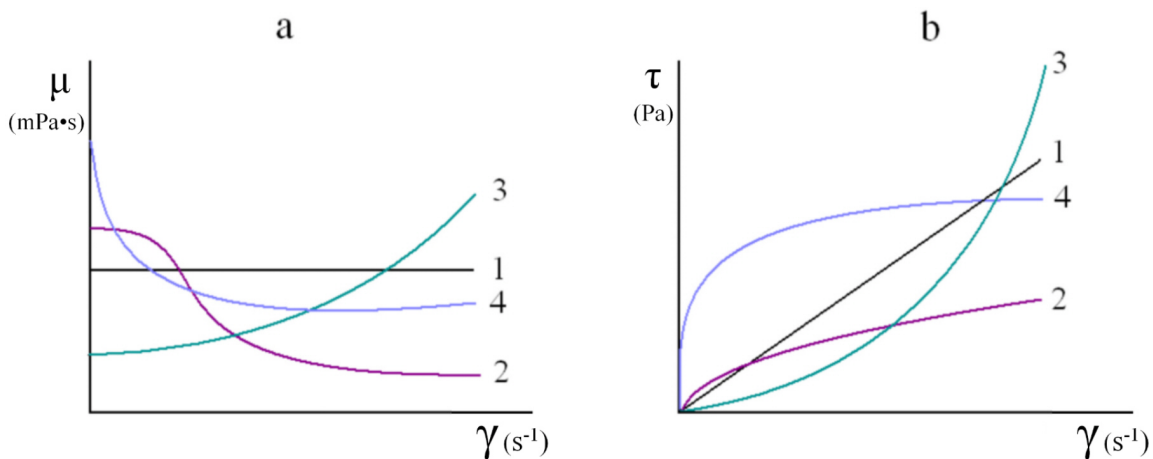
$$\tau = \tau_0 + \eta\dot{\gamma}^n$$

donde  $\tau_0$  es el umbral de fluencia y  $\eta$  la viscosidad plástica.

- Fluidos pseudoplásticos: En este tipo de fluidos la viscosidad aparente disminuye al aumentar la velocidad de deformación.

- Fluidos dilatantes: Son aquellos en los que la viscosidad aumenta cuando la velocidad de corte aumenta.

En la figura 1.19 se representan los comportamientos no newtonianos más frecuentes.



**Figura 1.19.-** Reogramas de fluidos newtonianos y no newtonianos (a) Curvas de viscosidad; (b) Curvas de fluidez, 1. Fluido newtoniano, 2. Fluido pseudoplástico, 3. Fluido dilatante, 4. Plástico de Bingham.

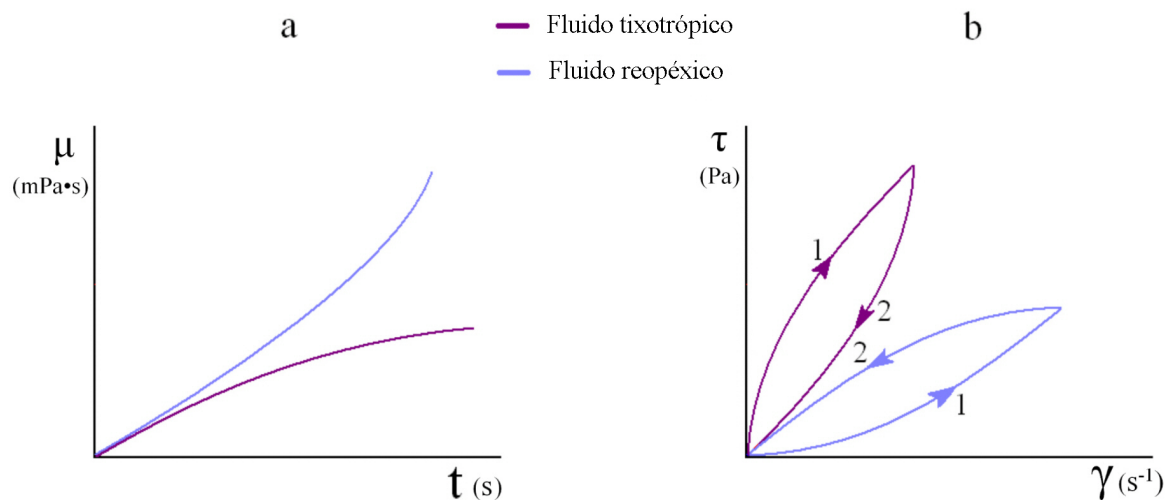
De los modelos utilizados para describir el comportamiento reológico de fluidos pseudoplásticos y dilatantes, el de Ostwald de Waele es el más común, que también se conoce como Ley de la Potencia.

$$\tau = K\dot{\gamma}^n$$

donde  $k$  es en índice de consistencia al flujo, el cual da idea de la viscosidad del fluido, y  $n$  es el índice de comportamiento al flujo, que indica el alejamiento del fluido del comportamiento newtoniano, ( $n = 1$  para fluidos newtonianos perfectos). Cuanto más se aproxime a 1 el valor de  $n$  más cerca está un fluido del comportamiento newtoniano.

Los fluidos no newtonianos dependientes del tiempo son aquéllos en los que la viscosidad aparente depende, además de la velocidad de deformación, del tiempo de actuación de la fuerza. Estos fluidos se dividen en tixotrópicos y reopéticos:

- Los fluidos tixotrópicos son todos aquéllos a los que al aplicarles una velocidad de deformación constante, muestran una disminución del esfuerzo de corte y de la viscosidad aparente con el tiempo.
- Los fluidos reopéticos o reopéxicos tienen un comportamiento al flujo contrario a los tixotrópicos, es decir que la viscosidad aparente aumenta con el tiempo en que la muestra es sometida a un determinado gradiente de velocidad.



**Figura 1.20.-** Reogramas de fluidos no newtonianos dependientes del tiempo; (a) curvas de viscosidad; (b) curvas de flujo; 1. rampa de flujo ascendente y 2. rampa de flujo descendente.

Existen muchos factores que influyen en el comportamiento reológico de las barbotinas, como la presión, el vehículo de suspensión, la velocidad de cizalla y el tiempo, pero los más importantes son la temperatura y la concentración en sólidos.

Einstein mostró que la adición de partículas incrementaba la viscosidad de un fluido en función de la concentración de partículas de acuerdo con la siguiente expresión<sup>100</sup>:

$$\eta = \eta_s (1 + 2.5\phi)$$

Donde  $\eta$  es la viscosidad de la suspensión,  $\eta_s$  la viscosidad del líquido y  $\phi$  es la fracción en volumen de partículas.

La ecuación de Einstein es válida para partículas esféricas que no interaccionan entre sí para concentraciones inferiores al 10% en volumen. A mayores concentraciones se forma una red de estructuras de tal modo que la suspensión no puede fluir y la viscosidad tiende al infinito. La fracción en volumen a la que esto ocurre se denomina fracción de empaquetamiento máxima  $\phi_m$  y depende de la disposición de las partículas.

Después de la primera expresión formulada por Einstein se propusieron varias ecuaciones basadas en formas extendidas de la relación  $\eta$ - $\phi$ , como son las de:

Mooney<sup>101</sup>:  $\eta_r = \exp\left(\frac{2.5\phi\phi_c}{\phi_c\phi}\right)^2$  donde  $\eta_r$  es la viscosidad relativa ( $\eta/\eta_s$ ) y  $\phi_c$  es la concentración crítica en volumen de sólido;

Maron-Pierce<sup>102</sup>:  $\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_c}\right)^{-2}$  que usa una de las formas más simples derivadas de la relación  $\eta$ - $\phi$  para partículas esféricas;

Krieger-Dougherty<sup>103</sup>:  $\eta_r = (1 - \phi/\phi_m)^{-[\eta]\phi_m}$  que introduce el término  $[\eta]$  “viscosidad intrínseca”;

Dabak-Yucel<sup>104</sup>:  $\eta_r = \left[1 + \frac{[\eta]\phi_m\phi}{n(\phi_m - \phi)}\right]^n$  donde  $n$  es un parámetro que depende de la suspensión y toma el valor de  $n=2$  para velocidades de cizalla elevadas. A menores velocidades sería necesario calcularlo experimentalmente.

Sin embargo, estas ecuaciones suelen ser más adecuadas para concentraciones moderadas, y para predecir el efecto que tienen mayores concentraciones en sólidos en la viscosidad de una suspensión se proponen modelos que tienen más en cuenta la distribución del tamaño de partículas y, sobre todo, la  $\phi_m$  como un factor crítico.

La relación propuesta por Eilers<sup>105</sup>:  $\eta_r = \left(1 + \frac{1.25\phi\phi_m}{\phi_m - \phi}\right)^2$  se ajusta experimentalmente a suspensiones con alto contenido en sólidos<sup>106</sup>, al igual que la expresión de Chong<sup>107</sup>:  $\eta_r = \left(1 + \frac{0.75(\phi/\phi_m)}{1 - (\phi/\phi_m)}\right)^2$

D. M. Liu<sup>108</sup> también establece, más recientemente, la siguiente relación, a partir de las ecuaciones de Maron–Pierce y Dabak-Yucel, para diferentes cargas en sólidos y tamaños de partícula.

$$1 - \eta_r^{-\frac{1}{n}} = a\phi + b$$

Janardhana Reddy<sup>109</sup> incorpora el concepto de “concentración crítica en volumen de aglomerante” (CCVA) para suspensiones empleadas en PIM:

$$\eta \cdot \phi_b = \eta \cdot (\phi_b) + \eta_b \cdot (1 - (\phi_b)_c)$$

$\eta$  es la viscosidad de la mezcla

$\phi_b$  es la fracción en volumen de aglomerante

$\eta_b$  es la viscosidad del aglomerante/líquido

$(\phi_b)_c$  es concentración crítica en volumen de aglomerante y se define como la mínima cantidad de aglomerante necesaria para impartir fluidez a un polvo determinado. Siendo este término complementario de  $\phi_m$ .



## 2. Objetivos



## OBJETIVOS

- 1.- Esta Tesis tiene como objetivo principal describir, estudiar y optimizar un nuevo método de obtención de piezas de carburo de silicio a partir de preformas de silicio, por inmersión de éstas en lechos carbonosos.
- 2.- Revisar el Estado del Arte de los procedimientos de producción de carburo de silicio, correlacionando los distintos procesos existentes con la calidad de los productos obtenidos y sus posibles aplicaciones.
- 3.- Desarrollar los procedimientos concretos que permitan fabricar preformas de silicio mediante la conformación por moldeo por inyección a baja presión (LPIM), prestando especial atención a la obtención de barbotinas adecuadas (reología, dispersantes,...) y a los parámetros de LPIM que permitan la obtención de preformas que sean satisfactorias, potencialmente de geometrías complejas y aptas para producción en serie.
- 4.- Estudiar la Termodinámica implicada en el proceso de carburación, elaborando hipótesis adecuadas que justifiquen los fenómenos observados. En concreto, deberán explicar la microestructura y la distribución de fases de las piezas carburadas. Se compararán las hipótesis planteadas con otros procedimientos de carburación en los que estén implicados procesos similares.
- 5.- Optimizar los diferentes tratamientos térmicos a los que se somete a las preformas atendiendo a las propiedades finales obtenidas, estudiando tanto las variables de procesamiento durante la etapa de eliminación de los ligantes como durante la etapa de carburación. Se tratará de establecer la correlación entre dichas variables de procesamiento y la morfología y propiedades de las piezas carburadas.
- 6.- Estudiar las principales propiedades de las piezas fabricadas por el método propuesto en esta Tesis, y establecer así un marco general de posibles aplicaciones.
- 7.- Patentar los procedimientos desarrollados en esta tesis, estableciendo su carácter innovador y de interés industrial, así como publicar los resultados de relevancia científica en revistas con un adecuado índice de impacto.



# 3. Materiales y métodos



### 3.1. MATERIALES EMPLEADOS

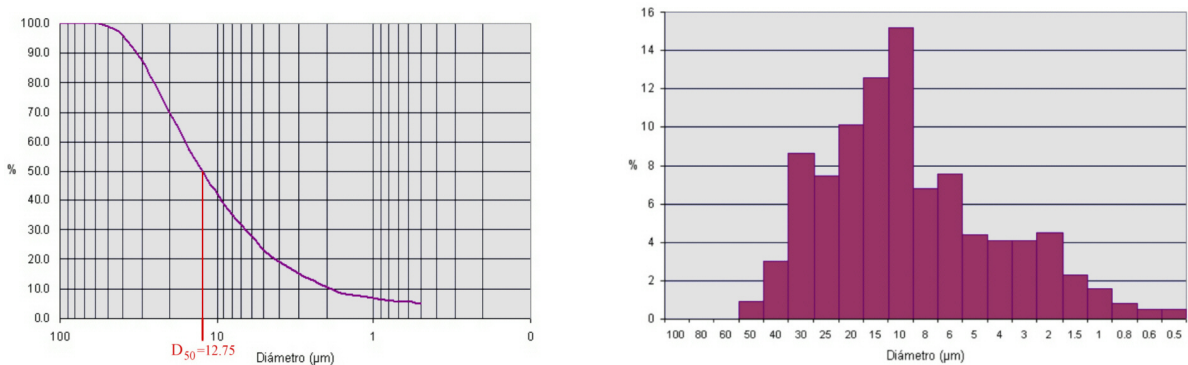
#### 3.1.1. Silicio

##### Silicio Silgrain® Elkem

El silicio Silgrain® Elkem es el empleado en todos los estudios de esta tesis a excepción de uno de ellos, en el que se utilizó silicio lixiviado, suministrado por Ferroatlántica S.A. En la tabla 3.1 se muestran sus características.

	<i>Valor</i>
<i>Tamaño máximo</i>	55 $\mu\text{m}$
<i>D<sub>50</sub></i>	12.75 $\mu\text{m}$
<i>Superficie específica</i>	1.44 m <sup>2</sup> /g.

**Tabla 3.1.-** Características del silicio Silgrain® Elkem.



**Figura 3.1.-** Distribución granulométrica de silicio Silgrain® Elkem.

La concentración de impurezas se mide mediante espectrometría ICP. Los resultados del análisis se muestran en la tabla 3.2.

<i>Elemento</i>	<i>Ti</i>	<i>Al</i>	<i>Ca</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Mg</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>
<i>Concentración (ppm)</i>	602	3654	415	18	3471	377	14	4	6

**Tabla 3.2.-** Análisis ICP de las impurezas de silicio Silgrain® Elkem.

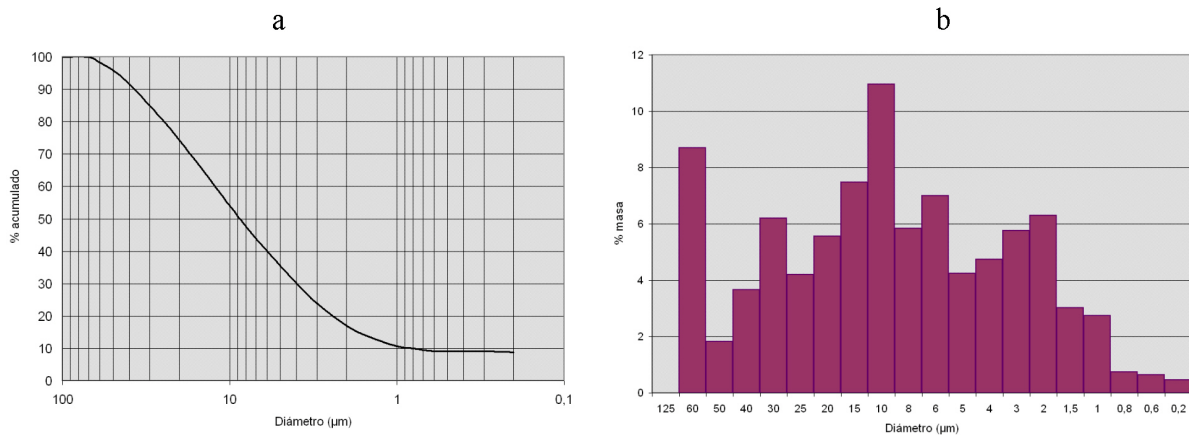
**Silicio lixiviado (Ferroatlántica S.A.)**

El silicio lixiviado empleado en esta tesis fue suministrado por Ferroatlántica S.A. para evaluar la influencia de las impurezas de Fe en el proceso de carburación. Sus características se muestran en la tabla 3.3.

	<i>Valor</i>
<i>Tamaño máximo</i>	125 $\mu\text{m}$
<i>Superficie específica</i>	4.62 $\text{m}^2/\text{g}$ .

**Tabla 3.3.-** Características del silicio lixiviado Ferroatlántica S.A.

Para su clasificación granulométrica se separó por tamiz la fracción inferior a 63  $\mu\text{m}$  que representa el 91.3% en peso del total. En la figura 3.2 (a) se representa la granulometría de esta fracción. En la figura 3.2 (b) se representa la distribución granulométrica del total de la muestra.



**Figura 3.2.-** Distribución granulométrica del silicio lixiviado. (a) fracción inferior a 63  $\mu\text{m}$ ; (b) distribución de tamaños de partícula hasta 125  $\mu\text{m}$ .

La concentración de impurezas se mide mediante espectrometría ICP. Los resultados del análisis se muestran en la tabla 3.4.

<i>Elemento</i>	<i>Ti</i>	<i>Al</i>	<i>Ca</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Mg</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>
<i>Concentración (ppm)</i>	9.6	109.7	49.6	2.6	214.5	6.7	1.9	7.2	0.5

**Tabla 3.4.-** Análisis ICP de las impurezas de silicio Silgraim® Elkem.

### 3.1.2. Parafina

El vehículo empleado para la dispersión del silicio es la parafina Siliplast LP 65 de Zschimmer & Schwarz. Las características proporcionadas por el fabricante se muestran en la siguiente tabla:

<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>
<i>Densidad</i>	0.9 g/cm <sup>3</sup>
<i>Punto de fusión</i>	aprox. 50°C
<i>Residuo de calcinación</i>	≤0.1%

**Tabla 3.5.-** Datos técnicos de Siliplast LP 65.

### 3.1.3. Dispersantes

#### Ácido oleico

Fórmula molecular:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Peso molecular: 282.46 g/mol

El ácido oleico empleado fue suministrado por Riedel-de Hæn y tiene una pureza de 65-88%. Su composición y características se muestran en la tabla 3.6 y 3.7 respectivamente.

<i>Compuesto</i>	<i>Proporción</i>
<i>Ácidos grasos de 1 cadena &gt;18C</i>	≤4%
<i>Ácido linoleico</i>	≤18%
<i>Ácido linolénico</i>	≤4%
<i>Ácido margárico</i>	≤4%
<i>Ácido mirístico</i>	≤5%
<i>Ácido oleico</i>	65-88%
<i>Ácido palmítico</i>	≤16%
<i>Ácido palmitoleico</i>	≤8%
<i>Ácido esteárico</i>	≤6%

**Tabla 3.6.-** Composición del ácido oleico empleado.

<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>
<i>Densidad</i>	0.89 g/cm <sup>3</sup>
<i>Punto de fusión</i>	13-14°C
<i>Punto de ebullición</i>	194-195°C
<i>Residuo de calcinación</i>	≤0.1%

**Tabla 3.7.-** Características técnicas del ácido oleico empleado.

### Dervacid<sup>®</sup> 3290

Dervacid<sup>®</sup> 3290 (Undesa) es un dispersante comercial a base de diferentes ácidos grasos saturados e insaturados entre C14 y C18, compuesto mayoritariamente por ácido oleico (tabla 3.8). Sus propiedades se muestran en la tabla 3.9.

<i>Compuesto</i>	<i>Proporción</i>
<i>Ácido láurico (C12)</i>	0-1%
<i>Ácido mirístico (C14)</i>	0-2%
<i>Ácido palmítico (C16)</i>	4-8%
<i>Ácido palmitoleico (C16')</i>	3-7%
<i>Ácido estearico (C18)</i>	1-4%
<i>Ácido oleico (C18')</i>	66-78%
<i>Ácido linoleico (C18'')</i>	7-14%
<i>Ácidos grasos ≥ (C18''')</i>	0-3%

**Tabla 3.8.-** Composición de Dervacid<sup>®</sup> 3290.

<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>
<i>Densidad</i>	0.9 g/cm <sup>3</sup>
<i>Punto de fusión</i>	aprox. 10°C
<i>Punto de ebullición</i>	aprox. 220°C

**Tabla 3.9.-** Propiedades de Dervacid<sup>®</sup> 3290.

**Octadecilamina**

Fórmula molecular:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$

Peso molecular: 269.51 g/mol

La octadecilamina empleada en esta tesis fue suministrada por Fluka con una pureza  $\geq 90\%$ .

Sus propiedades se muestran en la tabla 3.10.

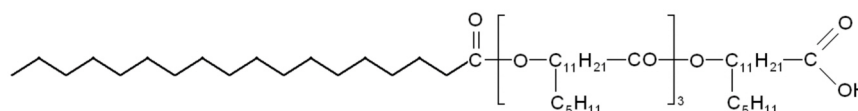
<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>
<i>Densidad</i>	0.90 g/cm <sup>3</sup>
<i>Punto de fusión</i>	50-52°C
<i>Punto de ebullición</i>	232°C

**Tabla 3.10.-** Propiedades de la Octadecilamina.

**Solsperse<sup>®</sup> 3000**

Fórmula:  $\text{C}_{69}\text{O}_7\text{H}_{131}-\text{COOH}$

Peso molecular: 1414,35 g/mol



Solsperse<sup>®</sup> 3000 es un dispersante polimérico derivado del ácido 12-hidroxiesteárico suministrado por Noveon con una concentración del componente activo del 100%. Sus principales características se recogen en la tabla 3.11.

<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>
<i>Densidad</i>	0.91 g/cm <sup>3</sup>
<i>Punto de fusión</i>	35°C
<i>Punto de ebullición</i>	(descompone) >250°C

**Tabla 3.11.-** Propiedades de Solsperse<sup>®</sup> 3000.

**Solsperse<sup>®</sup> 21000**

Solsperse<sup>®</sup> 21000 es también un dispersante polimérico de características similares a Solsperse<sup>®</sup> 3000. Suministrado por Noveon con una concentración del componente activo del 100%. Sus propiedades se reflejan en la tabla 3.12.

<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>
<i>Densidad</i>	0.90 g/cm <sup>3</sup>
<i>Punto de fusión</i>	20°C
<i>Punto de ebullición</i>	(descompone) >250°C

**Tabla 3.12.-** Propiedades de Solsperse<sup>®</sup> 21000.

### 3.1.4. Aditivos

#### 3.1.4.1. Grafito

El grafito empleado como aditivo es grafito polvo fino “purísimo” suministrado por Merck, con un tamaño de partícula inferior a 50µm. Sus características se muestran en la tabla 3.13.

<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>
<i>Densidad real</i>	2.2 g/cm <sup>3</sup>
<i>Densidad aparente</i>	20-30g/100ml
<i>Residuo calcinación</i>	≤ 1%

**Tabla 3.13.-** Características del grafito empleado como aditivo.

#### 3.1.4.2. Óxido de hierro (III)

El Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empleado fue suministrado por Panreac con una pureza del 96%. Sus especificaciones se muestran en la siguiente tabla:

<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>
<i>Densidad</i>	5.24 g/cm <sup>3</sup>
<i>Pérdida por calcinación</i>	0.5%
<i>Sustancias solubles en H<sub>2</sub>O</i>	1%
<i>Fosfato (PO<sub>4</sub>)<sup>-3</sup></i>	0.3%
<i>Sulfato (SO<sub>4</sub>)<sup>-2</sup></i>	0.5%
<i>Mn</i>	0.25%

**Tabla 3.14.-** Especificaciones del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.1.5. Otros materiales

#### Grafito empleado en el lecho

El grafito empleado como lecho tiene un tamaño máximo de partícula de 2mm y fue suministrado por Ferroatlática S.A. Este material es adquirido por Ferroatlática para el mecanizado de piezas densas, proceso que produce un residuo que ha sido utilizado en esta tesis. Dado que este grafito procede de los residuos del mecanizado de piezas densas, contiene algunas impurezas, por ello se somete a una limpieza con HCl al 10% para eliminar la mayor parte de las impurezas de hierro.

El residuo de calcinación antes y después de la lixiviación con HCl se muestra en la tabla 3.15.

	<i>Residuo calcinación</i>
<i>Antes de HCl</i>	0.8%
<i>Después de HCl</i>	<0.1%

**Tabla 3.15.-** Residuo de calcinación antes y después de la limpieza con HCl.

## 3.2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS

### 3.2.1. Clasificación granulométrica

Para la determinación de la distribución del tamaño de partícula de los materiales empleados se utiliza un equipo Micromeritics Sedigraph<sup>®</sup> 5100. Este equipo basa su funcionamiento en la Ley de Stokes<sup>110</sup> (ecuación. 3.1) que define, para un material particulado de una densidad dada, la caída por gravedad de las diferentes partículas en suspensión dentro de un líquido con propiedades conocidas:

$$v = \sqrt{\left( \frac{4D \cdot (\rho_s - \rho)}{6\rho} \cdot \frac{1}{\phi(\text{Re})} \right)} \quad (3.1)$$

$v$ = velocidad de caída  
 $D$ = diámetro esférico equivalente  
 $\rho_s$ = densidad del sólido en suspensión  
 $\rho$ = densidad del fluido  
 $\phi(\text{Re})$ = función del número de Reynolds

Según esta ley las partículas grandes caen rápidamente, mientras las más pequeñas lo hacen más lentamente hasta que todas han decantado en el fondo, dejando el medio de suspensión libre de partículas.

Como las diferentes partículas rara vez tienen una forma regular, se representan por su “diámetro esférico equivalente”; es decir, el diámetro que tendría una esfera del mismo material con la misma velocidad gravitacional.

Para realizar el análisis se prepara previamente una suspensión del material y se introduce en la cubeta del equipo. Mediante una bomba peristáltica la muestra es transportada a la celda de medida.

La velocidad de sedimentación se mide utilizando un rayo colimado de baja energía de Rayos X, que pasa a través la ventana transparente de la celda que contiene la muestra y llega hasta el detector. La distribución de las partículas en las diferentes zonas de la celda afecta al número de pulsos de Rayos-X que llegan al receptor, de un modo proporcional a la densidad del medio, a la del propio material y al diámetro esférico equivalente. El número de cuentas detectado se usa para calcular la distribución y el porcentaje de partículas de un diámetro dado.

### 3.2.3. Medida de la superficie específica

La superficie específica se define como el área de las partículas por unidad de masa de material.

La caracterización de las materias primas se ha hecho en un equipo Gemini 2360 de Micromeritics y la desgasificación previa de la muestra se hace con N<sub>2</sub> a 200°C en un FlowPrep 060 de Micromeritics. El equipo calcula la superficie específica de la muestra basándose en el método desarrollado por Brunauer-Emmett-Teller<sup>111</sup> (BET) que relaciona el volumen que completa una monocapa de un gas (N<sub>2</sub>) adsorbido con el área superficial del sólido en cuestión.

La ecuación BET es la siguiente:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_M \cdot C} + \frac{C-1}{V_M \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (3.2)$$

V<sub>M</sub> = volumen de la monocapa

V = volumen adsorbido

P = presión sobre la muestra

P<sub>0</sub> = presión de vapor de saturación

C = constante

Esta ecuación se simplifica llegando a la siguiente expresión:

$$A_{\text{BET}} = V_m \cdot N \cdot A_m \quad (3.3)$$

A<sub>m</sub> equivale al área de la sección de la molécula que actúa de adsorbato y se asume que para el nitrógeno este valor es de 0.162 nm<sup>2</sup> a 77°K. N representa el número de Avogadro, y V<sub>m</sub> es el volumen de la monocapa adsorbida.

### 3.2.2. Análisis elemental (ICP)

El análisis químico elemental de los materiales de partida se realiza mediante espectrometría de emisión ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy). Esta técnica se basa en la emisión de radiación electromagnética por partículas atómicas.

El equipo consta básicamente de cinco elementos:

- Un nebulizador de Ar, que nebuliza la muestra disuelta generando un aerosol.
- Un generador de radiofrecuencia que permite aplicar la energía necesaria para sustentar el plasma ICP.
- La antorcha de plasma, que consta de tres tubos concéntricos: el interior hace llegar el aerosol de la muestra hasta el interior de la llama, mientras que los otros dos transportan el argón que mantiene el plasma en régimen de turbulencia.
- Un sistema óptico que separa la radiación policromática y clasifica las radiaciones características de cada elemento.
- Un sistema de detección que transforma la radiación en impulsos eléctricos.

La muestra se disuelve previamente y es aspirada por el equipo mediante una bomba peristáltica para después nebulizar la disolución. Una corriente de argón transporta este aerosol a la antorcha del plasma, donde, sometido a una temperatura en torno a los 6000K, es disociado en átomos libres e iones. Éstos absorben energía del plasma pasando a un estado excitado desde donde vuelven a su estado fundamental liberando la energía absorbida en forma de radiación electromagnética característica de cada elemento. Esta radiación es recogida por un detector que transforma las señales en impulsos eléctricos que son transmitidos a un ordenador que procesa la señal.

El equipo utilizado es un Varian modelo Liberty 200. Las condiciones de trabajo se muestran en la tabla 3.16.

<i>ARGÓN</i>		<i>NEBULIZADOR</i>	
<i>Velocidad de flujo del plasma</i>	15.0 l/min	<i>Tipo</i>	V-Groove
<i>Auxiliar</i>	1.5 l/in	<i>Presión</i>	150 KPa
<i>Veloc. de la bomba peristáltica</i>	25 rpm	<i>Potencia de plasma</i>	1 kW
<i>Tiempo de integración</i>	3 seg		
<i>Número de repeticiones</i>	3		
<i>Altura de viewing</i>	Optimizada por SBR		
<i>Voltaje PMT</i>	750 V		
<i>Corrección de fondo</i>	Dinámico		
<i>Purga de nariz</i>	Alta		

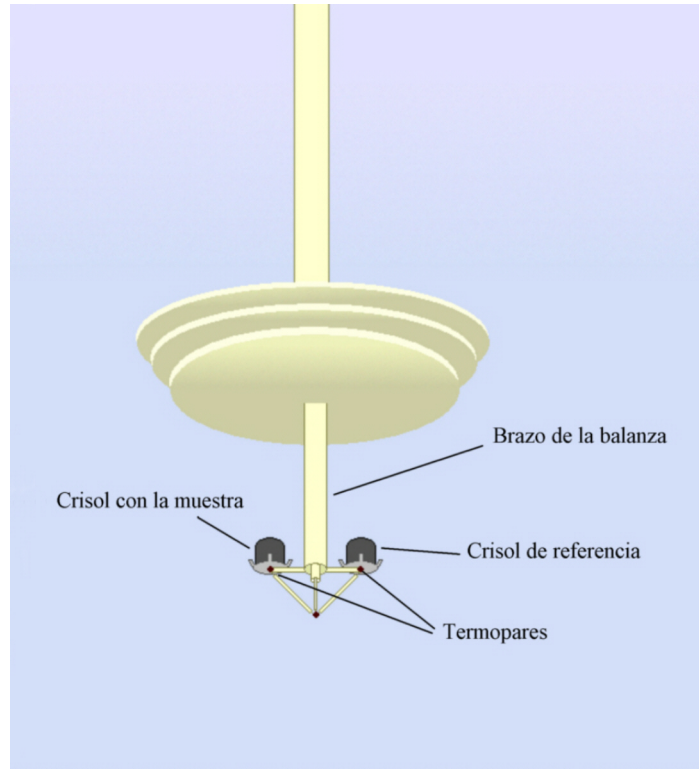
**Tabla 3.16.-** Condiciones de trabajo empleadas en los análisis.

### 3.2.4. Análisis térmico diferencial y termogravimetría (ATD-TG)

El análisis térmico permite obtener información sobre las transformaciones físicas y químicas de una muestra cuando es sometida a variaciones de temperatura. En este trabajo hemos usado esta técnica para evaluar el proceso de eliminación de los ligantes empleados en LPIM.

El equipo empleado es un STA-1640 de Polymer Laboratories. Está provisto de una balanza con dos platillos situada en el interior del horno. En un platillo va colocada la muestra y en el otro el material de referencia, alúmina en nuestro caso.

El termopar del que dispone el equipo registra las diferencias de temperatura entre la muestra y el material de referencia transformándolas en una señal eléctrica proporcional, y la balanza registra los cambios de masa. De este modo obtenemos dos curvas: una de ellas representa la variación de peso durante el calentamiento expresada en tanto por ciento de peso inicial, y la otra representa la energía liberada o absorbida durante las reacciones que tienen lugar; las reacciones exotérmicas provocarán picos positivos y las endotérmicas picos negativos.



**Figura 3.3.-** Esquema del dispositivo de análisis termogravimétrico.

### 3.2.5. Viscosimetría

Para medir la viscosidad y el comportamiento reológico de las suspensiones se utiliza un equipo Haake VT 550 conectado a un ordenador. Se trata de un viscosímetro rotacional, de modo que calcula la viscosidad dinámica de una sustancia a partir de la velocidad y del esfuerzo aplicados por el viscosímetro para provocar el giro de un rotor (o sensor), con una determinada forma geométrica sumergido en el seno de la sustancia cuya viscosidad se quiere medir.

$$\tau = \eta \frac{dv}{dx} \quad (3.4)$$

$\tau$ : esfuerzo realizado por el viscosímetro en el giro.

$\eta$ : viscosidad de la sustancia ensayada.

$dv$ : depende de la velocidad de giro seleccionada.

$dx$ : depende de la forma geométrica del sensor.

La sustancia que queremos medir se sitúa en el espacio comprendido entre el recipiente y el rotor (figura 3.4), y se hace girar a una velocidad seleccionada ( $n$ ). La sustancia ejerce una resistencia a su movimiento rotacional (debido a su viscosidad) que se manifiesta como el valor de “torque” ( $Md$ ) aplicado por el brazo de medida.

A partir de los valores de “torque” y velocidad se introducen en la fórmula (3.4) las características geométricas mediante los factores de forma:

$$\eta = \frac{f \cdot Md}{M \cdot n} \quad (3.5)$$

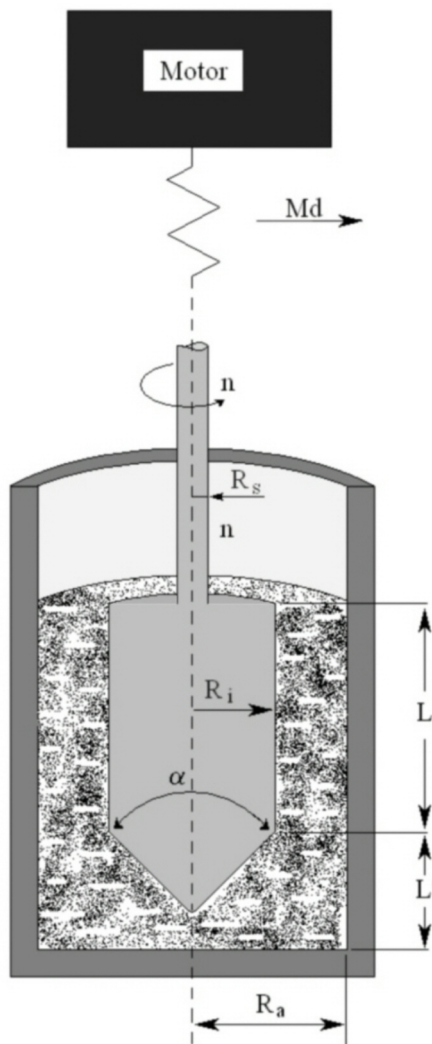
Los factores de forma para sensores cilíndricos se definen del siguiente modo:

$$f = \frac{0.01}{2\pi L R_i^2} \quad (3.6) \quad ; \quad M = \frac{\pi}{15} \frac{R_a^2}{R_a^2 - R_i^2} \quad (3.7)$$

El fabricante del viscosímetro puede suministrar 39 sensores diferentes, cada uno con forma y/o dimensiones distintas de los otros (cónicos, cilíndricos, aspas,...), y por tanto con factores de forma diferentes; y cada sensor es óptimo para un rango de viscosidad determinado.

La memoria del viscosímetro permite almacenar los factores geométricos de 5 sensores de usuario, de modo que incluso se pueden fabricar sus propios sensores; y ya sea midiéndolos o ensayándolos con sustancias de viscosidad conocida, calcular los factores

geométricos de estos sensores para posteriormente introducirlos en la memoria del viscosímetro y poder trabajar con ellos.



El sensor que hemos empleado en este trabajo es un MV-DIN cuyo rango de viscosidad óptimo está entre 15-10000 mPas. Este sensor cumple los requisitos del estándar alemán DIN 53019 para viscosímetros rotacionales cuyas proporciones geométricas se definen a continuación:

$$\frac{R_a}{R_i} = 1,0847 \quad \frac{R_s}{R_i} \leq 0,3$$

$$\frac{L}{R_i} = 3 \quad \frac{L'}{R_i} = 1$$

$$\alpha = 120^\circ (2,094rad) \pm 1^\circ$$

**Figura 3.4.-** Esquema de un sensor cilíndrico MV-DIN.

El equipo incluye también una camisa de atemperación conectada a un baño de recirculación, mediante el cual se puede variar la temperatura de la muestra y determinar así la viscosidad a diferentes temperaturas. Dispone, además, de un programa para el tratamiento de los datos (Reowin 3) que permite exponer los resultados en forma de tablas o gráficos pudiendo elegir el tipo de variable representada en cada eje y obtener curvas de flujo, viscosidad, etc. El programa incluye asimismo varios modelos matemáticos y reológicos así como procesos analíticos con los que se pueden evaluar las curvas representadas. Por ejemplo, empleando el modelo de Casson podemos determinar el valor

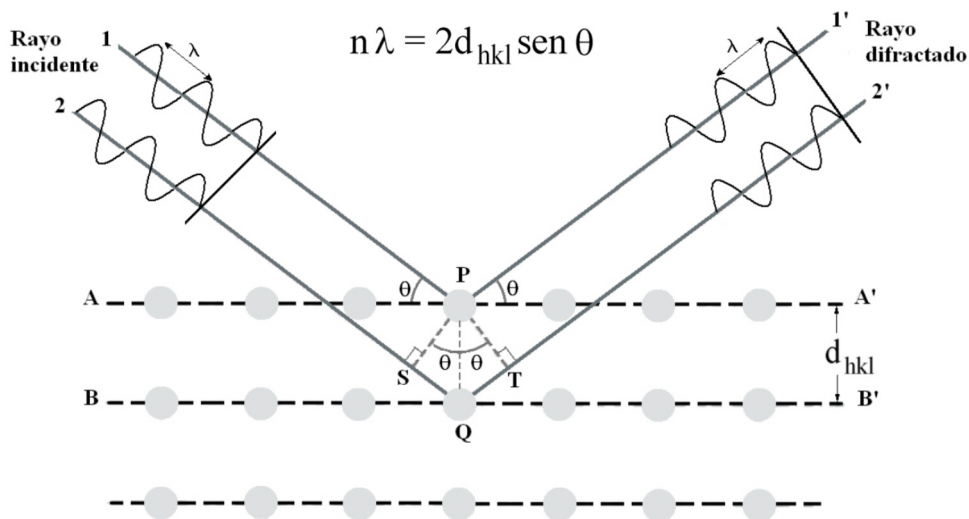
del límite de fluencia o la tixotropía de un fluido. Del mismo modo podemos emplear el modelo de Newton, Bingham, Ostwald de Waele, o cualquiera de los de los que dispone para determinar la variable que necesitamos. Al aplicar estos modelos el programa aplica una regresión y proporciona los resultados en forma de datos o gráficos, facilitando también el coeficiente de regresión ( $R^2$ ) para comprobar la calidad de las curvas obtenidas.

### 3.2.6. Análisis mineralógico. Difracción de rayos X

Para la identificación de las fases cristalinas se usa la técnica de difracción de rayos X utilizando el método del polvo cristalino de Debye-Scherrer<sup>112</sup>.

Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido pueden suceder diferentes procesos:

- Si la sustancia es amorfa el haz de rayos X podrá ser reflejado, transmitido o desviado de un modo aleatorio.
- En cambio, si se trata de un material cristalino se producen interferencias constructivas que cumplen la ley de Bragg. Este fenómeno es lo que se conoce como difracción.



**Figura 3.5.-** La Ley de Bragg relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.  $n\lambda$ : son múltiplos de la longitud de onda del haz incidente,  $d_{hkl}$ : es el espaciado de la familia de planos,  $\theta$ : es el ángulo formado entre el rayo incidente y el plano.

El uso de esta técnica permite tanto el análisis cualitativo como semicuantitativo de las fases presentes en una muestra. La identificación de las fases presentes se realiza comparando el difractograma obtenido con los espectros de difracción de los patrones que posee la base de datos del propio equipo.

El equipo empleado en este trabajo es un difractor Siemens D-5000 con radiación  $K_{\alpha 1}$  del Cu ( $\lambda = 1.5402 \text{ \AA}$ ), filtro de Ni y un monocromador secundario de grafito. En la tabla 3.17 se muestran las condiciones de trabajo utilizadas en esta tesis.

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
<i>Colimador de divergencia</i>	2
<i>Colimador de dispersión</i>	2
<i>Colimador de detección</i>	0.2
<i>Intensidad</i>	25 mA
<i>Voltaje</i>	35 kV

**Tabla 3.17.-** Parámetros fijados en el difractor.

La técnica de DRX se emplea para evaluar la evolución de la carburación, así como para determinar la presencia de otras fases.

### 3.2.7. Medida de densidades

#### Densidad aparente

Para medir la densidad aparente de las piezas se ha empleado un equipo Geopyc 1360<sup>™</sup> de la casa Micromeritics.

El equipo dispone de un cilindro calibrado y un émbolo acoplable. La muestra se coloca en el interior del conjunto sumergida en un material muy resistente a la compresión denominado Dryflo<sup>™</sup>, que consiste en esferas de 100 $\mu\text{m}$  de diámetro y es lo que se conoce como un fluido sólido.

Es necesario pesar la muestra antes de realizar la medida, y hacer un ciclo en blanco con el Dryflo para conocer el volumen que ocupa. A continuación se hace la medida con el conjunto muestra-material para que el equipo calcule el volumen de la muestra y así su densidad aparente.

### Densidad real

Las medidas de la densidad real de las muestras analizadas se realizan a partir del polvo procedente de la molienda de las mismas.

El equipo utilizado para este fin es un picnómetro de He, Acupyc 1330, de Micromeritics. El proceso se basa en relacionar los volúmenes y las presiones de dos celdas comunicadas por una válvula: la celda de medida, en donde va alojada la muestra, y la celda de expansión que se encuentra calibrada.

El equipo nos da la densidad de la muestra a partir de su peso y el volumen que calcula mediante la ecuación de los gases ideales:

$$V_{\text{muestra}} = V_{\text{celda}} - \frac{V_{\text{exp}}}{\frac{P_1 - P_a}{P_2 - P_a} - 1} \quad (3.8)$$

Donde:  $P_1$  es la presión del gas en la celda de medida,  $P_2$  es la presión existente cuando se comunican las dos celdas y  $P_a$  es la presión en la celda de expansión.

### 3.2.8. Medida de la porosidad

La porosidad abierta se calculó empleando el método de Arquímedes. Este método se basa en la diferencia de peso que presenta un material cuando éste se encuentra en el aire y cuando está sumergido en un líquido cualquiera. Esta diferencia de peso corresponde al empuje del líquido, que es igual al peso del volumen desalojado por el sólido sumergido (ley de Arquímedes).

En primer lugar se sumerge la muestra en agua hirviendo durante 1 hora, de manera que los poros abiertos se llenan de agua. Entonces la masa de la pieza saturada de agua ( $M_{\text{SAT}}$ ) es igual a:

$$M_{\text{SAT}} = M_{\text{D}} + V_{\text{A}} \cdot \rho_{\text{L}} \quad (3.9)$$

$M_{\text{D}}$ = Masa de la pieza densa  
 $V_{\text{A}}$ = Volumen de los poros abiertos  
 $\rho_{\text{L}}$ = Densidad del líquido

Se calcula entonces el volumen ocupado por la porosidad abierta:

$$V_A = \frac{M_{SAT} - M_D}{\rho_L} \quad (3.10)$$

Las medidas de picnometría de polvo nos dan la densidad aparente ( $\rho_A$ ) y con ella conocemos el volumen total ( $V_T$ ) de la pieza y el % en volumen de porosidad abierta:

$$V_T = V_A + \rho_A \cdot M_T \quad (3.11)$$

$$\% \text{ Porosidad abierta} = \frac{V_A}{V_T} \cdot 100 \quad (3.12)$$

### 3.2.9. Microscopía electrónica de barrido

El estudio por microscopía electrónica de barrido permite la identificación de las fases y su disposición espacial. El equipo empleado en esta tesis es un JEOL JSM-6400.

En la microscopía electrónica de barrido la superficie de la probeta a examinar se barre con un haz de electrones y el haz reflejado se recoge y se muestra con la misma velocidad de barrido en un tubo de rayos catódicos, formando una imagen.

El haz de electrones pasa a través de las lentes condensadoras y del objetivo y es dirigido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie. Al mismo tiempo se utiliza el foco de un tubo de rayos catódicos para proporcionar contraste a la imagen. El voltaje de aceleración de un microscopio de barrido va desde 2kV a 40 kV y su resolución está entre 20-50 Å.

Cuando se irradia una muestra se producen distintos tipos de radiaciones emergentes:

- Electrones secundarios, muy sensibles al relieve, con los que se estudia la superficie de la muestra.
- Electrones retrodifundidos, cuya intensidad es proporcional al número atómico medio de la muestra. Esto permite obtener imágenes de contraste elemental en las que las distintas fases se diferencian por sus tonalidades de grises.
- Fluorescencia de rayos X, constituida básicamente por fotones característicos de los elementos presentes en la muestra.

El análisis de este espectro de rayos X permite estudiar cualitativa y cuantitativamente los elementos constituyentes de la muestra. En función de la característica de la radiación que se mide, se dispone de dos técnicas analíticas, EDS y WDS. La primera de ellas mide la energía de los fotones emitidos y es una técnica adecuada para análisis cualitativo y semicuantitativo. La segunda determina sus longitudes de onda y permite obtener microanálisis cuantitativos sin interferencias espectrales.

### **3.2.10. Microdureza**

Se mide la dureza Vickers ( $H_V$ ) con un microdurómetro Matsuzawa MXT 50 provisto de un microscopio óptico y un microprocesador multifunción.

Sobre la superficie pulida de la muestra se realiza una indentación con una punta de diamante piramidal con base cuadrada, cuyo ángulo entre las caras es de  $136^\circ$ .

Tras la indentación se produce una huella de planta cuadrada, a la cual medimos las diagonales por microscopía. El equipo procesa las medidas para dar la dureza Vickers mediante la siguiente ecuación:

$$H_V = 1.854 \frac{P}{D^2} \quad (3.13)$$

Siendo P la carga aplicada (Kgf) y D la longitud de la diagonal de la huella.

### **3.2.11. Resistencia a flexión**

Para la medida de la resistencia a flexión de las piezas finales se realizan ensayos de flexión en tres puntos en una máquina universal de ensayos Suzpecar MEM-103 / 5 cuya calibración se encuentra acreditada por ENAC. La incertidumbre de los resultados obtenidos es de  $\pm 1\%$ . Esta prensa tiene asociado un módulo que controla la velocidad de la carga y automáticamente registra el momento en que se produce la rotura de la probeta.

Utilizando la relación expresada a continuación se puede relacionar la carga necesaria para romper la probeta con la distancia entre apoyos y el diámetro de la probeta, de modo que se obtenga la resistencia a la rotura por flexión a tres puntos.

$$\sigma_f = \frac{3 \cdot l \cdot F}{2 \cdot a \cdot b^2 100} \quad (3.14)$$

$\sigma_f$ = Resistencia a flexión en tres puntos (Mpa)

$l$ = distancia entre apoyos (cm)

$F$ = carga aplicada (N)

$a$ = dimensión horizontal (cm)

$b$ = dimensión vertical (cm)

Los ensayos se realizan en modo de control por desplazamiento sobre probetas de sección cuadrada a una velocidad de 1 mm/s.

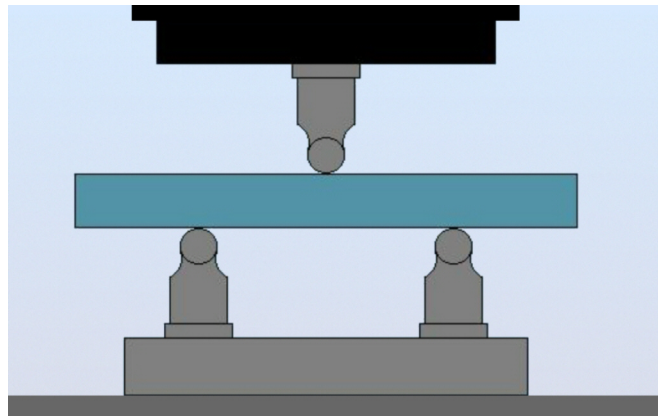


Fig. 3.6. – Esquema de un ensayo a flexión en tres puntos.

### 3.2.12. Resistencia a compresión

La medida de la resistencia a compresión se realiza una máquina Suzpecar MEM-103/5. Las características son las descritas en el apartado de resistencia a flexión en tres puntos.

Los ensayos se realizan sobre probetas cilíndricas a una velocidad de 1 mm/s.

Utilizando la relación expresada a continuación se obtiene la resistencia a compresión de las piezas expresada en MPa.

$$\sigma_c = \frac{0,392 \cdot F}{\pi \cdot d^2} \quad (3.15)$$

$\sigma_c$ = resistencia a flexión en tres puntos (Mpa)

0,392= factor de conversión para expresar la carga en MPa

$F$ = carga aplicada (Kg)

$d$ = diámetro de la probeta (cm)

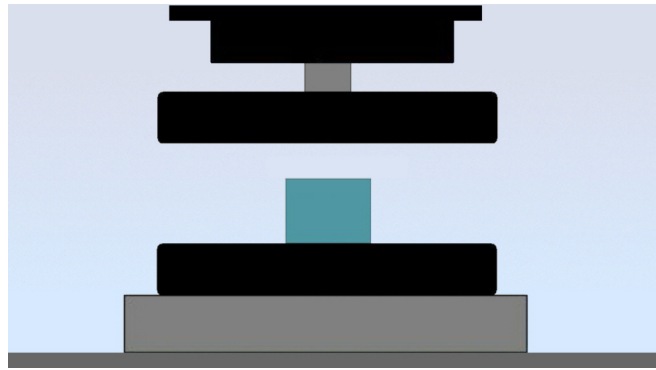


Figura 3.6.- Esquema de un ensayo de resistencia a compresión.

### 3.2.13. Resistencia al desgaste

Para determinar el comportamiento tribológico de estos materiales se estudió el comportamiento frente a la fricción y el desgaste. Estos ensayos se realizaron en el Instituto Nacional del Carbón (INCAR) de Oviedo, gracias a la colaboración de la Dra. Rosa Menéndez y el Dr. Ricardo Santamaría. Las medidas se tomaron mediante un equipo construido ese centro cuyo esquema se presenta en la figura 3.7.

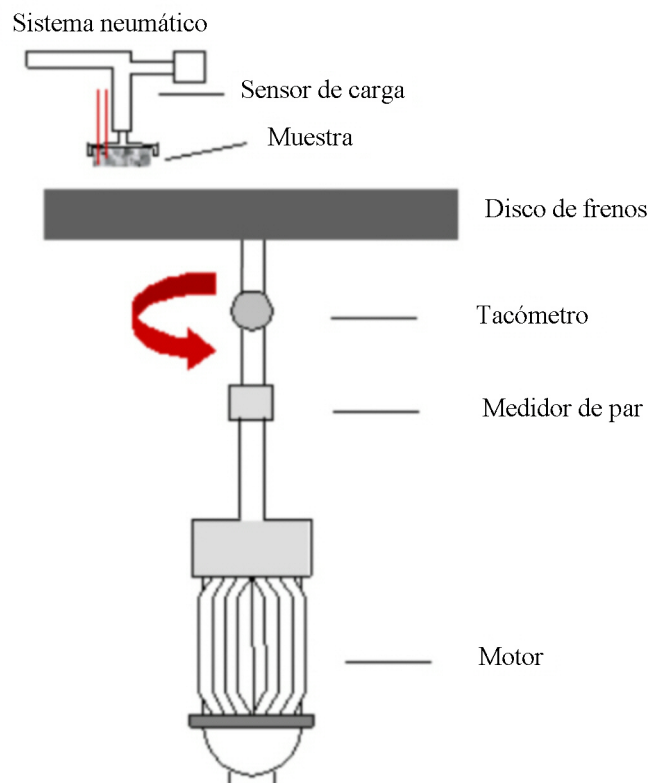


Figura 3.7.- Esquema del dispositivo experimental para el estudio de las propiedades tribológicas

El equipo<sup>113</sup> consta de un disco metálico de 22 cm de diámetro externo y 15 cm de diámetro interno. Se trata de un disco de freno comercial ventilado, perteneciente a un modelo Volkswagen-Audi. Un motor asíncrono trifásico desarrolla la velocidad transmitida al disco de frenos. La muestra se introduce en un soporte metálico fijo que mediante un sistema neumático se presiona sobre el disco en movimiento, controlando la carga ejercida mediante un sensor.

El dispositivo experimental está conectado a un ordenador que permite controlar la velocidad del disco (mediante un tacómetro), la carga sobre la muestra (mediante un sistema de electroválvulas conectadas a una línea de N<sub>2</sub> y un sensor de carga), el par del disco (mediante un medidor de par) y la temperatura de la muestra. Para medir dicha temperatura se utilizan dos termopares colocados a dos alturas en la muestra, uno a 2 mm de la superficie de contacto y otro a 5 mm de la misma.

El equipo experimental presenta algunas características o limitaciones de diseño que se comentan a continuación: la velocidad máxima del disco es de 1300 rpm, la presión máxima de entrada al regulador de 8 bar, el par nominal de 10 Nm con posibles sobrecargas de hasta 15 Nm y la carga máxima sobre la pastilla de 980 N. De todos ellos, el que más limita los experimentos es el sensor de par.

El coeficiente de fricción se calculó mediante la siguiente expresión:

$$\mu = \frac{M \cdot 3 \cdot (R_{ext}^2 - R_{int}^2)}{2 \cdot F \cdot (R_{ext}^3 - R_{int}^3)} \quad (3.16)$$

$\mu$  = Coeficiente de rozamiento  
 $M$  = Par del disco  
 $F$  = Carga sobre la pastilla  
 $R_{ext}$  = Radio de giro externo de la pastilla  
 $R_{int}$  = Radio de giro interno de la pastilla

El desgaste se evaluó a partir del peso de las pastillas antes y después de cada uno de los ensayos. Un término muy usado para estudiar y comparar el desgaste es la velocidad de desgaste. No existe una única definición de este parámetro y normalmente se refiere a la masa o volumen de material desprendido por unidad de tiempo o por unidad de longitud, si la velocidad es constante. Otras definiciones hablan de desgaste por unidad de área de contacto y distancia, e incluso cuando se desean comparar resultados procedentes de

distintos ensayos es preferible hablar de desgaste por unidad de área, distancia y fuerza aplicada.

### 3.3. MOLDEO POR INYECCIÓN A BAJA PRESIÓN (LPIM)

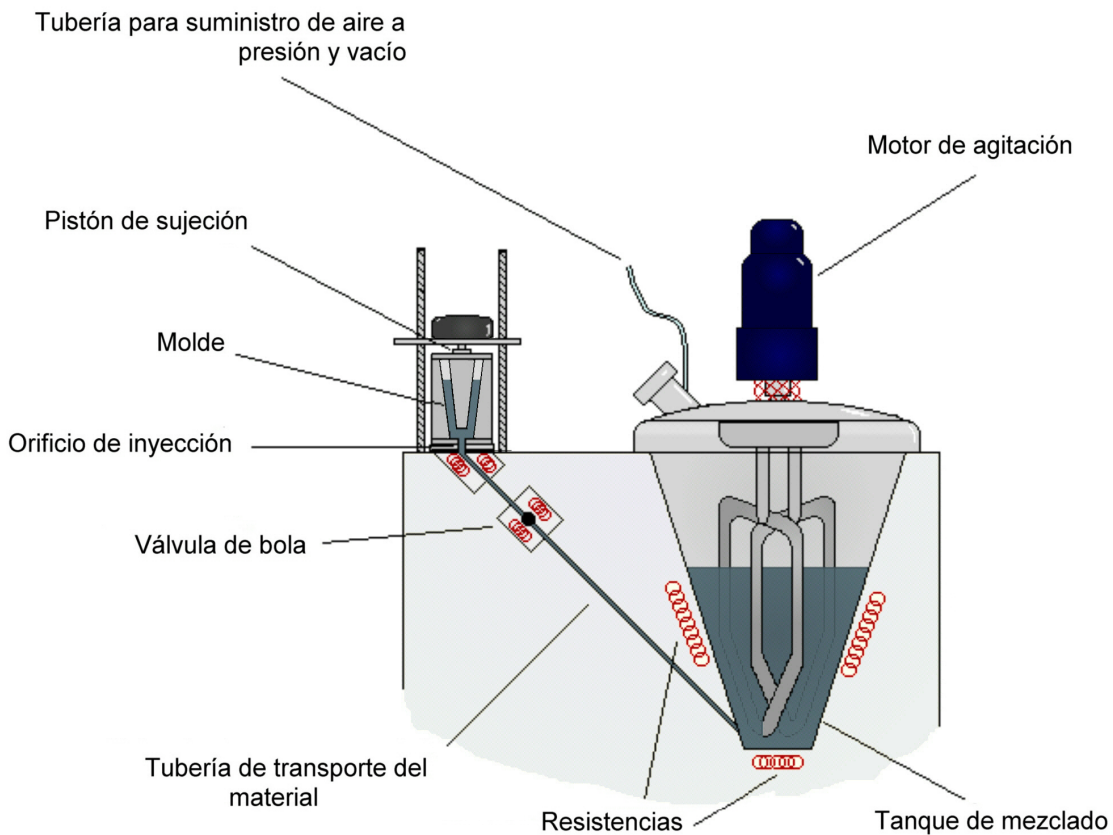
En este trabajo se optó por el LPIM como método de conformado por diferentes razones: En primer lugar porque el SiC es un material muy duro y este proceso permite obtener piezas “near net shape”, sin necesidad de un rectificado posterior; además, el LPIM permite el conformado de piezas sumamente complejas que no podrían obtenerse por otros métodos; y, como veremos más adelante, el método no requiere la manipulación de las piezas tras la eliminación de aglomerantes sino que se puede realizar en el mismo ciclo que la carburación.

En esta tesis se empleó una máquina de inyección a baja presión semiautomática de la casa Peltzman modelo MIGL-33.



**Figura 3.8.** – Máquina Peltzman de moldeo por inyección a baja presión modelo MIGL-33.

Básicamente, una máquina de inyección a presión consta de un tanque de mezclado, una tubería de transporte del material y un orificio de inyección sobre el que se ajusta el molde gracias a un pistón de sujeción (figura 3.9). Tanto el tanque como la tubería y el orificio disponen de un sistema de resistencias y un controlador que permiten mantener la temperatura deseada en cada uno de ellos. El tanque tiene, además, un sistema de vacío acoplado que permite el desaireado de la barbotina antes de la inyección. Esto evita la aparición de burbujas en las piezas finales.

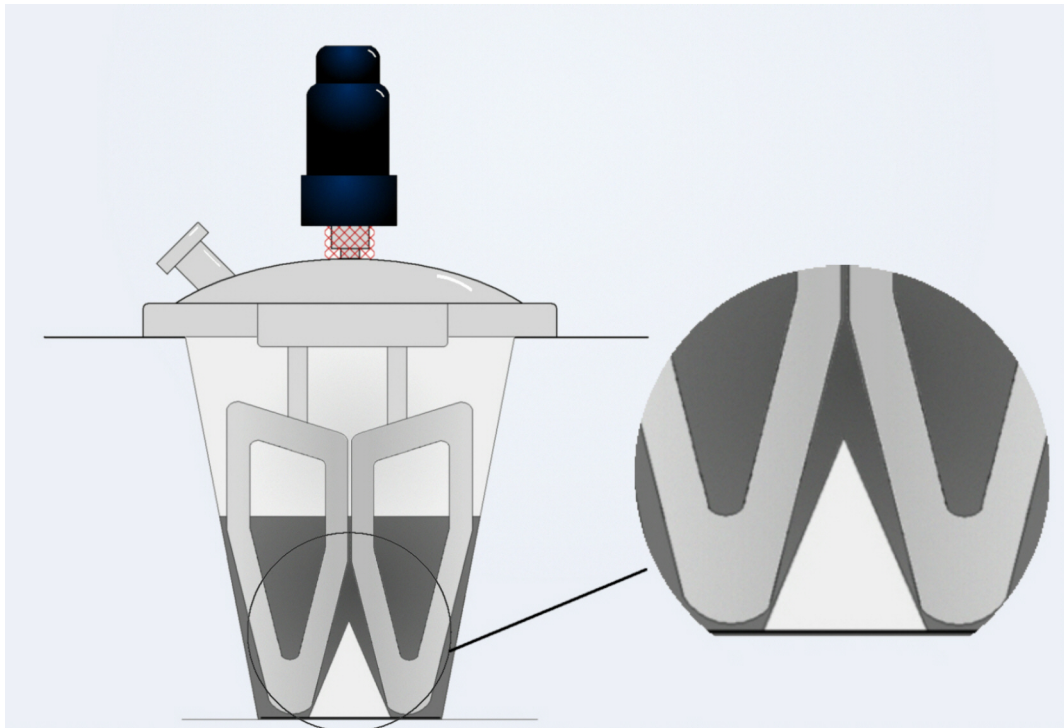


**Figura 3.9.** - Esquema de una máquina de moldeo por inyección a baja presión

Una vez preparada la barbotina se somete el tanque a la presión deseada. Cuando la válvula situada en la tubería se abre, la barbotina fluye a través de ella hasta llenar el molde. Tanto la presión de inyección como el tiempo de llenado pueden ser controlados y varían en función del tamaño del molde y de las características de la barbotina.

Los moldes empleados en LPIM disponen de un sistema de circulación de agua, mediante el cual se puede calentar o enfriar el molde, en función del sistema aglomerante utilizado, para que la pieza endurezca y pueda ser manipulada.

En esta tesis se ha empleado, para la elaboración de las piezas, un silicio de tamaño de partícula superior al que se suele ser habitual en este tipo de procesamiento. En consecuencia la posibilidad de que el material decante es mucho mayor. Para evitar que esto pudiese suceder se introdujo una modificación en la geometría del tanque de mezclado, tal como se indica en la figura 3.10.



**Figura 3.10.-** Esquema del tanque de mezclado con la pieza incorporada.

Esta modificación consistió en el diseño e incorporación de una pieza con forma troncocónica para facilitar que las palas del agitador mantuviesen en movimiento constante toda la suspensión y evitar así que las partículas más gruesas cayesen y se depositasen en el fondo del tanque.



# 4. Resultados



## 4.1. REOLOGÍA DE LAS SUSPENSIONES

### 4.1.1. Estudio de los sistemas dispersantes

En este trabajo se ha empleado silicio Silgrain® de Elkem para la elaboración de las piezas. Tal como se ha descrito en el capítulo de materiales y métodos, este silicio tiene un tamaño medio de partícula de 13µm, que resulta relativamente grueso para el procedimiento de moldeo seleccionado. Sin embargo, se ha escogido por razones prácticas debido a las complicaciones que conlleva la molienda de este material, además; como veremos más adelante, esta granulometría proporcionará a las preformas la porosidad necesaria para promover el proceso de carburación.

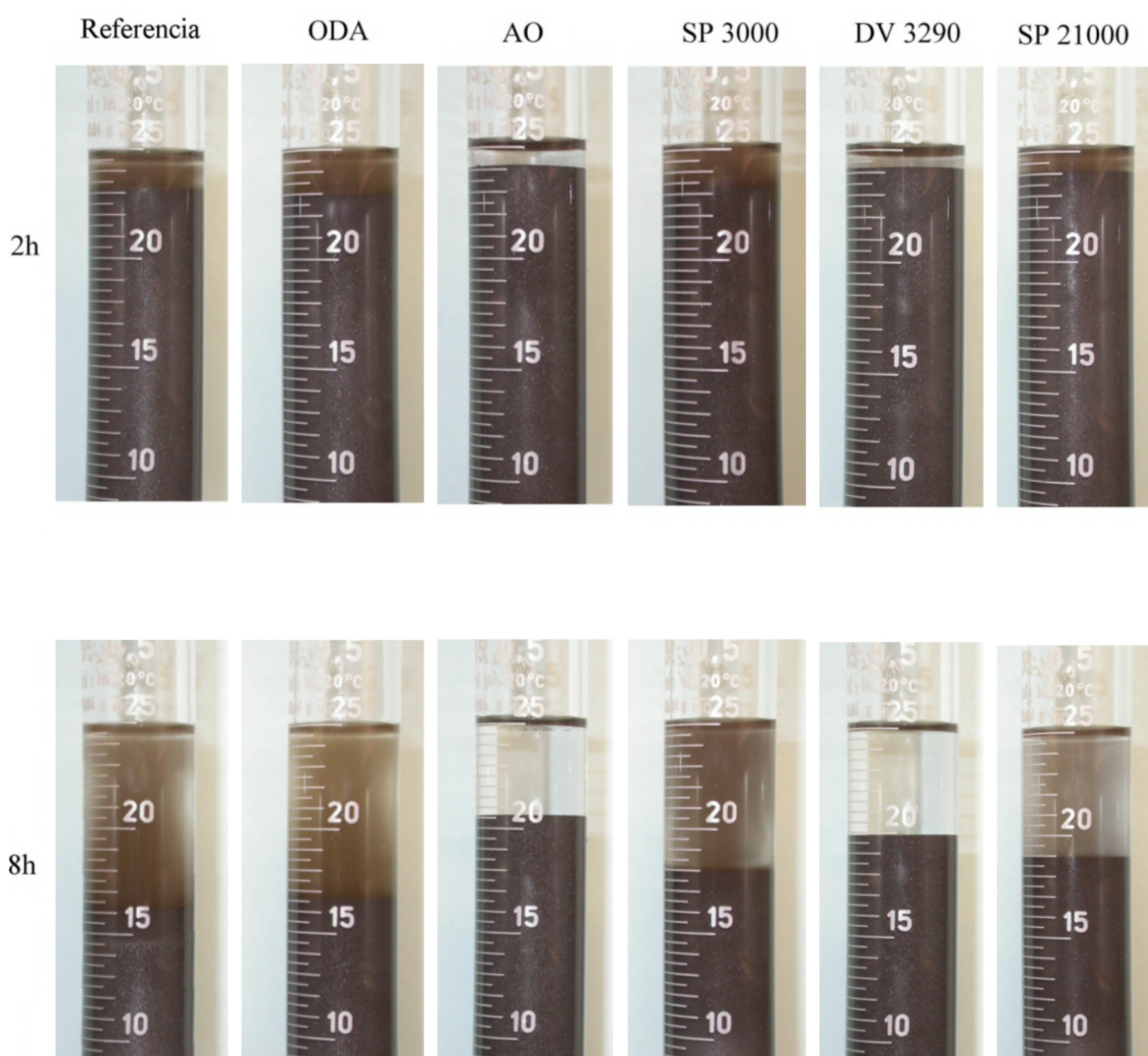
Dado que trabajamos con partículas de mayor tamaño que lo que es recomendable para LPIM, resulta de particular importancia evitar el consiguiente problema de sedimentación de las suspensiones. Y, por tanto, es también necesario encontrar un agente eficaz que permita mantener las partículas en suspensión.

Para ello se comenzó seleccionando 5 dispersantes basándonos en las características químicas necesarias y en las referencias de algunos autores: ácido oleico (AO), Dervacid® 3290 (DV 3290), octadecilamina (ODA), Solsperse® 3000 (SP 3000) y Solsperse® 21000 (SP21000).

Para realizar el estudio de sedimentación usando estos dispersantes, se prepararon 6 suspensiones con parafina siliplast LP65 y silicio Silgrain® Elkem con una carga en sólidos del 50% en peso. A cinco de ellas se les añadió un 0.75% en peso, con respecto al sólido, del dispersante correspondiente, y una de ellas se conservó como referencia sin ningún aditivo. Las suspensiones se mantuvieron en agitación durante varias horas para homogeneizar la mezcla y posteriormente se trasladaron a probetas de vidrio graduadas de 25 ml para poder medir la altura del sedimento. El ensayo se llevó a cabo en una estufa a temperatura constante de 65°C.

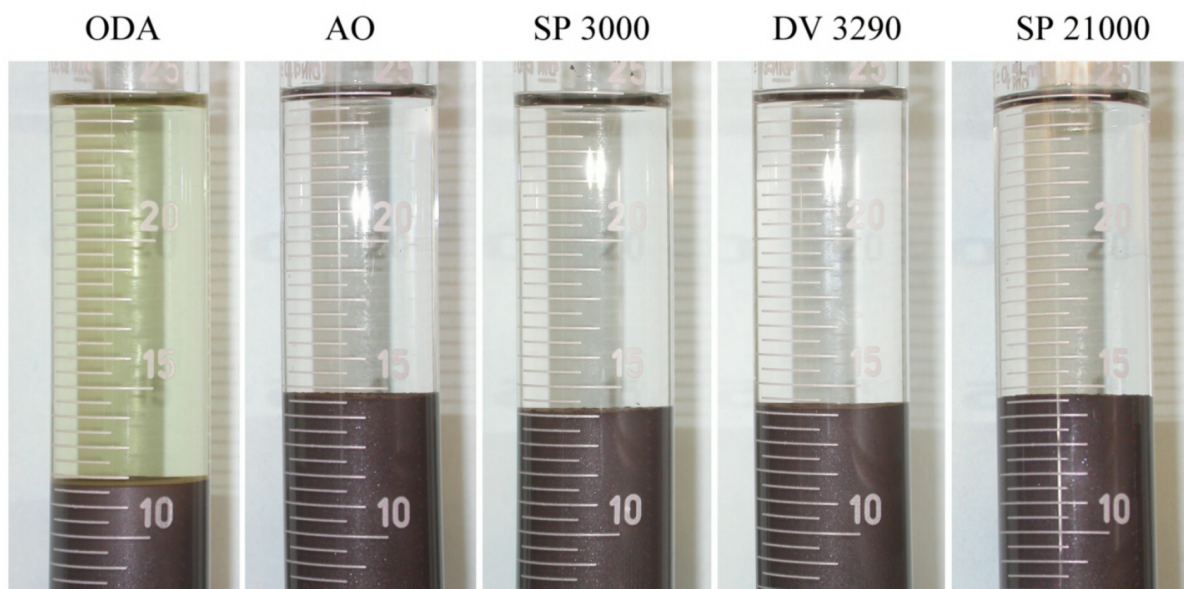
Se tomaron fotografías a distintos tiempos y se comparó de modo visual la evolución de las barbotinas. La intención de este análisis era comprobar la eficacia de los dispersantes en función del modo en que evitan la sedimentación: el mejor dispersante retardaría más la separación del medio líquido y el sólido. En cambio, las suspensiones mal defloculadas mostrarían, en poco tiempo, una clara interfaz sedimento/sobrenadante. Por otra parte, al prolongar la duración del ensayo y producirse la sedimentación de todas las partículas, el defloculante más efectivo proporcionaría un mayor grado de compacidad al sedimento.

En la figura 4.1 se muestran las fotografías de las suspensiones después de 2 y 8 horas de reposo. En ellas se puede ver que las muestras con ODA, SP3000 y SP21000 permanecen turbias pasadas 2 horas ya que las partículas más finas se mantienen todavía en suspensión. Por el contrario, las que tienen AO y DV3290 muestran, ya en ese momento, una clara separación entre el medio y el sedimento. En las fotografías tomadas a las 8 horas podemos observar cómo se prolonga este comportamiento; sin embargo, en este caso, se puede apreciar también que la muestra elaborada con SP 21000 empieza a mostrar un medio de suspensión más claro que las preparadas con ODA y SP3000.



**Figura 4.1.-** Fotografías de las probetas después de 2 y 8 horas de reposo. ODA: octadecilamina, AO: ácido oleico, SP 3000: Solsperse® 3000, DV: Dervacid® 3290, SP 21000: Solsperse® 21000.

En la figura 4.2 se muestran las fotografías de las probetas después de 15 días de reposo. En ellas podemos ver que la probeta con ODA es la que muestra una menor altura del sedimento. Esto indica que en este caso las partículas están más desaglomeradas, por lo que ocupan un volumen menor, proporcionando un mejor empaquetamiento del polvo.

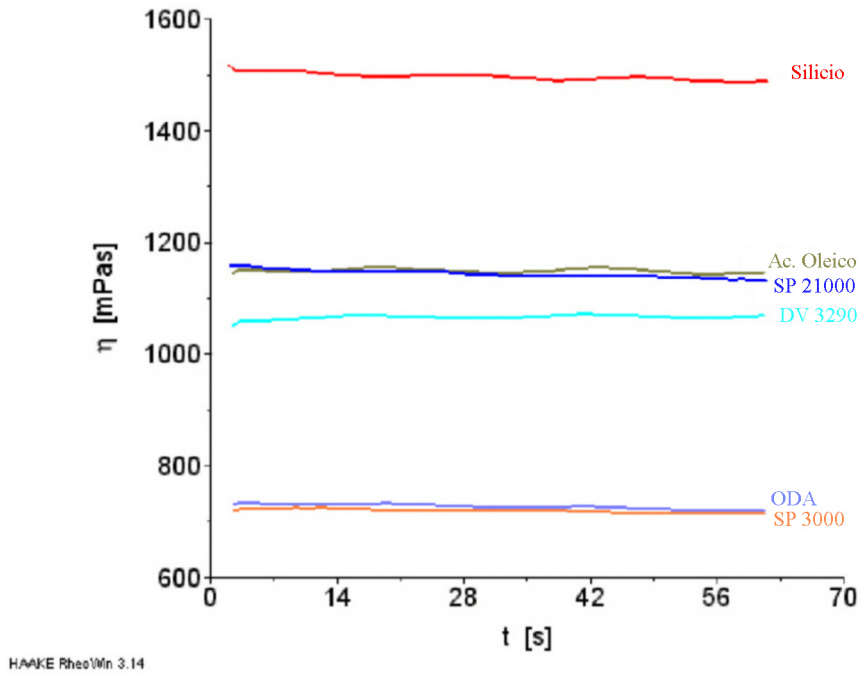


**Figura 4.2.-** Fotografías de las probetas después de 15 días de reposo en las mismas condiciones.

A continuación se describen los estudios realizados para determinar el efecto que provoca cada dispersante en la viscosidad de las barbotinas.

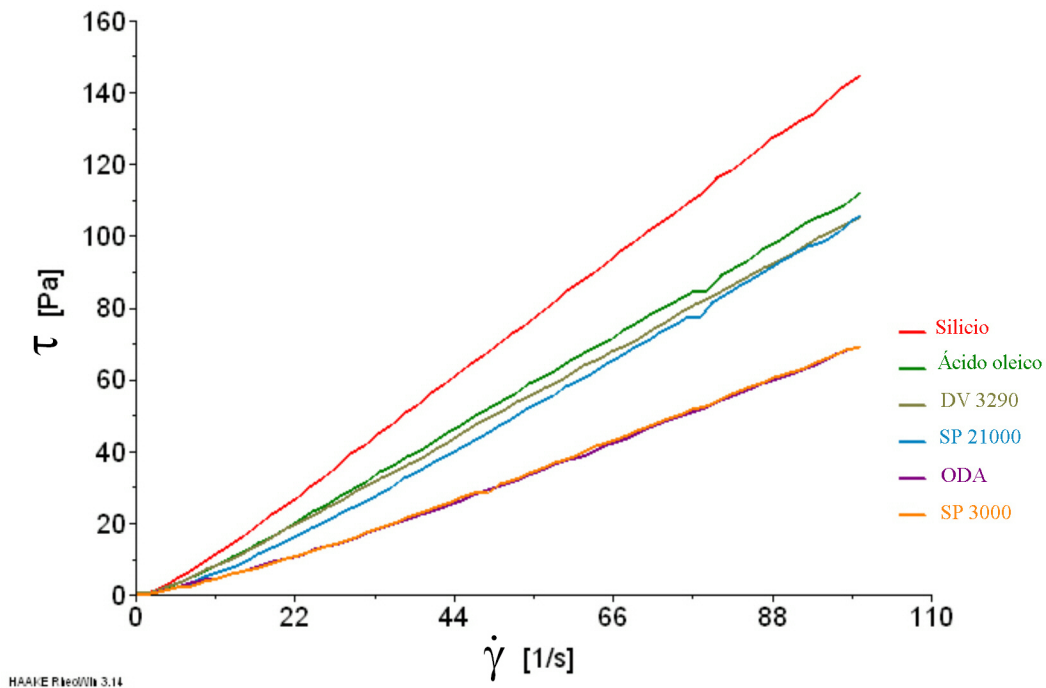
Se prepararon cinco barbotinas con silicio Silgrain® con una carga en sólidos del 75% en peso. A cada una de ellas se añadió un 0.75% en peso, respecto al silicio, del dispersante correspondiente. La medida de las viscosidades se realizó con un viscosímetro Haake VT 550, a velocidad de cizalla constante de 100 s<sup>-1</sup>.

En la figura 4.3 están representadas las curvas de viscosidad de las suspensiones. En ella podemos ver que la viscosidad de las suspensiones no varía de modo apreciable con el tiempo. También se puede comprobar la acción positiva de los distintos dispersantes, ya que en todos los casos la viscosidad es menor que la de la suspensión que no contiene aditivos. Podemos advertir también una diferencia destacable en comportamiento de la ODA y el SP 3000 frente a los demás. Ambos provocan una mayor disminución de la viscosidad que el resto mostrando, además, valores similares, del orden de 700 mPa·s (ver tabla 4.1).



**Figura 4.3.-** Gráfico de viscosidad frente al tiempo de las suspensiones estudiadas para una velocidad de cizalla de  $100 \text{ s}^{-1}$  medidas a  $65^\circ\text{C}$ .

Se realizaron también medidas de viscosidad variando la velocidad de cizalla para comprobar su dependencia del esfuerzo. En la figura 4.4 se representan las curvas de flujo de las muestras ensayadas.



**Figura 4.4.-** Curvas de flujo de cada una de las suspensiones, medidas a  $65^\circ\text{C}$ .

A partir de las curvas de flujo obtenidas se realizó un análisis de datos utilizando el modelo de Ostwald de Waele ( $\tau = k\dot{\gamma}^n$ ). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.1

	<i>Sin aditivos</i>	<i>ODA</i>	<i>AO</i>	<i>SP3000</i>	<i>DV3290</i>	<i>SP21000</i>
<i>Viscosidad a 100 s<sup>-1</sup></i> <i>(mPa.s)</i>	1526	726	1149	719	1065	1143
<i>Coefficiente de flujo</i> <i>(n)</i>	1.08	1.21	1.10	1.21	1.10	1.20
<i>Índice de consistencia</i> <i>(k)</i>	1.0010	0.2608	0.7016	0.2734	0.6875	0.4230

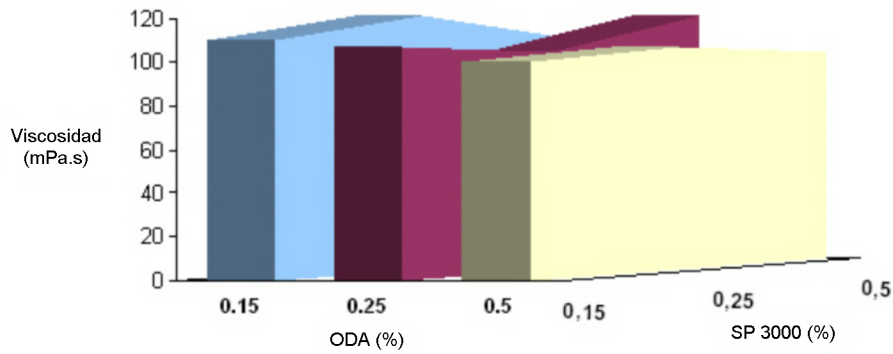
**Tabla 4.1.-** Viscosidad de las suspensiones para una velocidad de cizalla de 100 s<sup>-1</sup> medidas a 65°C y coeficientes de flujo correspondientes.

En la tabla 4.1 podemos ver que todas las suspensiones tienen un carácter ligeramente dilatante y que las muestras con ODA y SP3000 muestran los coeficientes de flujo más altos. Esto indica que al aumentar la velocidad de cizalla estas muestras aumentarán su viscosidad en mayor medida. Sin embargo, si nos fijamos en los índices de consistencia vemos que son los más bajos, lo que sugiere que sus viscosidades también son las más bajas.

Por otra parte, debemos estudiar los sistemas bajo las condiciones en las que van a ser aplicados y en el caso de LPIM las velocidades de deformación oscilan entre 0 y 100 s<sup>-1</sup>. Teniendo esto en cuenta, y a la vista de los valores de viscosidad a velocidades de cizalla de 100 s<sup>-1</sup>, vemos que ambos dispersantes son los que poseen los valores más bajos en todo el rango, que es lo que se pretende para su empleo en LPIM.

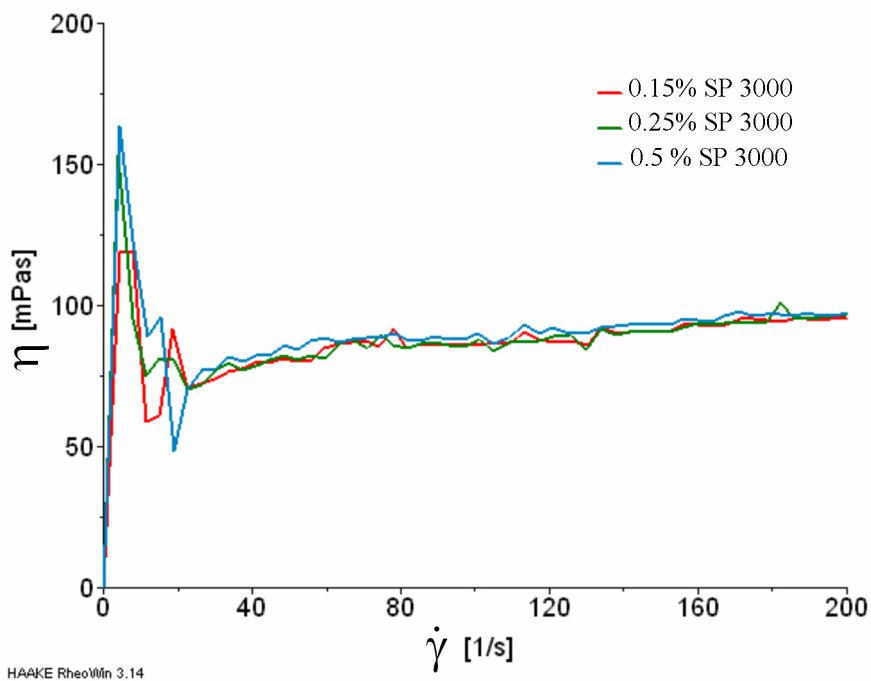
Considerando que la ODA y el SP 3000 eran los que mostraban los mejores resultados se prepararon suspensiones con mezclas de ambos dispersantes en diferentes proporciones y se realizaron nuevas medidas de viscosidad. Las medidas se realizaron a 65°C sobre muestras con un contenido en silicio del 65% en peso.

Los resultados se muestran en la figura 4.5. Los porcentajes que se indican se refieren a porcentajes de dispersante respecto al silicio. Se representa la cantidad de ODA (%) en un eje, la de SP 3000 (%) en otro eje y la viscosidad de la mezcla, expresada en mPa.s, en el eje z. Podemos ver que los valores más bajos de viscosidad son aquellos que contienen un 0.5% de ODA. Podemos ver, también, que en este caso la viscosidad varía muy poco al modificar el contenido de SP 3000.



**Figura 4.5.-** Viscosidad de las suspensiones en función del contenido en ODA y SP3000 expresados en tanto por ciento.

A la vista de los resultados se pretendió evaluar si la concentración de SP 3000 podría variar el comportamiento al flujo de las barbotinas. Para ello se prepararon suspensiones con un contenido en silicio del 65% en peso, a las que se añadieron un 0.5% en peso de ODA y cantidades variables de SP 3000 que oscilan entre el 0.15% y 0.5% en peso, siendo los porcentajes de dispersantes referidos al silicio. Se realizaron medidas de viscosidad variando la velocidad de cizalla y los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.6.



**Figura 4.6.-** Reograma que representa la variación de la viscosidad con respecto a la velocidad de cizalla para suspensiones con un contenido en silicio de 65% en peso y 0.5% de ODA, con adiciones de SP 3000 entre 0.15% y 0.5% en peso.

En ella podemos ver que todas las suspensiones presentan un comportamiento similar, independientemente de la cantidad de SP3000 presente, mostrando los mismos valores de viscosidad y un carácter dilatante prácticamente idéntico.

#### 4.1.2. Influencia de la temperatura

Se elaboraron suspensiones con un contenido en silicio del 75% en peso, 0.15% de ODA y 0.25% de SP3000 y se realizaron medidas a diferentes temperaturas para evaluar el comportamiento reológico.

En la figura 4.7 podemos comprobar que la viscosidad disminuye a medida que aumenta la temperatura, y que esta disminución se hace menos acusada a partir de 80°C. Se puede ver, también, que la viscosidad del medio líquido (parafina + dispersantes) disminuye claramente entre 65°C y 75°C y a temperaturas superiores se mantiene prácticamente constante.

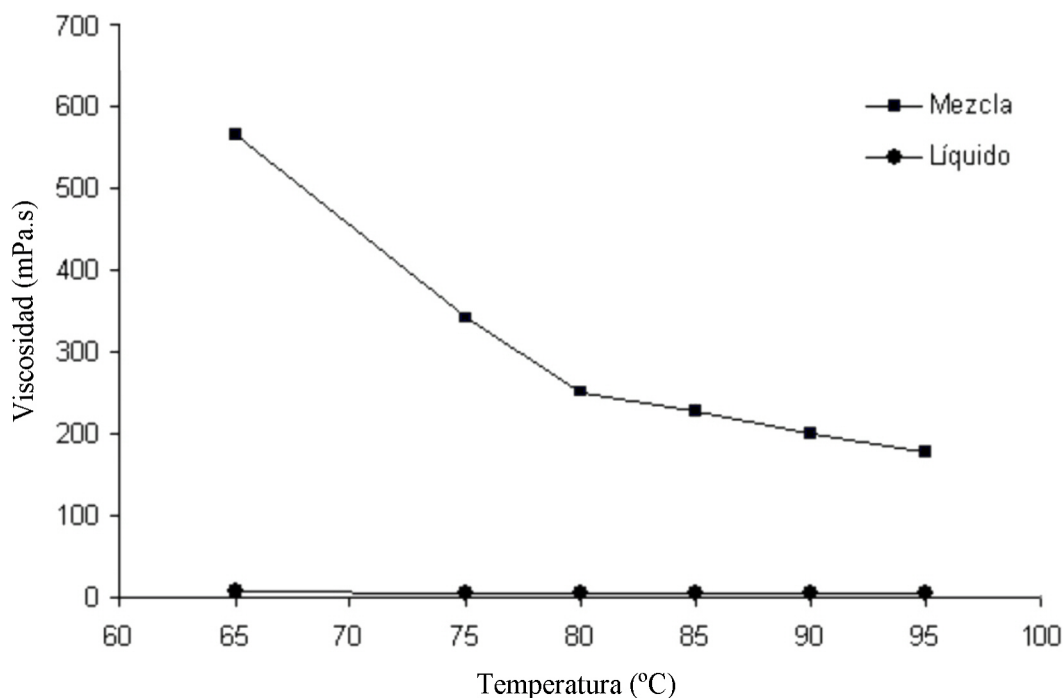


Figura 4.7.- Viscosidades de la mezcla y del medio líquido medidas a una velocidad de cizalla de  $100 \text{ s}^{-1}$ .

Se midió también la variación de la viscosidad con la velocidad de cizalla para valores de  $\dot{\gamma}$  entre  $0\text{ s}^{-1}$  y  $100\text{ s}^{-1}$ .

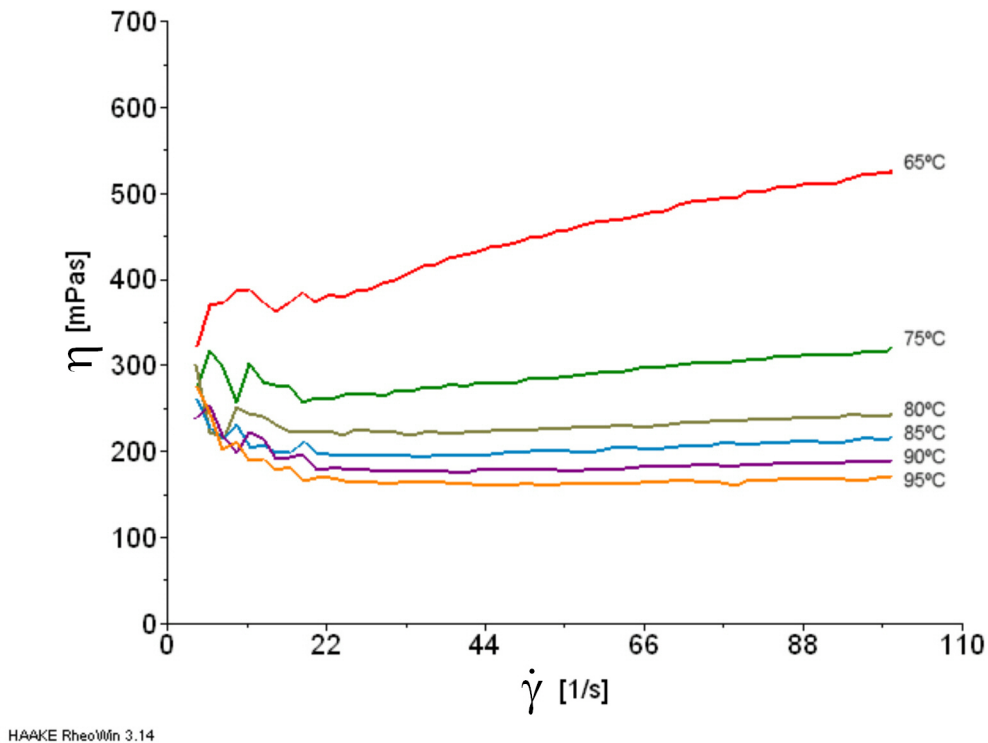


Figura 4.8.- Curvas de viscosidad de las suspensiones a diferentes temperaturas.

En la figura 4.8 se puede ver que a medida que aumenta la temperatura el carácter dilatante de las suspensiones se hace menos evidente y se aproxima al comportamiento de un fluido newtoniano, lo que en principio favorecería su comportamiento en el proceso de inyección.

#### 4.1.3. Influencia de la carga en sólidos. Determinación de la concentración crítica.

Se define la concentración crítica en volumen de polvo (CCVP) como la máxima densidad de empaquetamiento de un polvo. El conocimiento de este dato es importante para reducir, en la medida de lo posible, la cantidad de aglomerante en las piezas.

Existen numerosos modelos para determinar la CCVP, en esta tesis hemos empleado los modelos de Eilers, Janardhana Reddy y Liu, y hemos contrastado los resultados con las medidas reológicas.

Para utilizar los modelos matemáticos partimos de los datos experimentales de nuestras mezclas. En la tabla 4.2 se muestran las medidas realizadas para diferentes concentraciones de silicio.

<i>Carga en sólidos (fracción en volumen)</i>	0.53	0.57	0.60	0.63
<i>Viscosidad de la mezcla (mPa.s)</i>	226	372	622	1735
<i>Viscosidad del aglomerante (mPa.s)</i>	5.5	5.5	5.5	5.5

**Tabla 4.2.-** Valores medidos en viscosímetro rotacional para una velocidad de cizalla de  $100 \text{ s}^{-1}$  a  $85^\circ\text{C}$ .

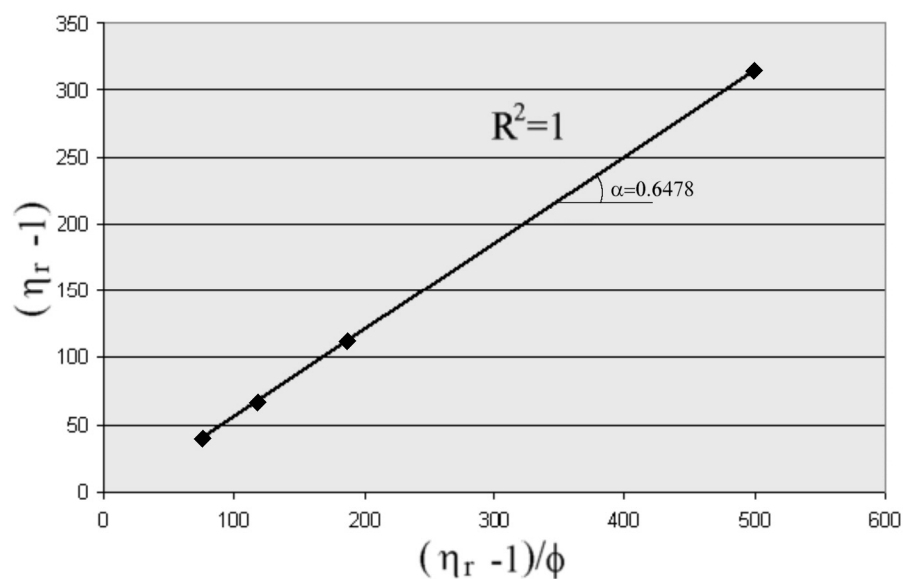
### Eilers

La ecuación del modelo de Eilers (4.1) se puede transformar en la ecuación lineal 4.2:

$$\eta_r = \left( 1 + \frac{1.25\phi\phi_c}{\phi_c - \phi} \right)^2 \quad (4.1)$$

$$\eta_r - 1 = \frac{\phi_m \cdot (\eta_r - 1)}{\phi} \quad (4.2)$$

En la figura 4.9 se representa la ecuación 4.2. La pendiente de la recta nos da el valor de  $\phi_m=0.6478$ . (CCVP=64.78%)

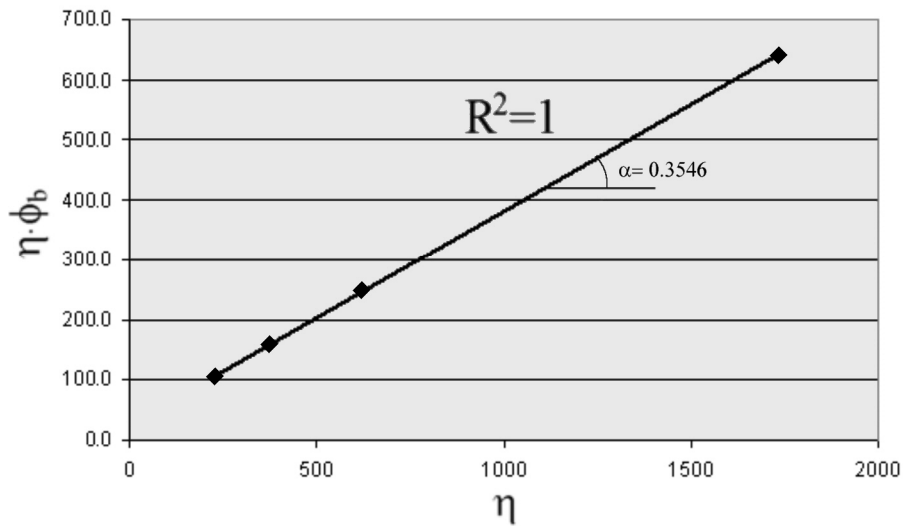


**Figura 4.9.-** Representación lineal del modelo de Eilers. Los puntos son los valores medidos experimentalmente y la línea es la estimación según el modelo. La pendiente de la recta nos da la  $\phi_m$ .

### Janardhana Reddy

El modelo de Reddy (ecuación 4.3) es básicamente una expresión lineal con dos incógnitas de modo que la representamos directamente:

$$\eta \cdot \phi_b = \eta \cdot (\phi_b)_c + \eta_b \cdot (1 - (\phi_b)_c) \quad (4.3)$$



**Figura 4.10.-** Gráfico del modelo de Janardhana Reddy. Los puntos son los valores medidos experimentalmente y la línea es la estimación según el modelo. La pendiente nos da la concentración crítica en volumen de aglomerante  $(\phi_b)_c$ .

La pendiente de la recta representada en la figura 4.10 equivale al valor de la concentración crítica en volumen de aglomerante  $(\phi_b)_c$ . La concentración crítica en volumen de aglomerante y de polvo  $(\phi_c)$  son valores complementarios, de modo que la  $\phi_c$  se determina como sigue:

$$\phi_c = 1 - (\phi_b)_c \quad (4.4)$$

Utilizando esta expresión obtenemos un valor de  $\phi_c=0.6454$  (CCVP=64.5%).

### Liu

El modelo de Liu se formula de modo general de la siguiente manera:

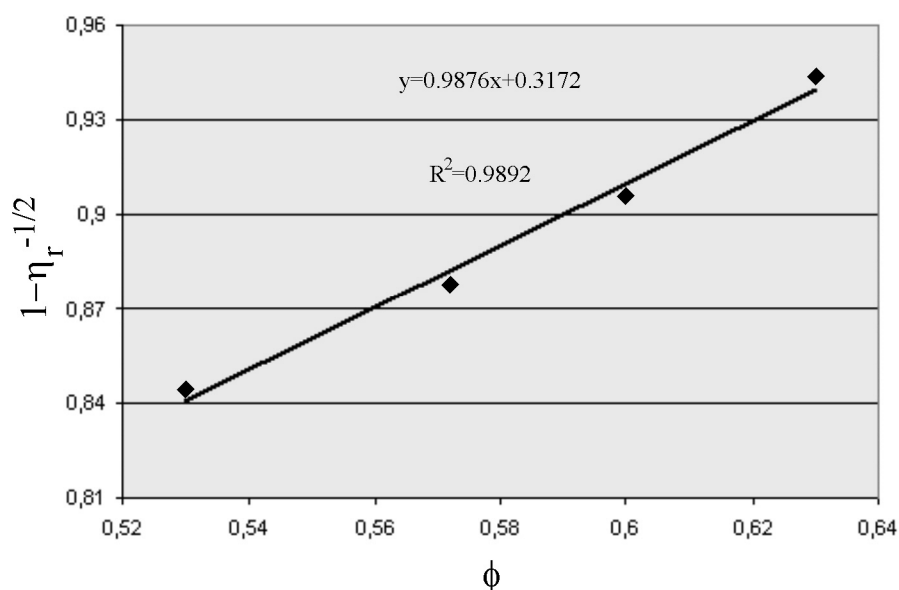
$$\eta_r = [a(\phi_m - \phi)]^{-n} \quad (4.5)$$

Y puede expresarse también mediante la siguiente ecuación:

$$1 - \eta_r^{-\frac{1}{n}} = a\phi + b \quad (4.6)$$

En esta ecuación el exponente  $n$  generalmente tiene el valor de  $n=2$  para velocidades de cizalla elevados, y los parámetros  $a$  y  $b$  son constantes que se pueden determinar experimentalmente.

En la figura 4.11 se representa gráficamente esta expresión 4.6 de modo que la pendiente de la curva nos da el valor de  $a= 0.9876$  y a partir del punto de corte con el eje de abscisas obtenemos el valor de  $b=0.3172$ .



**Figura 4.11.-** La relación entre  $1 - \eta_r^{-\frac{1}{2}}$  y  $\phi$  nos da los valores de  $a$  (pendiente de la curva) y  $b$  (punto de corte con el eje de abscisas).

En la ecuación 4.6 cuando  $\phi$  se aproxima a  $\phi_m$  la viscosidad relativa ( $\eta_r$ ) de las suspensiones tiende a infinito, por tanto,  $\eta_r^{-1/2} = 0$ , y la ecuación 4.6 se expresa como:

$$1 = a\phi_m + b \quad (4.7)$$

Por tanto, la densidad de empaquetamiento máxima se calcula a partir de la ecuación 4.7, dando un valor de  $\phi_m=0.691$ . (CCVP=69.1%)

En la tabla 4.3 se resumen los resultados de los modelos estudiados. Los que mejor se ajustan a los valores experimentales son el de Reddy y el de Eilers, con un coeficiente de

regresión  $R^2=1.0000$ . Ambos modelos proporcionan, también, un resultado muy similar de CCVP del orden del 65% en volumen.

	<i>Eilers</i>	<i>Reddy</i>	<i>Liu</i>
CCVP (%vol)	64.78	64.54	69.1
Coefficiente de Regresión ( $R^2$ )	1.0000	1.0000	0.9892

**Tabla 4.3.-** Concentración crítica en volumen de silicio y coeficiente de regresión según cada modelo.

Experimentalmente, también se suelen emplear los viscosímetros rotacionales para determinar la concentración crítica. El ensayo consiste en realizar medidas de torque para diferentes cargas en sólidos: el momento en que la lectura se va fuera de rango equivale a la CCVP.

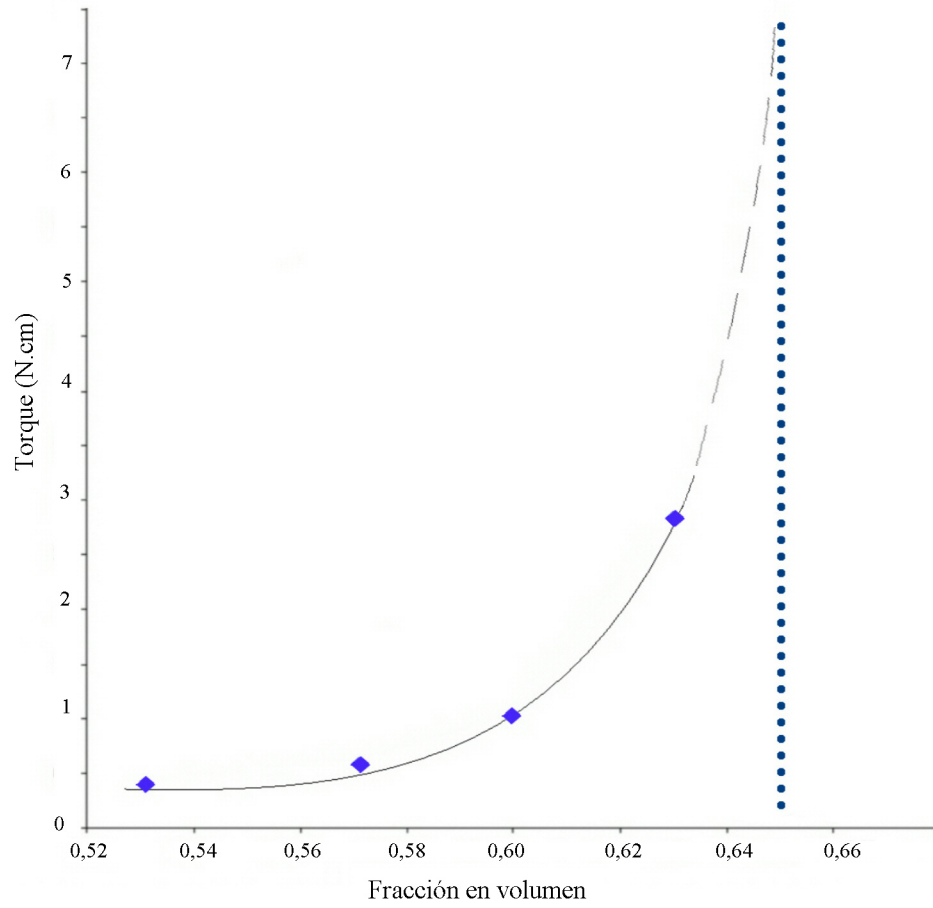
En la figura 4.12 está representado el torque medido en un viscosímetro rotacional frente a la fracción en volumen de sólidos. El ensayo se realiza a velocidad de deformación constante de  $100 \text{ s}^{-1}$ . Los puntos son los valores medidos, mientras que la línea es sólo una estimación. El límite de torque del equipo es de  $3 \text{ N}\cdot\text{cm}$ . La fracción en volumen que da el máximo torque es 0.63 ( a 0.64 ya no es posible realizar la medición). Por tanto la CCVP en este caso sería 63% en volumen.

Por otra parte, dado que por definición la CCVP corresponde a una  $\eta=\infty$ , y utilizando la relación siguiente:

$$\eta = \frac{f \cdot M_d}{M \cdot n}$$

$f = \text{constante}$   
 $M = \text{constante}$   
 $n = \text{constante}$

el torque también tomaría el valor  $M_d=\infty$ . Sin embargo, es un valor que no podemos medir. Por ello extrapolamos los valores para concentraciones mayores de 63% en volumen (representado en la gráfica con la línea discontinua). Según esta aproximación el torque tiende al infinito a valores de  $\phi=0.65$ , por tato la CCVP=65%.



**Figura 4.12.-** Torque frente a la fracción en volumen para una velocidad de cizalla de  $100 \text{ s}^{-1}$ .

## 4.2. OBTENCIÓN DE LAS PREFORMAS

En este apartado describiremos los pasos seguidos para la obtención de las preformas que posteriormente fueron carburadas.

Para elaborar las piezas se preparó una barbotina con parafina Siliplast y silicio Silgrain® de Elkem con una carga en sólidos del 82% en peso, a la que se añadió un 0.75% del sistema dispersante (33% SP3000 + 66% ODA). El mezclado se realizó por agitación mecánica a 85°C durante 24 horas.

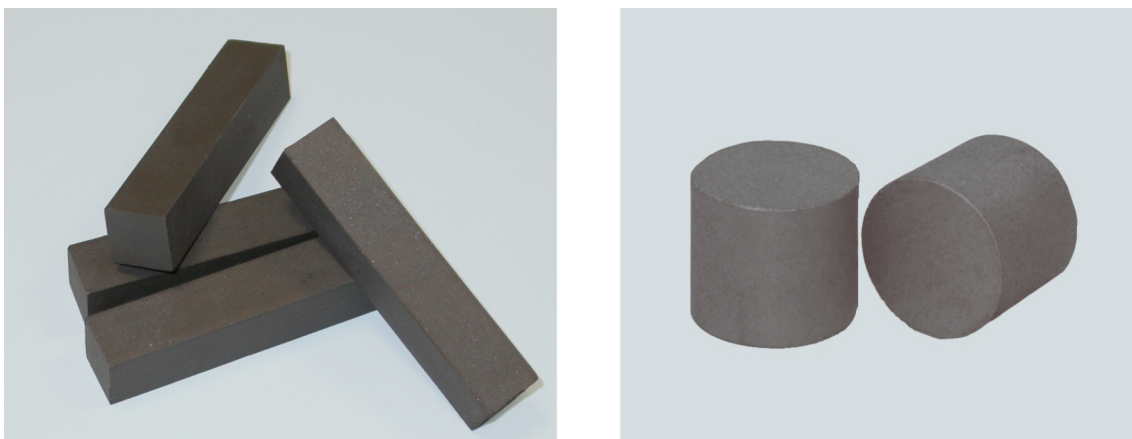
Con esta mezcla se han fabricado probetas de sección cuadrada, crisoles y boquillas de soplete.

### 4.2.1. Moldeo de las piezas

Las piezas se moldearon en una máquina Peltzman de inyección a baja presión modelo MIGL-33.

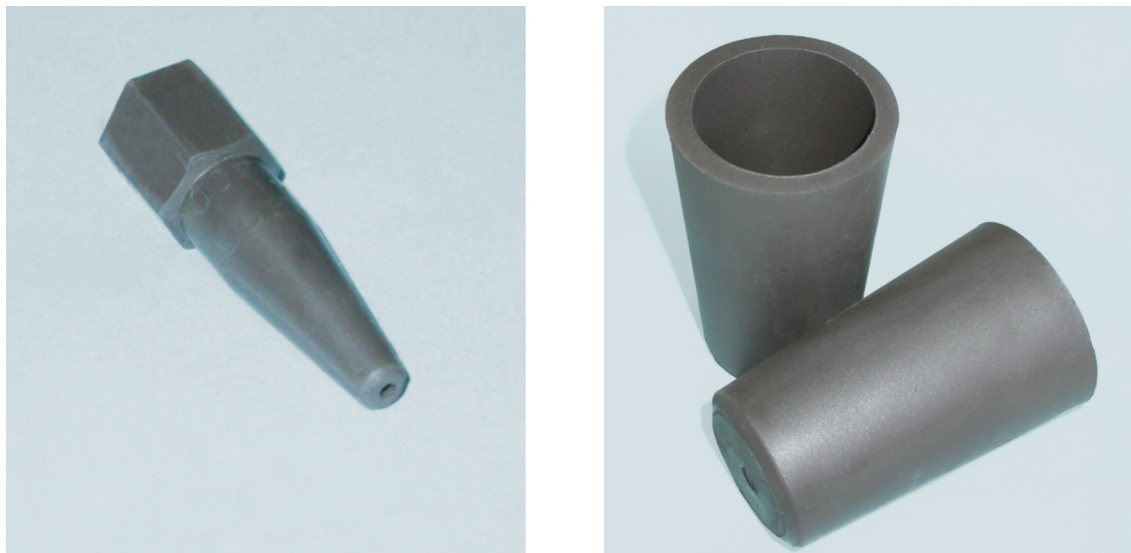
La barbotina preparada anteriormente se introdujo en el tanque de mezclado y se sometió a vacío para desairear la suspensión. La inyección se realizó a presiones entre 10 psi y 30 psi. Las temperaturas empleadas fueron de 85°C en el tanque y la tubería y de 80 °C en el soporte del molde. El tiempo de llenado oscila entre 2s para las piezas más pequeñas y 10s para los crisoles.

Mediante este método de conformado se han fabricado probetas de 10mm x 10mm x 50mm y probetas cilíndricas de 10mm de diámetro y 10mm de altura.



**Figura 4.13.-** Barritas y cilindros de silicio moldeados por LPIM.

También se han moldeado boquillas de 36mm de largo con un orificio de 1.35mm de diámetro y crisoles troncocónicos de 40 mm de diámetro en la base, 50 mm en la parte superior, una altura de 80 mm y un espesor de pared de 5 mm.



**Figura 4.14.-** Boquilla y crisoles de silicio conformados por LPIM.

#### **4.2.2. Eliminación de orgánicos**

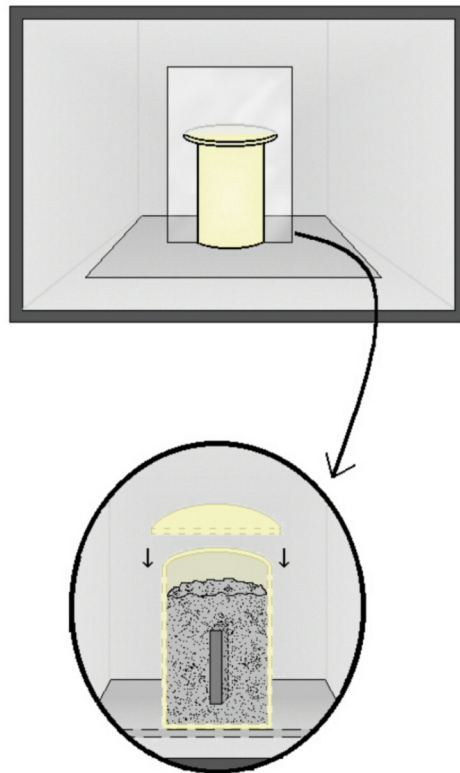
La eliminación de parafinas se realizó combinando la degradación térmica con la extracción capilar. Para ello se requiere el empleo de un material en polvo a modo de lecho que tenga estabilidad térmica y química frente al silicio, y que tenga la granulometría adecuada para ejercer la función capilar.

En el caso del silicio, además, teníamos el inconveniente añadido de que sufre oxidaciones a temperaturas relativamente bajas por lo que el tratamiento, en principio, podría requerir el empleo de un horno de atmósfera controlada. A lo largo de esta tesis se decidió emplear grafito en polvo por dos razones:

- Tiene estabilidad térmica y química en las condiciones de trabajo
- Evita la oxidación del silicio

La eliminación del aglomerante se realizó sumergiendo las piezas en un lecho de grafito dentro de un crisol de alúmina, que se mantuvo tapado durante el tratamiento térmico para evitar la combustión del grafito (Figura 4.15).

Con este protocolo de operación se puede utilizar un horno convencional y al mismo tiempo se cumplen todos los requisitos anteriores.



**Figura 4.15.-** Esquema del montaje empleado para la eliminación de orgánicos.

#### 4.2.2.1. Influencia de la granulometría del lecho de grafito

Para comprobar la influencia que tiene la granulometría del grafito del lecho se realizaron ensayos de eliminación de ligantes empleando polvo de grafito de distintas granulometrías.

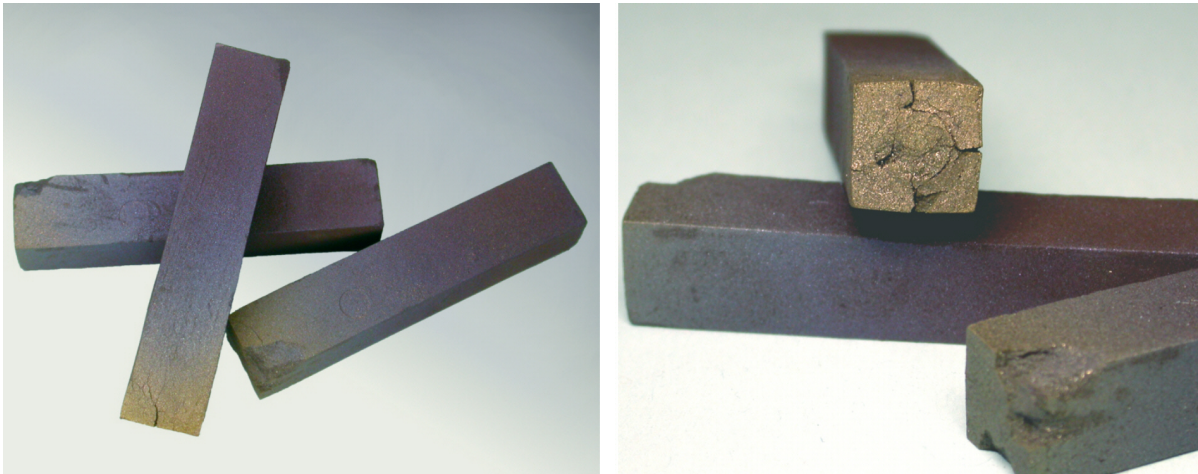
Para ello se tomó una muestra de grafito en polvo y se pasó por una columna de tamices reservando la fracción inferior a  $250\mu\text{m}$ . A otra muestra de la misma procedencia se le realizó la misma operación y se reservó la fracción inferior a  $125\mu\text{m}$ .

El ensayo se llevó a cabo con las probetas rectangulares y cilíndricas descritas en el apartado 4.2.1, introduciéndolas en el lecho de grafito dentro de un crisol tapado como se indica en el apartado anterior (figura 4.15). El ciclo térmico empleado fue el recomendado por el fabricante de la máquina de inyección (tabla 4.4).

<i>Temperatura (°C)</i>	100	300	400	500	600	800	900
<i>Rampa (°C/min)</i>	5	1	1	1.5	1	3.5	1.5
<i>Palier (min.)</i>	30	150	-	-	-	-	60

**Tabla 4.4.-** Tratamiento térmico empleado en el estudio de la influencia de la granulometría del lecho.

Una vez terminado el ciclo las piezas se retiraron del lecho y se estudiaron. En la figura 4.16 se puede ver el aspecto de las piezas después del tratamiento térmico. En ella se observa que el proceso de eliminación no se ha llevado a cabo de manera adecuada. Las piezas presentan grietas y el silicio aparece con reflejos tornasolados que van del morado al amarillo-verdoso. Como se explicará más adelante, estos reflejos son debidos a la oxidación superficial del silicio.



**Figura 4.16.-** Probetas después de un ensayo de eliminación de aglomerantes con grafito de tamaño inferior a  $250\ \mu\text{m}$ .

Se realizó otro ensayo en las mismas condiciones pero empleando, en esta ocasión, la fracción de grafito inferior a  $125\ \mu\text{m}$ . En la figura 4.17 podemos ver que en este caso las piezas aparecen sin grietas y el silicio conserva su color original.



**Figura 4.17.-** Aspecto de las probetas después de un ensayo de eliminación de aglomerantes con grafito de tamaño  $<125\ \mu\text{m}$ .

#### 4.2.2.2. Estudio de los tratamientos térmicos para la eliminación de aglomerantes

En este apartado describiremos el proceso que se ha seguido para determinar el tratamiento térmico más idóneo para la eliminación de los orgánicos.

Para establecer el ciclo más apropiado se ha tenido en cuenta el hecho de que no se produzcan deformaciones y/o gradientes de densidad ni en el exterior ni en el interior de las piezas. Se pretende además, con este estudio, ajustar el tiempo de los ciclos, utilizando el más corto posible para reducir los costes del proceso.

En primer lugar, para determinar la temperatura de eliminación de los distintos orgánicos se realizó un análisis térmico (ATD/TG) de la mezcla que compone el sistema aglomerante. El ensayo se efectuó sobre una mezcla de parafina, ODA y SP3000 cubierta con grafito en polvo, en atmósfera de nitrógeno para intentar simular las condiciones de nuestro proceso.

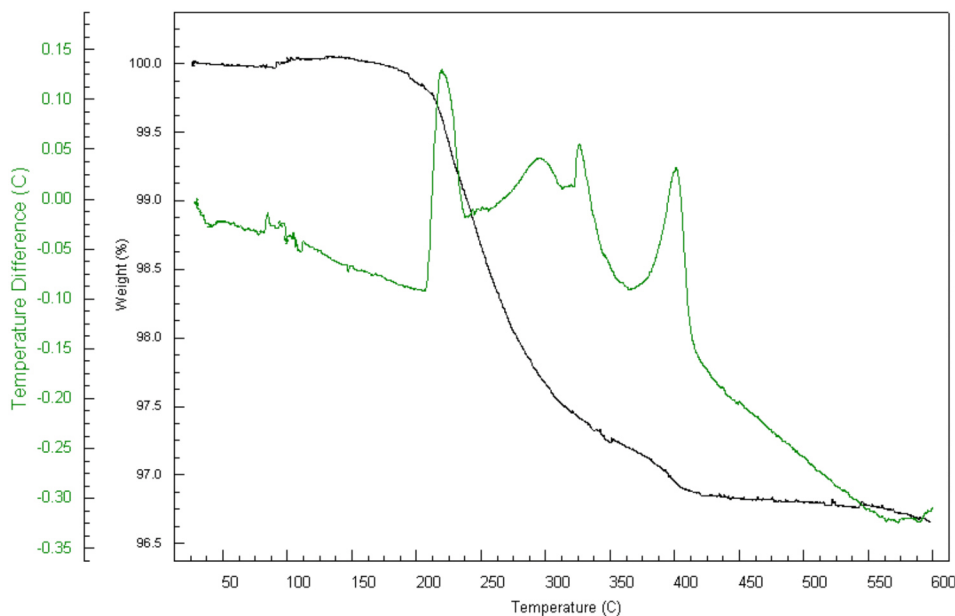


Figura 4.18.- Termograma de la mezcla de aglomerantes que componen las piezas.

En la gráfica de la figura 4.18 podemos ver que la pérdida de peso se produce principalmente entre 200°C y 400°C, y que a 600°C todavía queda un 44.63% de residuo. También se aprecian picos exotérmicos a 217°C, 292°C, 323°C y 397°C que corresponden a la combustión de los aglomerantes por el oxígeno residual que contiene el gas empleado.

Se moldearon diferentes piezas por LPIM con un contenido en silicio del 81% en peso para ensayar distintos ciclos de eliminación de aglomerantes y se observaron los efectos que provocaban sobre las piezas. En la tabla 4.5 se describen las condiciones de los primeros tratamientos térmicos estudiados.

<i>Ciclo</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Velocidad de calentamiento (°C/min)</i>	<i>Palier (min)</i>	<i>Aglomerante eliminado</i>
<i>A</i>	100	5	120	37.6%
	<b>215</b>	2	180	
<i>B</i>	100	5	120	66.5%
	215	2	180	
	<b>250</b>	2	180	
<i>C</i>	100	5	120	91.7%
	215	2	180	
	250	2	90	
	<b>350</b>	2	90	

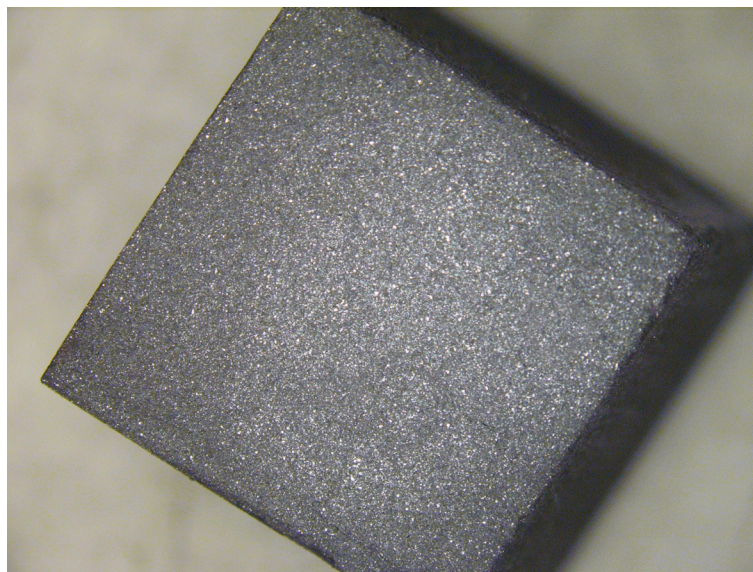
**Tabla 4.5.-** Tratamientos térmicos estudiados en la eliminación de orgánicos.

Hasta 250°C se empleó el ciclo A y se eliminó únicamente el 34.2% del aglomerante, lo cual indicaba que todavía quedaba bastante por eliminar. Se realizó entonces un tratamiento térmico a mayor temperatura, hasta 250°C, utilizando el ciclo B. Con este ciclo se consiguió eliminar el 66.5% del aglomerante. Sin embargo las piezas empezaron a mostrar una capa exterior más compacta similar al efecto “piel dura” referenciado en la bibliografía<sup>114,115</sup>.

Se realizó otro tratamiento térmico hasta 350°C empleando el ciclo C y se comprobó que el aglomerante eliminado llegaba ya al 91.7%. Sin embargo la superficie de las piezas tenía una dureza demasiado elevada para no tener prácticamente ningún aglomerante. Se observó que al romper las piezas el interior no mostraba esa consistencia. En ese momento se sospechó que podría haberse producido un gradiente de densidad en las piezas a medida que se iba eliminando el aglomerante, generando una “piel dura” en el exterior y una menor compacidad en el interior.

Observando la superficie de fractura de una de esas piezas (figura 4.19) pudimos ver que tenía más brillo en la zona central y que éste se iba apagando hacia el exterior, lo cual fue

interpretado como otro indicio más de que la composición no era homogénea en toda la pieza.



**Figura 4.19.-** Fotografía de la superficie de fractura de una pieza después de un tratamiento térmico a 350°C.

Para comprobar si esto era debido al tratamiento térmico se realizaron dos ciclos a baja temperatura (tabla 4.6) basándonos en los trabajos realizados por Zorzi<sup>114,115</sup> en los que también se menciona la formación de una capa de características similares.

<i>Ciclo</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Rampa (°C/min)</i>	<i>Palier (horas)</i>	<i>Aglomerante eliminado</i>
<i>D</i>	<b>150</b>	5	10	34.2%
<i>E</i>	<b>190</b>	5	40	74.69%

**Tabla 4.6.-** Tratamientos térmicos D y E, para la eliminación a baja temperatura de los aglomerantes y pérdidas de peso asociadas.

Con el tratamiento D hasta 150°C no se produjo ningún cambio en la superficie de las muestras pero sólo pudimos eliminar el 34% del aglomerante. Empleando un tratamiento hasta 190°C (ciclo E) eliminamos casi el 75% y observamos que volvía a aparecer una superficie dura.

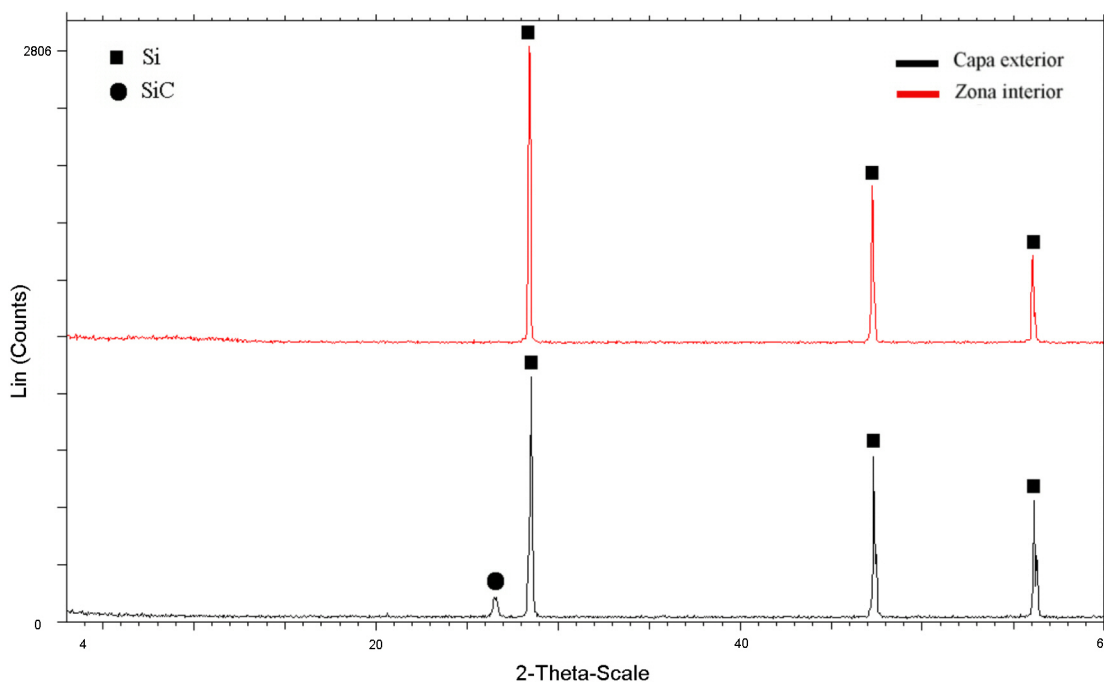
Realizamos entonces un análisis de difracción de rayos X de la superficie y del interior de las piezas en las que aparecía esta capa. Para poder analizar la superficie de las muestras se

moldearon discos de 50mm de diámetro por 5mm de espesor y se sometieron al mismo tratamiento (figura 4.20). Los discos se colocaron directamente en el soporte del goniómetro de DRX para analizar su superficie.



**Figura 4.20.-** Disco de silicio tras un tratamiento a 350°C.

Los difractogramas mostraron que en el interior de las piezas sólo había silicio, sin embargo en la superficie presentaban silicio y carbono proveniente de la combustión de los orgánicos (figura 4.21).



**Figura 4.21.-** Difractograma del interior y la superficie de una pieza después de un tratamiento a 350°C.

Se decidió entonces someter las piezas a un tratamiento térmico hasta 1000°C (tabla 4.7) para comprobar si se podía eliminar el carbono. La pérdida de peso de las muestras mostraba que se había eliminado el 99.1% de los orgánicos. Su superficie tenía un aspecto normal y no presentaba una capa dura. Los análisis de difracción revelaron que las piezas sólo presentaban pequeñas trazas de carbono en la superficie.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Rampa (°C/min)</i>	<i>Palier (min)</i>	<i>Aglomerante eliminado</i>
100	5	0	
215	2	120	
250	2	90	99.1%
350	2	90	
1000	2	0	
25	5	-	

**Tabla 4.7.-** Tratamiento térmico empleado para la eliminación total de los aglomerantes y pérdida de peso correspondiente.

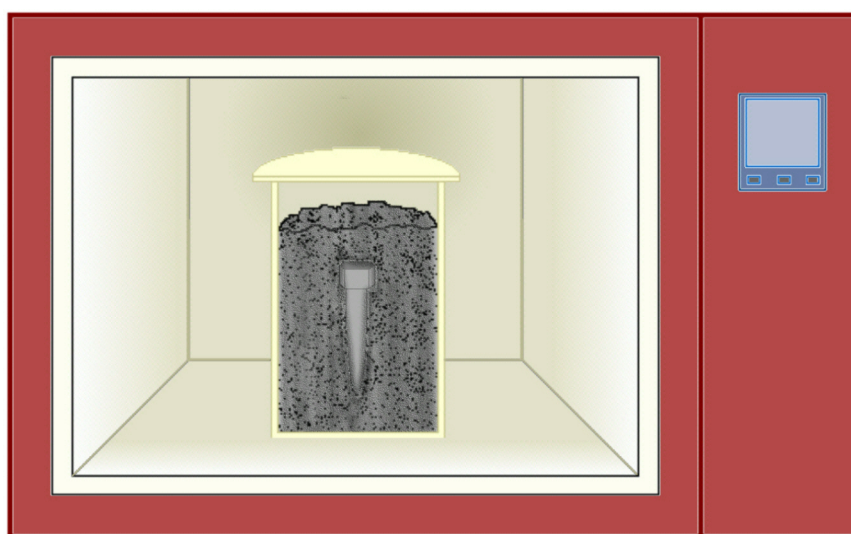
### 4.3. PROCEDIMIENTO DE CARBURACIÓN MEDIANTE INMERSIÓN DE PREFORMAS DE SILICIO EN LECHOS DE MATERIALES CARBONOSOS

#### 4.3.1. Esquema del procedimiento

El proceso de carburación desarrollado en esta tesis comprende fundamentalmente tres pasos:

- Conformación de las piezas.
- Secado o eliminación de ligantes, en caso necesario, dependiendo del método de conformado empleado.
- Inmersión de las piezas en un lecho de un material carbonoso dentro de un crisol tapado de la misma manera que se describe en el apartado de eliminación de aglomerantes. El tratamiento térmico se lleva a cabo en un horno convencional a temperaturas inferiores a 1450°C.

Como hemos visto en apartados anteriores, en este trabajo se ha empleado el moldeo por inyección a base de ceras para conformar las piezas, de modo que ha sido necesario sumergir las piezas en grafito para la eliminación térmica de los aglomerantes. El método de carburación propuesto en esta tesis se basa, asimismo, en el tratamiento térmico de preformas de silicio sumergidas en materiales carbonosos. Por tanto, el tratamiento de carburación y el de eliminación de ligantes, en este caso, se realiza empleando un único ciclo, simplemente continuando el tratamiento térmico a mayor temperatura.



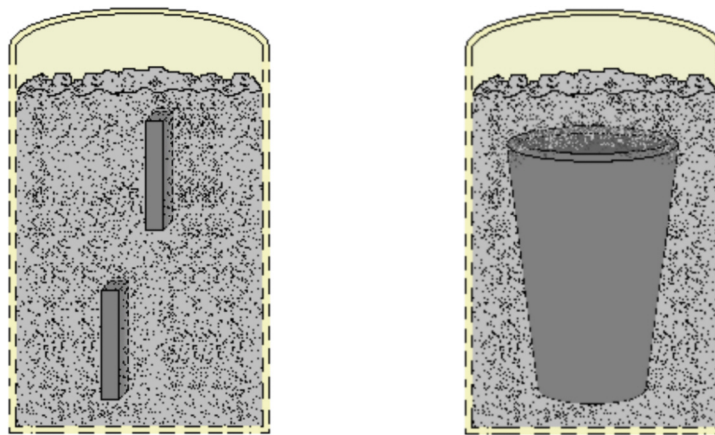
**Figura 4.22.-** Esquema del montaje utilizado para la carburación de una boquilla.

### 4.3.2. Ensayos realizados

En este apartado describiremos los ensayos realizados para estudiar el procedimiento de carburación, incluyendo factores que afectan al proceso y a las propiedades finales de las piezas.

#### 4.3.2.1. Influencia de la profundidad a la que la preforma es enterrada

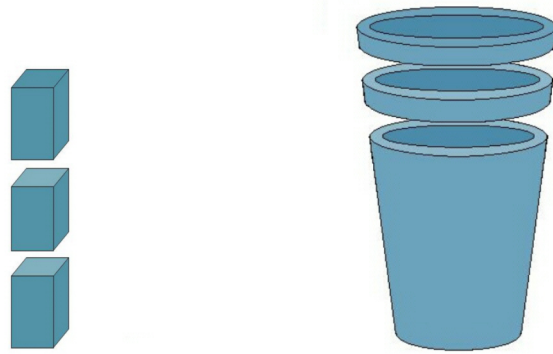
En un principio se sospechó que la atmósfera dentro del lecho de grafito podría no ser homogénea; por ejemplo: la parte más cercana a la superficie podría ser más rica en oxígeno que la más profunda, lo que podría provocar diferentes comportamientos durante la carburación. Para determinar si la profundidad a la que se encuentran enterradas las piezas dentro del lecho de grafito influía en el proceso de carburación, se sumergieron las piezas a distintas profundidades tal como se indica en la figura 4.23. Se realizó un tratamiento térmico hasta 1350°C y se mantuvo la temperatura durante 5 horas.



**Figura 4.23.-** Disposición de unas probetas y un crisol para su carburación.

Al terminar el ciclo térmico algunas de las piezas se molieron en su totalidad para su análisis por difracción de rayos X, mientras que a otras se les realizaron cortes de distintas secciones que fueron analizados por separado para cotejar los resultados.

En la figura 4.24 se muestra el tipo de cortes efectuados en las muestras.



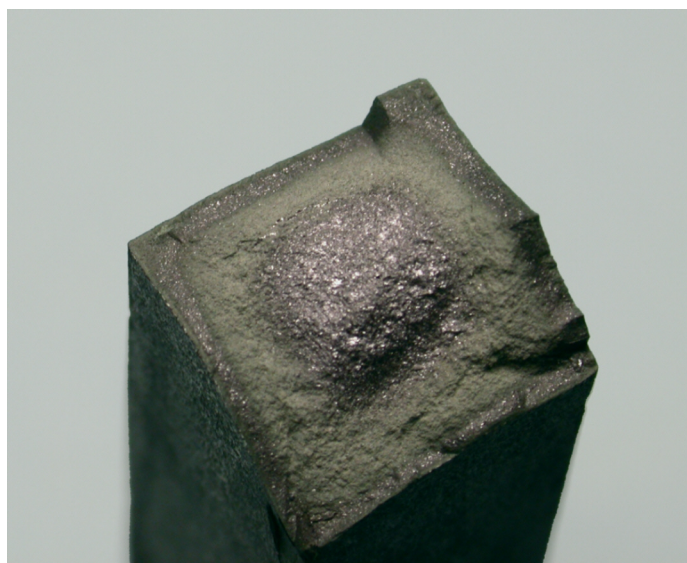
**Figura 4.24.-** Esquema de los cortes realizados en las piezas.

#### 4.3.2.2. Influencia de la carga en sólidos en las preformas

De acuerdo a los resultados de CCVP se preparó una barbotina con un contenido en sólidos del 81% en peso. Se procesaron por LPIM para obtener probetas rectangulares y se sometieron a diferentes tratamientos térmicos para su carburación.

Se preparó también otra barbotina con un contenido en sólidos del 78% en peso y se moldearon las probetas para procesarlas.

Como veremos más adelante en las piezas con un 81% de silicio sólo se produjo la carburación en algunas zonas, mientras que en otras comenzó a sinterizar el silicio. Como se puede ver en la figura 4.25 sólo se aprecia carburo de silicio en una parte de la pieza y se puede ver también que en la zona central el silicio se encuentra sinterizado.



**Figura 4.25.-** Superficie de fractura de una pieza parcialmente carburada a partir de una preforma con 81% de silicio.

En el caso de las piezas con 78% de silicio se consiguió la carburación completa. Se caracterizaron todas las piezas y los resultados se en el apartado 4.4.

Este resultado indica que, aunque la carga en sólidos óptima para el moldeo mediante LPIM es del 81% en peso, parece ser demasiado elevada de cara al proceso de carburación.

#### 4.3.2.3. Ensayos con distintas adiciones de grafito

Comenzamos a realizar diferentes pruebas añadiendo diferentes cantidades de grafito en polvo a las suspensiones de silicio de partida, para comprobar si estas adiciones ayudaban a mejorar de alguna manera el grado de reacción.

Se prepararon suspensiones sólo con silicio, con un 5% y con un 10% de grafito añadido. Se conformaron probetas rectangulares con cada una de las diferentes mezclas y se sometieron a un tratamiento térmico hasta 1350°C. En la tabla 4.8 se describen las características de este tratamiento térmico.

Algunas de las piezas a las que se había añadido grafito presentaban grietas. Se realizaron diferentes análisis para caracterizar las piezas. Los resultados se muestran en apartado 4.4.

<i>Temperatura ( °C )</i>	<i>Velocidad de calentamiento ( °C/min)</i>	<i>Tiempo de permanencia (horas)</i>
100	5	0
215	2	2
250	2	1.5
350	2	1.5
1000	2	0
1200	5	0
1350	2	12
1200	2	0
25	5	-

**Tabla 4.8.-** Tratamiento térmico de carburación empleado para evaluar la influencia de la adición de grafito.

#### 4.3.2.4. Variación de los ciclos térmicos

Se han realizado diferentes tratamientos térmicos, variando la temperatura, la velocidad de calentamiento, el número de rampas, y el tiempo de permanencia.

En un primer momento se realizaron ensayos preliminares encaminados a tener una idea de cómo variaba la composición de las piezas en función de la temperatura máxima y el tiempo de permanencia. En la tabla 4.9 se muestran los tratamientos térmicos empleados para este estudio. Estos ensayos se realizaron sobre probetas conformadas a partir de barbotinas con un 78% en peso de silicio y se emplearon las mismas velocidades de calentamiento en todos los casos. En la tabla 4.10 se describe a modo de ejemplo un ciclo hasta 1300°C. Las rampas que se muestran son a partir de la temperatura de eliminación del aglomerante (1000°C).

<i>Temperatura</i>	<i>1300°C</i>	<i>1350°C</i>	<i>1400°C</i>
<i>Palier</i>	2h 6h 8h	2h 6h 8h	2h 6h 8h

**Tabla 4.9.-** Temperatura y tiempo de permanencia de los ensayos realizados en probetas con 78% de silicio.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Velocidad de calentamiento (°C/min)</i>	<i>Tiempo de permanencia (horas)</i>
<i>1200</i>	5	-
<i>1300</i>	2	2

**Tabla 4.10.-** Ejemplo de uno de los ciclos de carburación empleados en probetas con 78% de silicio.

Todas las piezas resultantes de los ensayos se caracterizaron por difracción de rayos X, se calcularon sus incrementos de peso y sus densidades. Los resultados se muestran en el apartado 4.4.

Se ensayaron también distintos tratamientos para probetas con 5% de grafito añadido respecto al silicio (tabla 4.11). La carga en sólidos de las suspensiones con las que se elaboraron las preformas fue de un 81% en peso de una mezcla de 95% de silicio y 5% de grafito.

En la tabla 4.11 se muestran los tratamientos térmicos empleados para evaluar su influencia en la carburación de las preformas con grafito. Todos los ciclos tienen rampas comunes hasta

1200°C y en adelante se modifican. En algunos casos se han empleado dos paliers. La velocidad de calentamiento hasta el primer palier es de 2°C/min y en adelante a 1°C/min.

<i>Muestra</i>	<i>Tratamiento térmico</i>			
	<i>Primer palier</i>		<i>Segundo palier</i>	
<i>A</i>	1350°C	5 horas	-	-
<i>B</i>	1350°C	10 horas	-	-
<i>C*</i>	1365°C	10 horas	-	-
<i>D*</i>	1350°C	3 horas	1365°C	7 horas
<i>E</i>	1350°C	5 horas	1365°C	5 horas
<i>F</i>	1350°C	5 horas	1375°C	5 horas
<i>G*</i>	1350°C	5 horas	1380°C	5 horas

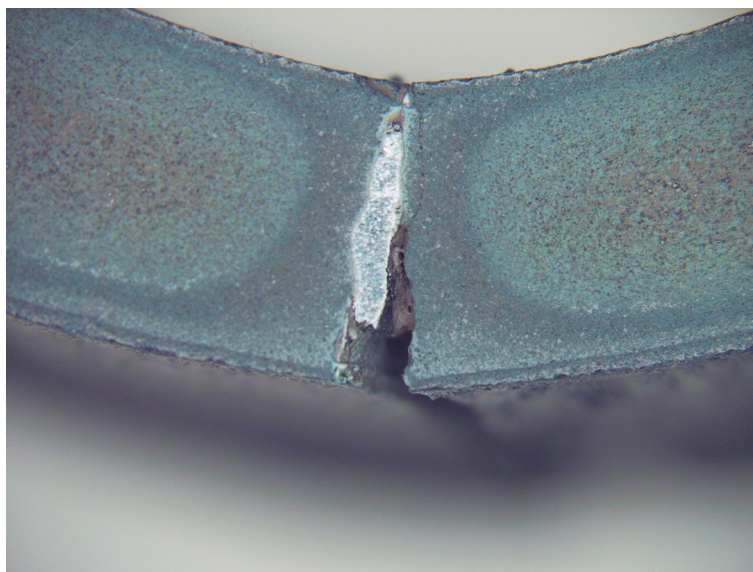
**Tabla 4.11.-** Tratamientos térmicos empleados en muestras con 5% de grafito. Las muestras señaladas con (\*) son piezas que presentaron grietas y/o zonas con silicio fundido después del tratamiento térmico.

En la tabla 4.12 se describe a modo de ejemplo un ciclo completo. Las rampas que se muestran son a partir de 1000 °C (temperatura a la que se completa la eliminación de aglomerantes).

<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Velocidad de calentamiento</i> (°C/min)	<i>Palier</i> (horas)
1200	5	0
1350	2	5
1375	1	5

**Tabla 4.12.-** Ejemplo de las rampas utilizadas en las muestras con grafito (ciclo utilizado para la muestra F).

En la figura 4.26 se puede ver el detalle de una grieta formada en un crisol elaborado a partir de una suspensión con 5% de grafito, procesado con el mismo tratamiento que la muestra C. Como se puede apreciar, en la grieta aparece una zona más brillante que corresponde a silicio fundido.



**Figura 4.26.-** Sección de un crisol procesado con el mismo tratamiento que la muestra C.

#### 4.3.2.5. Efecto del contenido en Fe

Para evaluar la influencia del contenido en hierro se prepararon diferentes suspensiones a partir de silicio lixiviado suministrado por Ferroatlántica S.A., a las que se añadieron cantidades variables de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en polvo hasta conseguir concentraciones de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  del 0.03%, 0.5% y 2% respecto al silicio.

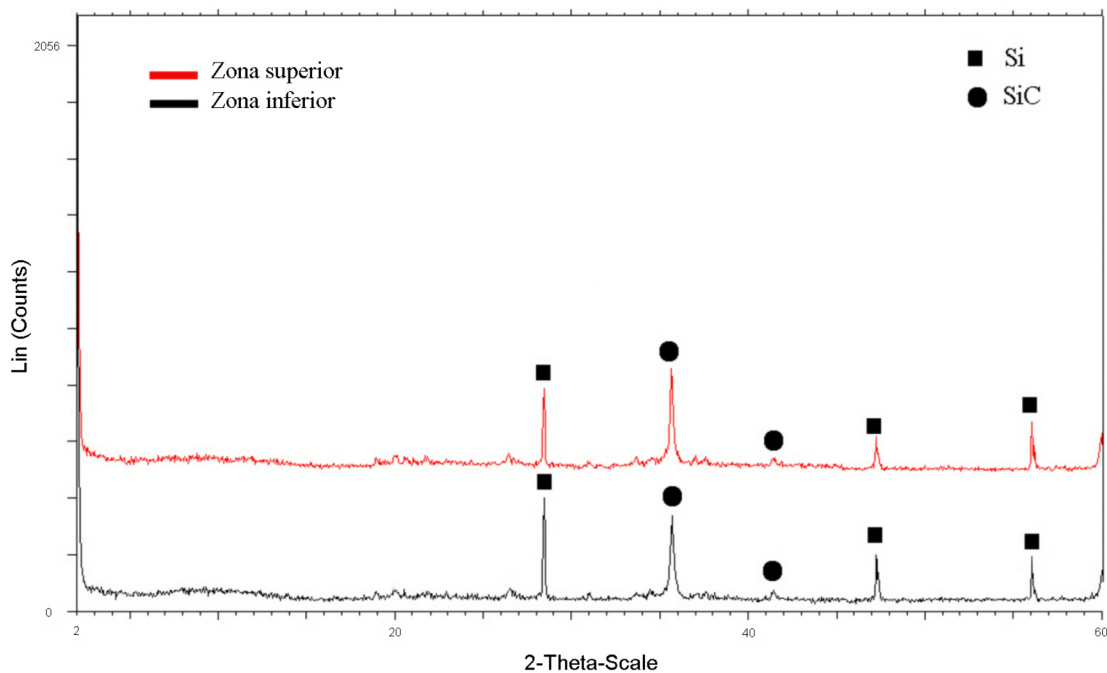
Con estas suspensiones se moldearon probetas rectangulares por LPIM y se procesaron a diferentes temperaturas. Posteriormente se calcularon sus incrementos de peso para comprobar el grado de carburación alcanzado. En contra de lo que sucede en muchos casos referenciados en la bibliografía, los resultados obtenidos no mostraron una mejora sistemática de la carburación al añadir  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , por lo que no insistimos en esta línea.

#### 4.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS

En este apartado se exponen los resultados de caracterización de las piezas carburadas correspondientes a los ensayos descritos en el apartado anterior.

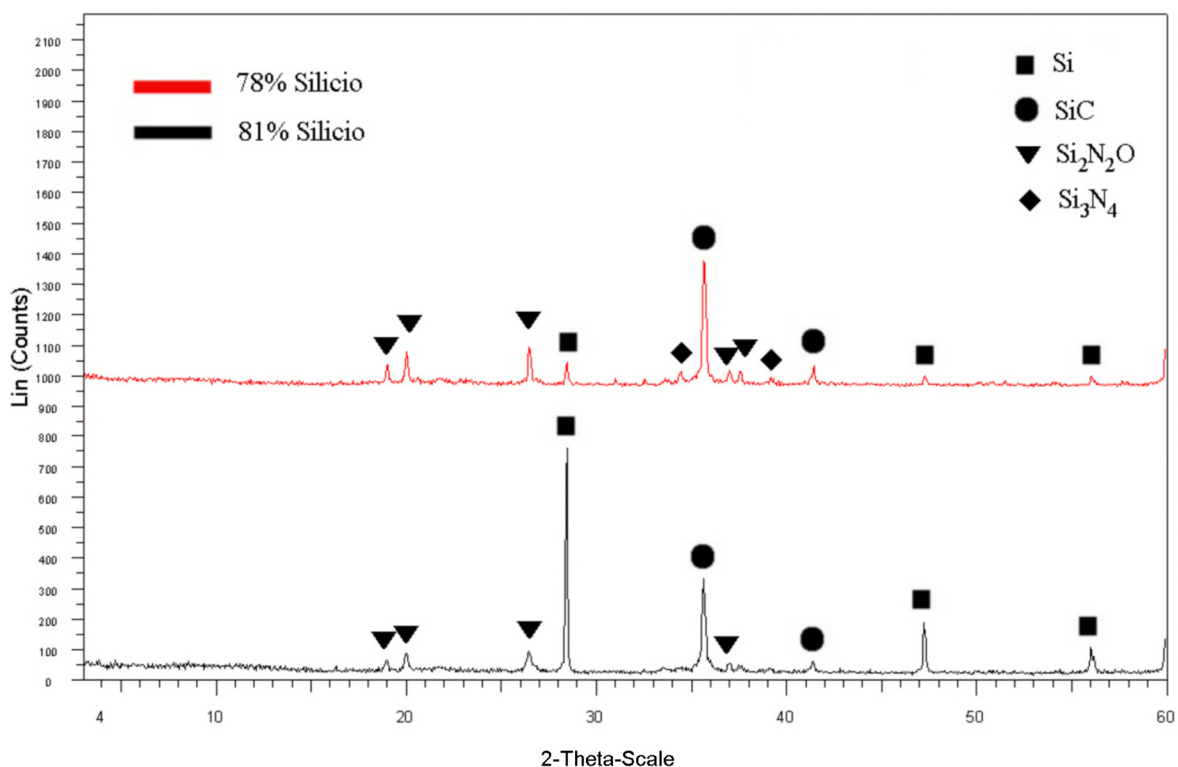
##### 4.4.1. Resultados de difracción de rayos X

A continuación se exponen los resultados de los ensayos de piezas enterradas a distintas profundidades (apartado 4.3.2.1). En la figura 4.27 están representados a modo de ejemplo los difractogramas de la parte superior de una probeta colocada en la parte más alta del lecho y de la zona inferior de una probeta situada en la parte más baja. Como se puede ver ambos difractogramas son prácticamente idénticos. Lo mismo ocurre con los diferentes cortes realizados en los crisoles, de lo que se deduce que la profundidad a la que se encuentren situadas las preformas dentro del lecho no influye en el proceso de carburación.



**Figura 4.27.-** Difractogramas de la parte superior e inferior de las probetas situadas en la parte más alta y la más profunda del lecho respectivamente.

En la siguiente figura están representados los resultados de difracción de rayos X de las probetas elaboradas a partir de suspensiones con un 81% de silicio y con un 78% de silicio. El tratamiento térmico empleado en ambos casos es el mismo.



**Figura 4.28.-** Difractogramas de las muestras con 81% de silicio y 78% de silicio.

Como se puede ver en la figura 4.28 en la probeta conformada con 81% de silicio todavía queda bastante silicio en su composición, tal como se observó en la figura 4.25, sin embargo la que tenía un 78% ha reaccionado casi por completo. Podemos ver también que esta muestra tiene en su composición, además SiC, oxinitruro de silicio ( $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ) y nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) que como iremos viendo es la composición habitual en las piezas carburadas.

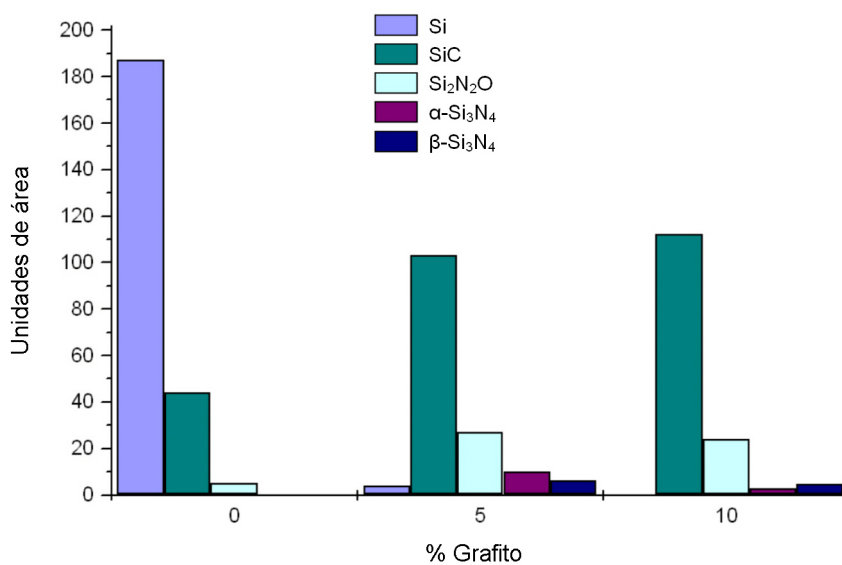
En la siguiente figura (fig. 4.29) se exponen los resultados de los DRX de las piezas procedentes de los ensayos realizados sobre preformas con distintos porcentajes de grafito en su composición inicial (apartado 4.3.2.3). En ella se representan las áreas de los picos de difracción de las distintas especies presentes en función de la cantidad de grafito que contenían las mezclas de partida.

Para la medida de las áreas se seleccionaron los picos más intensos de cada especie que no mostrasen interferencias significativas con otros. En consecuencia los picos sobre los que realizaron las medidas fueron los encontrados a las siguientes distancias:

- a 2.51 Å para el SiC que corresponde a un ángulo  $2\theta=35.6^\circ$
- a 4.43 Å para el  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  que corresponde a un ángulo  $2\theta=20^\circ$

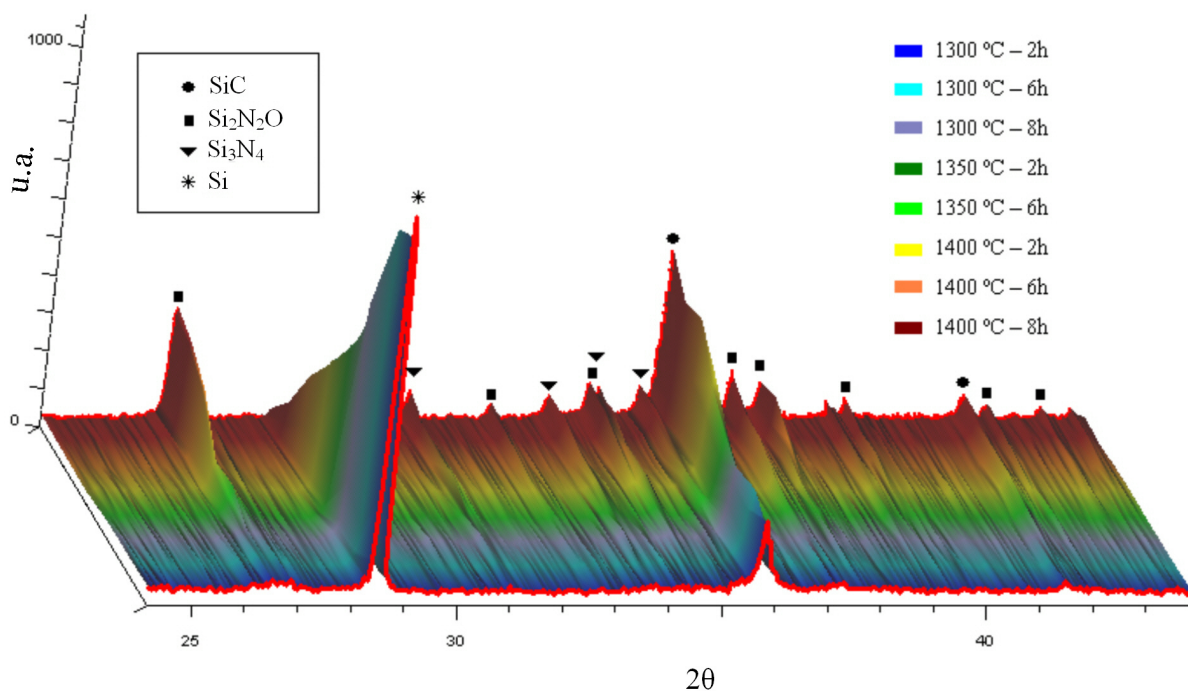
- a 3.14 Å para el Si que corresponde a un ángulo  $2\theta=28.4^\circ$
- a 2.88Å para el  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  que corresponde a un ángulo  $2\theta=31^\circ$
- a 3.29Å para el  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  que corresponde a un ángulo  $2\theta=27^\circ$

Como se puede ver en el gráfico, a medida que aumenta la cantidad de grafito añadido disminuye el área de difracción correspondiente al pico de Si, mientras que los de SiC y  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  aumentan. Podemos ver también que este aumento se hace más notable cuando comparamos la muestra que no tenía grafito con la que sólo tenía un 5% de grafito añadido.



**Figura 4.29.-** Área de los picos de difracción de las especies presentes frente a la cantidad de grafito añadido en la suspensión de partida.

A continuación se encuentra representada la serie de difractogramas correspondientes a los ensayos realizados sobre preformas con un contenido en silicio del 78% a temperaturas comprendidas entre 1300°C y 1400°C durante diferentes tiempos (figura 4.30). Podemos observar que la conversión es gradual: la intensidad del pico correspondiente al silicio va disminuyendo conforme aumenta la temperatura y el tiempo de permanencia y, en cambio, la del pico del SiC va aumentando progresivamente. También podemos ver que ocurre lo mismo con los picos correspondientes a  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{Si}_3\text{N}_4$ : su intensidad aumenta a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de permanencia.



**Figura 4.30.-** Representación tridimensional de los difractogramas de piezas sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

En la tabla 4.13 se exponen los resultados de los análisis DRX de las piezas obtenidas a partir de diferentes tratamientos térmicos realizados en muestras con un 5% de grafito añadido a su composición de partida (apartado 4.3.2.3).

Muestra	Tratamiento térmico		Si	SiC	Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	C
	Primer palier	Segundo palier					
A	1350°C 5 h	-	82	69	21	3	4
B	1350°C 10 h	-	17	92	23	6	0
C*	1365°C 10 h	-	0	94	30	1	0
D*	1350°C 3 h	1365°C 7 h	2	101	32	0	2
E	1350°C 5 h	1365°C 5 h	20	88	32	8	0
F	1350°C 5 h	1375°C 5 h	0	98	28	3	0
G*	1350°C 5 h	1380°C 5 h	4	97	25	4	0

**Tabla 4.13.-** Áreas de los picos de difracción de cada compuesto en muestras con 5% de grafito añadido después de los tratamientos térmicos. (\*) Muestras con grietas y/o silicio fundido.

Como se puede ver hay dos casos en los que se consumió todo el silicio (muestras C y F), y otros dos en los que sólo queda una cantidad mínima (muestras D y G); sin embargo, en los casos C, D y G las piezas mostraron grietas y/o silicio fundido. El caso de la muestra F es el único en el que la pieza sale completamente carburada y sin defectos visibles.

Podemos ver también que la composición de las piezas incluye cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ) y carbono (C) en algunos casos.

#### 4.4.2. Resultados de incremento de peso, densidad y porosidad

La densidad aparente se midió empleando un picnómetro de polvo. La medida de la densidad real se realizó mediante picnometría de helio sobre la muestra molida. La porosidad abierta se calculó empleando el método de Arquímedes.

En la siguiente tabla se muestran las medidas de incremento de peso, densidad real, densidad aparente y porosidad de las muestras elaboradas con diferentes porcentajes de grafito después de un tratamiento térmico a  $1350^\circ\text{C}$ .

<i>Grafito añadido</i>	$\Delta P$ (%)	$\rho_{real}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\rho_{ap.}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	<i>Porosidad</i> (% vol)
0%	16	2.65	1.8	21.4
5%	44	3.02	2.1	22.3
10%	43	2.96	2.0	25.6

**Tabla 4.14.-** Resultados de incremento peso, densidad y porosidad de muestras con diferentes adiciones de C.

Como se puede ver, las muestras preparadas con grafito presentan un mayor incremento de peso y unas densidades más elevadas. La porosidad expresada en % en volumen se refiere a la porosidad abierta. A simple vista, parece que la cantidad de grafito presente en las preformas influye en la porosidad final de las piezas; sin embargo, estos resultados pertenecen a piezas que, en algunos casos, no han reaccionado por completo.

A continuación (tabla 4.15), se muestran las densidades y porosidades medias de piezas que han reaccionado por completo a partir de preformas con diferentes adiciones de grafito. Como se puede ver la porosidad de las piezas finales es mayor cuanto mayor es la cantidad

de grafito añadido inicialmente a las mezclas de partida. Las densidades medias, sin embargo, son similares, al igual que ocurre con el incremento de peso.

<i>Grafito añadido</i>	$\Delta P$ (%)	$\rho_{real}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{ap.}$ (g/cm <sup>3</sup> )	<i>Porosidad</i> (% vol)
0%				17
5%	46	2.96	2.2	21
10%				25

**Tabla 4.15.-** Valores medios de piezas carburadas con diferentes proporciones de grafito.

En la tabla 4.16 se muestran las medidas de incremento de peso, densidad real y aparente y porosidad de las muestras elaboradas con 5% de grafito en su composición inicial sometidas a diferentes tratamientos térmicos. En ella podemos ver que las muestras procesadas a 1350°C presentan un menor incremento de peso que el resto de los casos. La muestra que experimenta un mayor incremento de peso sin presentar grietas ni silicio fundido es la muestra G. Podemos ver también que los casos en los que se registra un mayor incremento de peso tienen también una densidad real mayor. La densidad aparente, en cambio, no guarda relación ni con el incremento de peso ni con la densidad real. Lo mismo ocurre con la porosidad, que parece no estar relacionada con ninguna de las medidas anteriores.

<i>Muestra</i>	<i>Tratamiento térmico</i>		$\Delta P$ (%)	$\rho_{real}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{ap.}$ (g/cm <sup>3</sup> )	<i>Porosidad</i> (% vol)
	Primer palier	Segundo palier				
<i>A</i>	1350°C 5 h	-	36.73	2.79	1.913	18.8
<i>B</i>	1350°C 10 h	-	44.24	2.86	2.166	22.3
<i>C*</i>	1365°C 10 h	-	49.72	2.92	2.062	21.4
<i>D*</i>	1350°C 3 h	1365°C 7 h	49.55	2.93	2.150	19.6
<i>E</i>	1350°C 5 h	1365°C 5 h	44.97	2.88	2.113	20.9
<i>F</i>	1350°C 5 h	1375°C 5 h	46.91	2.92	2.182	19.6
<i>G*</i>	1350°C 5 h	1380°C 5 h	48.75	2.90	2.094	21.9

**Tabla 4.16.-** Resultados de incremento de peso, densidades y absorción de agua, para muestras con 5% de grafito añadido, después de los tratamientos térmicos.

#### 4.4.3 Análisis químico. Distribución de fases. Microestructura.

Para estudiar la distribución de fases en las piezas se tomó una probeta rectangular y se cortó y pulió para observarla mediante microscopía electrónica de barrido. En la figura 4.31 se muestra una sección de esta pieza en la que se pueden ver diversas zonas concéntricas que presentan diferente aspecto.

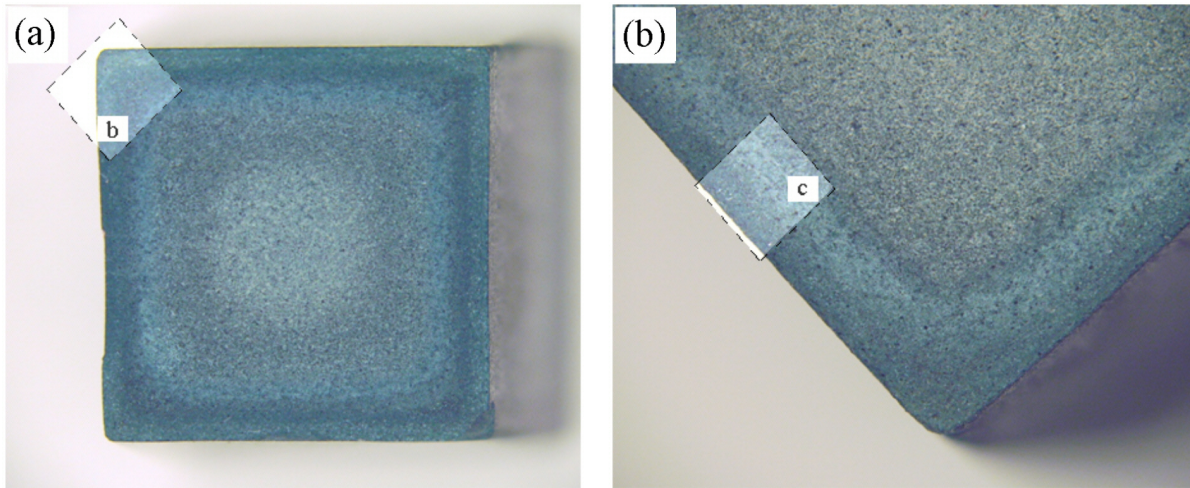


Figura 4.31.- (a) Sección de una probeta. (b) detalle de una esquina de la misma muestra

Se realizó un análisis químico elemental mediante microsonda EDS de tres zonas distintas de la probeta, cada una de ellas a una distancia diferente del borde. Estas zonas se indican en la figura 4.32 (a). El espectro resultante se puede ver en la figura 4.32 (b).

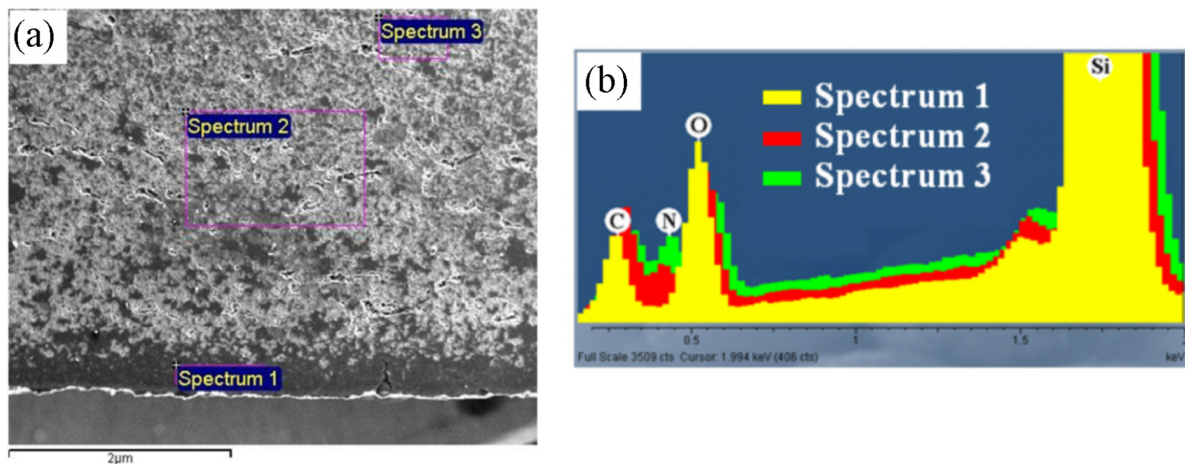


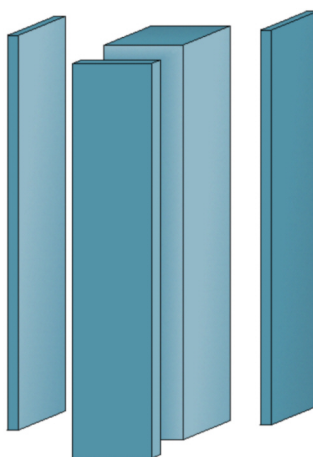
Figura 4.32.- (a) micrografía SEM de la zona traslúcida marcada en la figura 4.31.b (b) Análisis EDS de las tres zonas marcadas en (a).

Los porcentajes de los elementos presentes en función de cada zona se muestran en la tabla 4.17. En ella podemos ver que la zona más externa no tiene nitrógeno, y que la cantidad de carbono y oxígeno disminuye al aproximarnos al interior de la pieza. El porcentaje de silicio, por el contrario, permanece prácticamente constante en todas las zonas.

	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>Si</i>
<i>Spectrum 1</i>	26.50	0.00	19.07	54.43
<i>Spectrum 2</i>	29.16	0.00	13.74	57.10
<i>Spectrum 3</i>	18.11	17.15	11.20	53.54

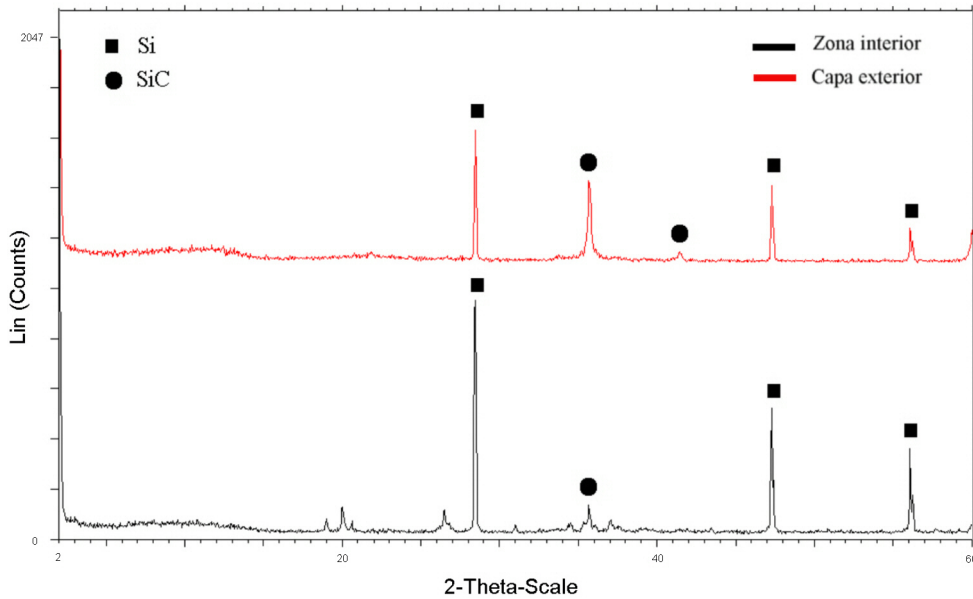
**Tabla 4.17.-** Porcentajes de cada elemento en las distintas zonas analizadas.

También se realizaron cortes de las capas más externas de las probetas (figura 4.33) para realizar un análisis mineralógico. En la figura 4.34 están representados, a modo comparativo, los difractogramas correspondientes a la zona interior y a la capa exterior de una probeta en las primeras fases del proceso de carburación; es decir, antes de que hubiese reaccionado todo el silicio.



**Figura 4.33.-** Esquema de los cortes realizados en las probetas

Como se puede ver en la figura 4.34, la capa exterior de la pieza examinada está formada por silicio y carburo de silicio; sin embargo, la zona interior contiene, además,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .



**Figura 4.34.-** Difractogramas de la capa exterior y la zona interior de una probeta parcialmente carburada.

Para intentar determinar el porcentaje de las fases presentes en las piezas se realizó el siguiente ensayo:

Se molieron probetas completamente carburadas a partir de preformas con diferentes adiciones de grafito. Después de homogeneizar las muestras en polvo se midieron mediante DRX y se prensaron para obtener unas pastillas sobre las que realizó un análisis químico mediante microsonda EDS (tabla 4.18).

	0%G	5%G	10%G
C (% peso)	11,24 ± 1.97	18,85 ± 2.40	26,17 ± 1.86
N (% peso)	26,75 ± 2.7	17,46 ± 2.93	11,16 ± 2.79
O (% peso)	19,88 ± 1.29	17,03 ± 1.39	26,04 ± 1.31
Si (% peso)	42,13 ± 1.61	46,67 ± 2.20	36,63 ± 1.47

**Tabla 4.18.-** Análisis químico de las muestras molidas.

A continuación se sometieron a una lixiviación con HF para eliminar la fase vítrea. El residuo resultante se analizó mediante DRX y microsonda EDS, del mismo modo que las muestras previas. En la tabla 4.19 se muestran los resultados del análisis químico, y en la tabla 4.20 podemos ver las áreas de difracción de cada especie antes y después de la lixiviación, y su pérdida de peso.

	0%	5%	10%
<i>C</i> (% peso)	24,75 ± 3.21	31,99 ± 3.23	47,37 ± 4.15
<i>N</i> (% peso)	15,97 ± 3.63	11,35 ± 4.03	2,50 ± 6.05
<i>O</i> (% peso)	-	-	-
<i>Si</i> (% peso)	59,28 ± 3.48	56,66 ± 3.52	52,98 ± 4.40

**Tabla 4.19.-** Análisis químico de las muestras molidas después de la lixiviación con HF.

Como se puede ver en la tabla 4.19, después de la lixiviación las muestras no contienen oxígeno en su composición, lo que indica que se ha eliminado la fase vítrea.

	<i>Pérdida de peso (%)</i>	<i>SiC</i> (u.a.)		<i>Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O</i> (u.a.)		<i>α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></i> (u.a.)		<i>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></i> (u.a.)	
		Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después
0%	45.1	101	173	35.0	0	7.4	10.7	17.2	27.0
5%	40.9	110	194	22.8	0	5.0	6.7	10.5	18.8
10%	41.5	129	198	18.5	0	3.3	5.8	4.36	4.3

**Tabla 4.20.-** Áreas de difracción antes y después de la lixiviación, y pérdidas de peso asociadas.

Si observamos la tabla 4.20 podemos ver que la lixiviación ha eliminado el  $Si_2N_2O$  por completo, y que la pérdida de peso es un poco mayor en el caso de las muestras sin ninguna adición de grafito.

#### 4.4.4. Resultados de resistencia mecánica

Se han realizado medidas de la resistencia a flexión en tres puntos con una máquina universal de ensayos Suzpecar MEM-103 / 5 tal como se describe en el apartado 3.2.11 de esta tesis. Las piezas ensayadas son probetas rectangulares de sección cuadrada de 10mm x 10mm x 50mm a las que se había añadido un 5% de grafito a su composición inicial.

Los valores de  $\sigma_f$  obtenidos oscilan entre 70 y 110 MPa.

Se realizaron también ensayos de resistencia a compresión sobre probetas cilíndricas de 10mm x 10mm completamente carburadas. Los resultados obtenidos oscilan entre 150 y 200 MPa.

#### **4.4.5. Ensayos de microdureza**

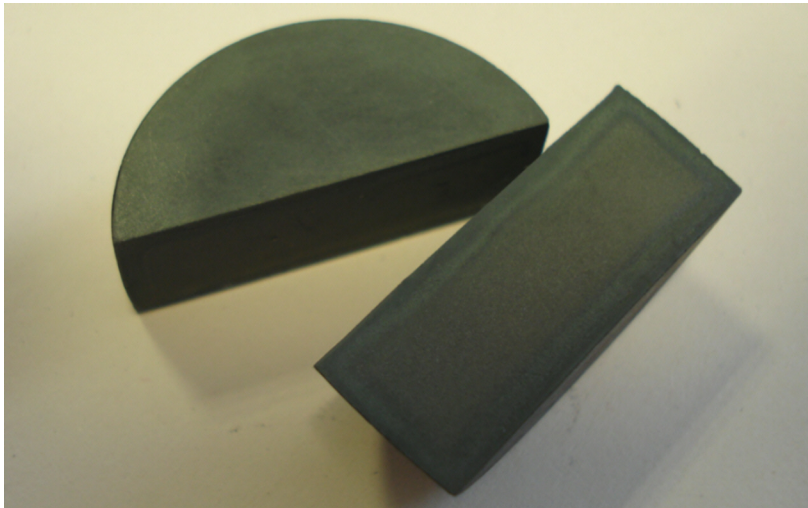
Se ha medido la microdureza Vickers sobre la superficie pulida de las piezas con ayuda de un microdurómetro. Se ha encontrado que ésta oscila entre 700 y 2500 HV en función de la zona de la pieza en donde se realice el ensayo. Obviamente los granos de SiC son los que dan una dureza mayor, mientras que la zona vítrea presenta una menor dureza.

#### **4.4.6. Ensayos de desgaste, y determinación del coeficiente de fricción (INCAR)**

Dadas las propiedades tribológicas propias del carburo de silicio se pensó en la posibilidad de que los materiales obtenidos mediante el método de carburación propuesto en esta tesis pudiesen ser útiles como elementos de frenado. Para evaluar la validez de estos materiales se realizaron ensayos de fricción sobre piezas con un 40% y un 100% de conversión del silicio de partida. Estos ensayos se realizaron en el Instituto Nacional del Carbón (INCAR), gracias a la colaboración de Rosa Menéndez y Ricardo Santamaría.

La preparación de las muestras se realizó del siguiente modo:

Se elaboraron dos suspensiones con diferentes adiciones de grafito, y a partir de ellas se conformaron discos con un diámetro aproximado de 31mm y una altura de 11mm.



**Figura 4.35.-** Imagen de un corte de uno de los discos ensayados.

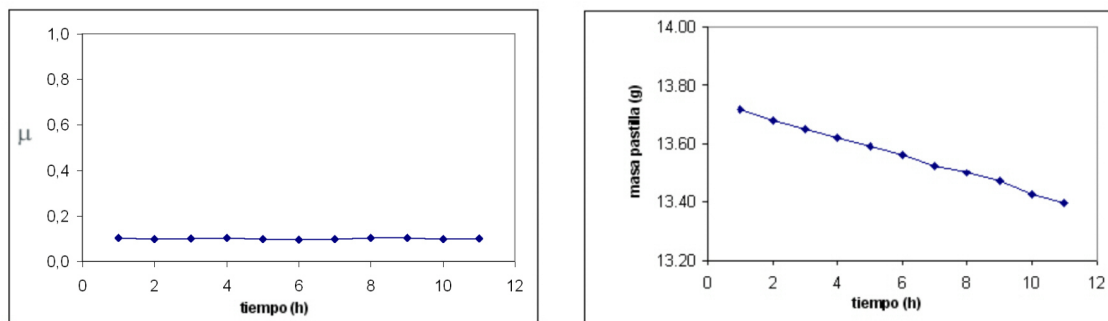
Todas las muestras fueron sometidas al mismo tratamiento térmico y se calcularon los incrementos de peso producidos para comprobar el grado de carburación alcanzado durante el tratamiento. Los resultados indicaron que las muestras sin grafito añadido presentaban un

40% de conversión aproximadamente, y las que tenían un 5% de C habían reaccionado por completo.

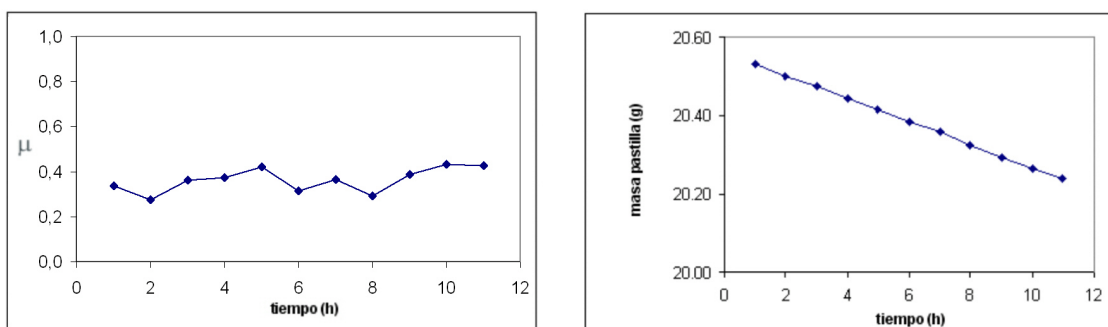
Las muestras se enviaron al INCAR en donde se realizaron los ensayos de fricción. Las medidas se tomaron a una velocidad de deslizamiento de 500rpm, con una carga de 243N para la muestra con 40% de conversión, y de 196N para la de 100% de conversión.

Se tomaron medidas del coeficiente de fricción y de la masa de las pastillas cada hora. Los resultados se muestran en la figura 4.36. Los coeficientes de fricción ( $\mu$ ) medios son 0.10 y 0.36 para muestras con un 40% y 100% de conversión respectivamente.

a) 40% Conversión



b) 100% Conversión

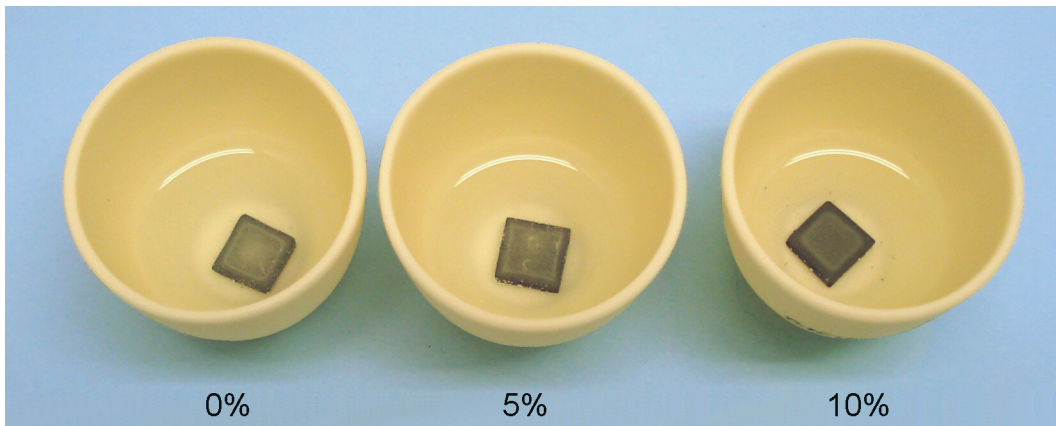


**Figura 4.36.-** Gráficos de desgaste y coeficiente de fricción ( $\mu$ ) para muestras con un 40% de conversión del silicio y con un 100% de conversión.

Dado que los ensayos se realizaron a diferentes cargas, podemos expresar el desgaste en función de la carga aplicada para tener resultados comparativos. Así el desgaste medio en muestras con un 40% de conversión es de  $9.39 \times 10^{-5} \text{ gh}^{-1}\text{N}^{-1}$ , y con un 100% conversión es de  $15.05 \times 10^{-5} \text{ gh}^{-1}\text{N}^{-1}$ . Esto indica que las muestras completamente carburadas se desgastan a una velocidad ligeramente mayor.

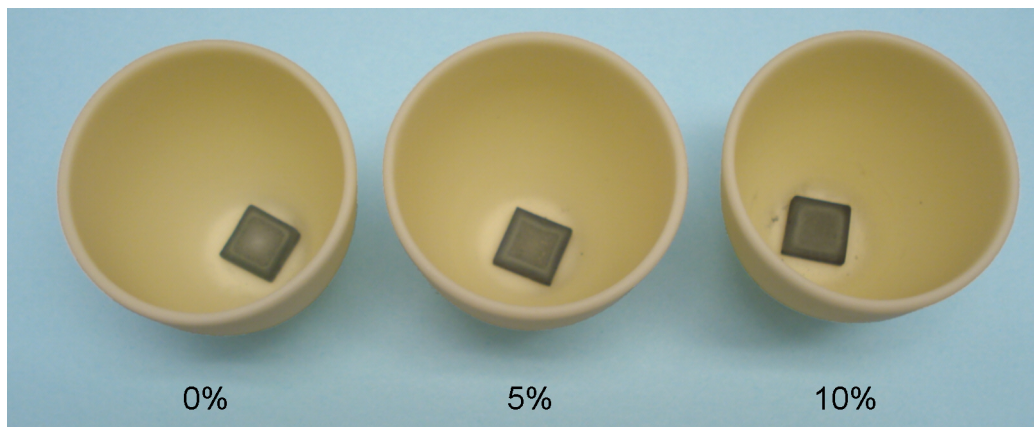
#### 4.4.7. Resultados de los ensayos de resistencia a los ataques ácidos

El estudio de la resistencia a los ataques ácidos de las piezas de SiC obtenidas mediante el método propuesto en esta tesis se ha realizado sobre secciones de probetas obtenidas a partir de preformas con diferentes contenidos en grafito. Para ello se sumergieron en una disolución de HF al 30% durante 100 horas.



**Figura 4.37.-** Secciones de probetas con 0%, 5% y 10% de C sumergidas en HF para evaluar su resistencia a los ataques ácidos.

A simple vista parece que las piezas no sufrieron ninguna modificación, ya que se encuentran enteras, sin embargo, se pueden romper con facilidad.



**Figura 4.38.-** Imagen de las muestras después de 100 horas en HF.

En la tabla 4.21 se muestran los resultados de las pérdidas de peso sufridas por las muestras durante el estudio.

---

	<i>Pérdida de peso</i>
<i>0% Grafito</i>	40%
<i>5% Grafito</i>	35%
<i>10% Grafito</i>	35%

**Tabla 4.21.-** Pérdidas de peso sufridas por muestras con diferentes porcentajes de grafito después de 100 horas.

Como se puede observar, las muestras preparadas con grafito presentan una menor pérdida de peso que las preparadas sin grafito, lo que sugiere que la adición de grafito aumenta la resistencia a los ataques ácidos.

#### 4.5. OTROS ENSAYOS

Para comprobar de qué modo tenía lugar el transporte de carbono en el interior de las piezas durante el proceso de carburación se dispuso el ensayo que se describe a continuación. Lo que se pretendía era verificar si la reacción de carburación tiene lugar en fase gas y no se debe a una difusión del carbono sólido del lecho, ni tampoco a los posibles residuos carbonosos dejados por los aglomerantes durante el proceso de eliminación. Se realizó un ensayo en un horno de atmósfera controlada con paredes de grafito eliminando todos los posibles aportes directos de carbono.

Se conformaron probetas rectangulares con silicio Silgrain® y se eliminaron los aglomerantes en un horno convencional de atmósfera oxidante, tal como se describe en apartados anteriores. Se comprobó mediante difracción de rayos X que no quedasen restos de carbono y se procedió al ensayo.

Se colocaron las preformas sobre una placa de alúmina para evitar cualquier contacto con carbono sólido como se muestra en la figura 4.39 y se realizaron dos ciclos de vacío para que la atmósfera del horno fuese lo más inerte posible. Lo que se pretendía era minimizar la cantidad de oxígeno y/o nitrógeno y observar sus efectos en la carburación de las piezas obtenidas. El ensayo se realizó en atmósfera estática de argón hasta 1365°C durante 5 horas.

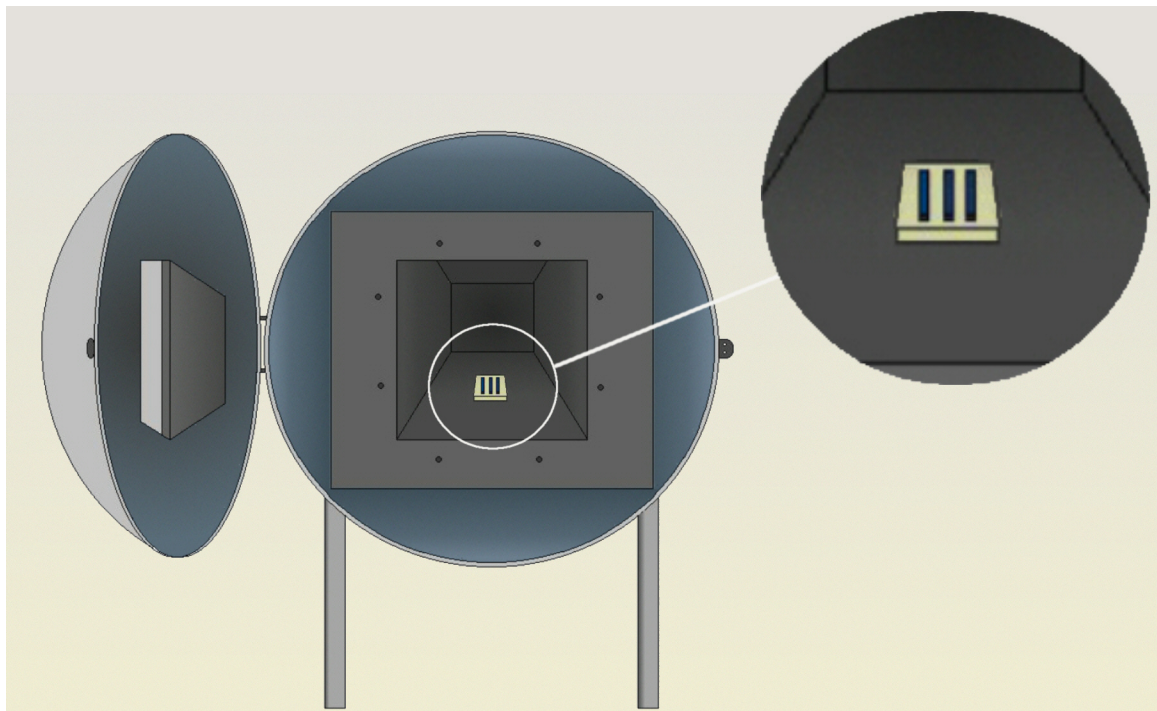
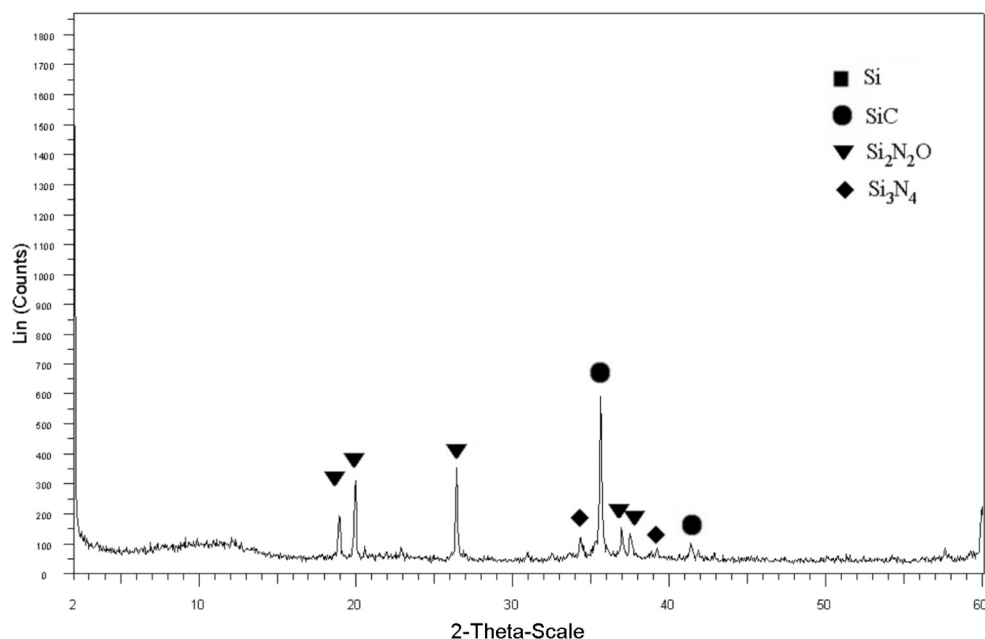


Figura 4.39.- Montaje empleado en el horno con paredes de grafito.

Las piezas obtenidas se molieron y se analizaron por DRX. En la figura 4.40 se muestra el difractograma de una de ellas.



**Figura 4.40.-** Difractograma de una de las probetas tratadas en horno con paredes de grafito.

Como se puede ver en la figura 4.40 las piezas resultantes de este ensayo no presentan silicio y muestran SiC, como se esperaba. Sin embargo, también se encuentra que tiene lugar la formación de Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O y Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, y que además también lo hace en cantidades similares a las que se forman en los ensayos en atmósfera oxidante. Esto resultaba bastante desconcertante dado que la presión parcial de N<sub>2</sub> que hay en el aire es de 0.79 atm y la que proporciona el Ar es de 10<sup>-6</sup> atm. La pregunta que surgió en ese momento consistía en averiguar cómo era posible la aparición de especies que contienen N, en un ambiente prácticamente libre de ese elemento.

Se realizaron entonces ensayos en un horno de tubo de alúmina para comprobar si también se producía la formación de compuestos nitrogenados. Para ello se conformaron probetas cilíndricas y se eliminaron los aglomerantes asegurándonos posteriormente de que no quedasen residuos carbonosos. Las preformas se colocaron en una bandeja de alúmina envueltas en polvo de grafito y se cubrieron con otra bandeja de alúmina tal como se indica en la figura 4.41. El ensayo se realizó empleando un flujo continuo de argón de 0.2 l/min. El ciclo térmico se llevó hasta 1375°C y se mantuvo durante 2 horas.

Se realizaron análisis de DRX de las piezas obtenidas y se compararon los resultados con los obtenidos de los ensayos en el horno con paredes de grafito.

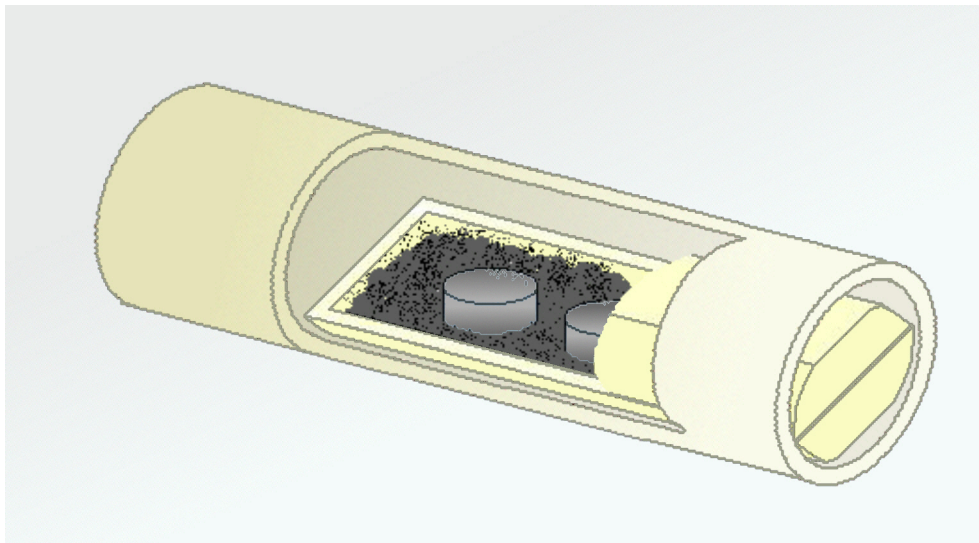


Figura 4.41.- Esquema del montaje empleado para el ensayo en horno de tubo de alúmina.

En la figura 4.42 se muestran los difractogramas respectivos de muestras tratadas en el horno de tubo de alúmina y en el horno con paredes de grafito que presentan un grado de carburación similar.

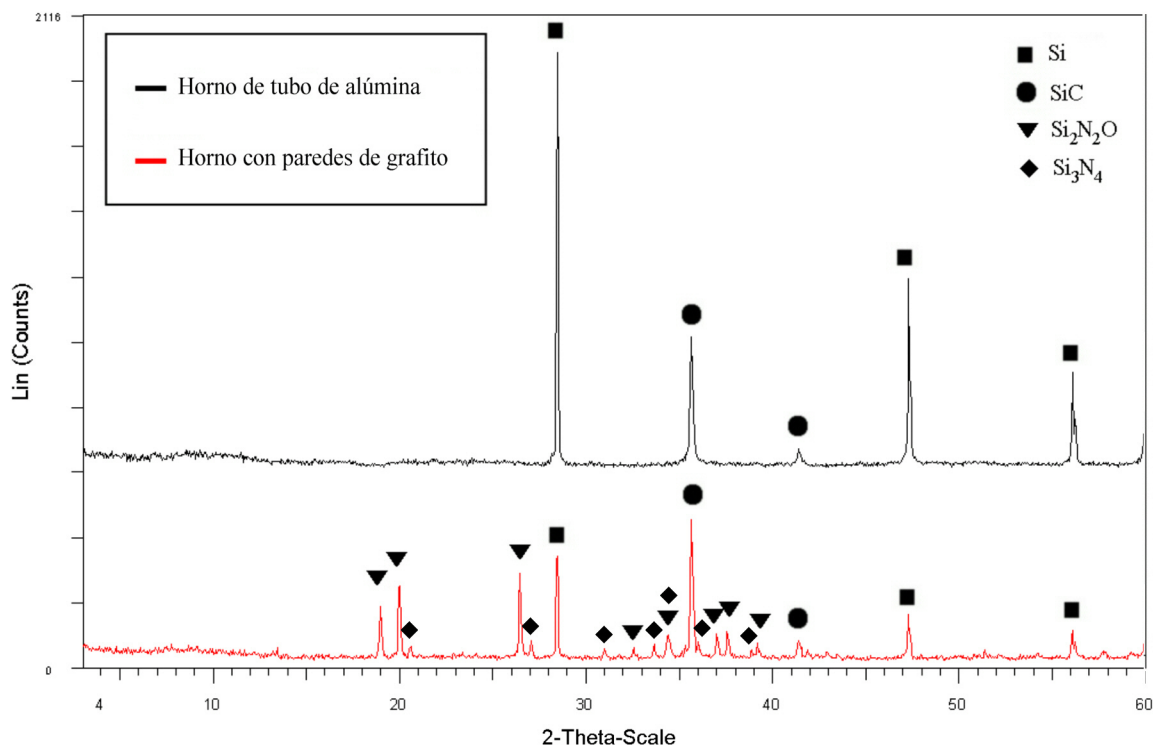


Figura 4.42.- Difractogramas respectivos de las muestras tratadas en el horno de tubo de alúmina y en el horno con paredes de grafito.

Como se puede ver en la figura 4.42 la cantidad de SiC presente en ambos difractogramas es la misma. Sin embargo, en el caso de la pieza tratada en el horno de tubo de alúmina queda silicio sin reaccionar. Por el contrario en la pieza tratada en horno con paredes de grafito aparece  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Todos los experimentos concuerdan con la hipótesis de que el  $\text{N}_2$ , probablemente, esté adsorbido a la superficie de las paredes del horno.



# 5. Discusión



En este capítulo discutiremos los resultados obtenidos durante la elaboración de esta tesis, tanto en lo que se refiere a los mecanismos de reacción implicados en el proceso de carburación desarrollado, como a las variables que afectan al mismo. Comenzaremos estudiando los factores que intervienen en la elaboración de las preformas, partiendo del comportamiento de las barbotinas hasta la eliminación de aglomerantes. A continuación, describiremos las reacciones responsables del proceso de carburación en sí mismo y las variables que lo afectan. Asimismo analizaremos los factores que influyen en las propiedades finales de las piezas.

## **5.1 OBTENCIÓN DE LAS PREFORMAS**

### **5.1.1. Elección de los sistemas dispersantes**

Como ya se ha dicho, antes de profundizar en los aspectos relacionados con el mecanismo de carburación, empezaremos por discutir el efecto de las distintas variables en la elaboración de las preformas.

Con el fin de evaluar la idoneidad de los distintos sistemas dispersantes escogidos como candidatos para la elaboración de las preformas de silicio, se realizaron una serie de pruebas que fueron descritas en el capítulo de resultados.

La primera de ellas consistió en un estudio de sedimentación realizado sobre 6 suspensiones elaboradas con parafina y un 75% de silicio Elkem, a cinco de las cuales se había añadido un 0.75% en peso de dispersante (AO, DV 3290, ODA, SP 3000 y SP21000 respectivamente), para determinar la eficacia de los mismos en función de su capacidad para evitar la sedimentación.

La superficie del polvo de silicio, al igual que ocurre en la mayoría de los polvos metálicos y cerámicos, está cubierta de grupos polares. Las fuerzas de adhesión entre el polvo y el aglomerante (parafina) se producen mediante interacciones ácido-base o enlaces covalentes. Dado que la parafina es un medio no polar, es necesario un dispersante de superficie activa para promover la unión entre el silicio y la parafina. La eficacia del dispersante se determina por la fuerza de anclaje de su grupo funcional a la superficie del polvo y por su solubilidad

en el medio. Si ambas características son buenas, se evitará la formación de aglomerados y así la rápida sedimentación del silicio.

Como se ha visto en el capítulo anterior, la imagen de las suspensiones después de 2 horas en reposo (figura 4.1) muestra ya una diferencia entre las suspensiones que contienen AO y DV 3290 y las demás. Las primeras se comportan como suspensiones floculadas mostrando una rápida velocidad de decantación y una clara separación entre el sedimento y el medio. Si observamos las probetas después de 8 horas, comprobamos que se intensifica este comportamiento. Las muestras que contienen AO y DV, respectivamente, muestran una clara línea divisoria entre el sobrenadante y la suspensión, que además ha descendido considerablemente, lo que indica una velocidad de sedimentación relativamente rápida. Esto es debido a que las partículas se agrupan en forma de “clusters” que aumentan su tamaño lo que provoca que su resistencia hidrodinámica sea menor.

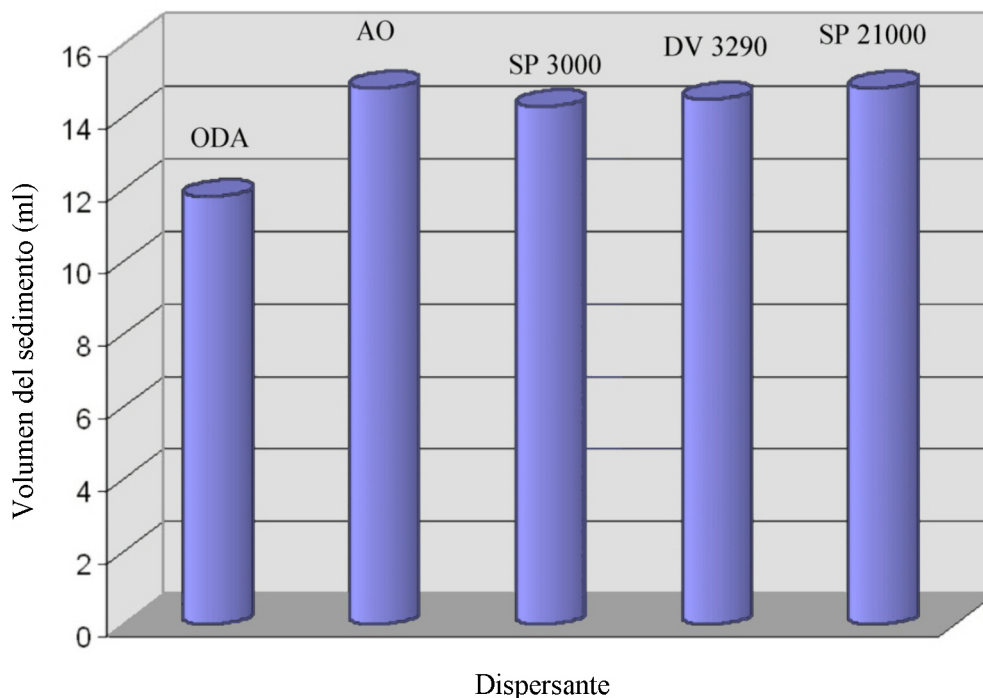
En el caso de las suspensiones que contienen ODA, SP 3000 y SP 21000, cuando examinamos las probetas a las 2 horas desde el comienzo del ensayo, vemos que el líquido sobrenadante se mantiene turbio y no permite distinguir con claridad la interfaz, lo que indica que las partículas se depositan lentamente. Este comportamiento es característico de sistemas bien dispersos. Los grupos funcionales de estos dispersantes mantienen un anclaje sólido con la superficie del silicio, y la cadena carbonada soluble en la parafina previene la formación de agregados dando lugar a suspensiones relativamente estables. En las fotografías tomadas a las 8 horas podemos ver que, en la mayoría de los casos, se mantiene la misma situación: las suspensiones con ODA, SP 3000 y SP 21000 permanecen todavía turbias; sin embargo, también se aprecia que en la muestra que contiene SP 21000 empieza a clarificarse el sobrenadante, lo que sugiere que la velocidad de sedimentación es ligeramente mayor que en el caso de las suspensiones que contienen ODA y SP 3000.

La velocidad de decantación se reduce con el tiempo en todos los casos, y después de un largo período de tiempo la altura del sedimento alcanza un punto de equilibrio (figura 4.2).

Las muestras mejor dispersadas tienen un menor volumen de sedimento, que equivale a una mejor densidad de empaquetamiento, mientras que cuando las están partículas aglomeradas el aprovechamiento del volumen es más deficiente.

En la figura 5.1 se encuentra representado el volumen del sedimento para cada una de las suspensiones después de 15 días de reposo. En ella podemos ver que la suspensión que

presenta un mejor empaquetamiento es la que contiene ODA, y la suspensión con SP 3000 tiene un volumen ligeramente menor que el resto.



**Figura 5.1.-** Representación del volumen del sedimento para cada dispersante después de un período de reposo de 15 días.

En las suspensiones floculadas como es el caso de AO y DV 3290, el sedimento adquiere una estructura similar a un gel que impide el adecuado empaquetamiento de las partículas. El resultado de este estudio de sedimentación sugiere, por tanto, que el dispersante más adecuado sería la ODA.

Para trabajar en LPIM resulta de suma importancia el estudio del comportamiento de flujo de las suspensiones, por ello se han realizado diversas medidas encaminadas a encontrar el dispersante más apropiado desde este punto de vista.

De la figura 4.3 podemos deducir que todas las suspensiones obtenidas son independientes del tiempo. La adición de los dispersantes supone, además, una mejora en el comportamiento al flujo de las mezclas disminuyendo en todos los casos la viscosidad del conjunto. Se puede ver también que la ODA y el SP 3000 son los que aportan una mayor disminución de la viscosidad a las suspensiones. Esto significa que los grupos funcionales de ambas moléculas

se adhieren con firmeza a la superficie del silicio y que la cadena carbonada tiene buena afinidad con la parafina.

Al observar los resultados de las curvas de flujo (figura 4.4) podemos ver que todas las mezclas tienen un comportamiento ligeramente dilatante, y las muestras con ODA y SP 3000 son las que presentan los índices de consistencia más elevados. Sin embargo, este hecho no resulta de particular relevancia dado que estos índices no son demasiado altos, y dentro del rango de velocidades de cizalla empleados en LPIM ( $0-100 \text{ s}^{-1}$ ) continúan mostrando los valores de viscosidad más bajos, que es lo que se pretende.

De estos estudios se deduce que los dispersantes más eficaces para nuestro sistema son la ODA y el SP 3000.

En el moldeo por inyección resulta también ventajoso el empleo de sistemas aglomerantes de varios componentes, con distintos puntos de fusión, para que el proceso de eliminación de los mismos se realice de forma gradual y se eviten deformaciones en las piezas. Además la combinación de moléculas de cadena corta y cadena larga puede tener resultados beneficiosos en la fluidez de las mezclas permitiendo, además, aumentar la carga en sólidos de las suspensiones. Por ello se han realizado medidas reológicas de muestras con variaciones sistemáticas en el contenido de ODA y SP 3000, que son los dispersantes que mostraban los mejores resultados bajo los dos criterios anteriores.

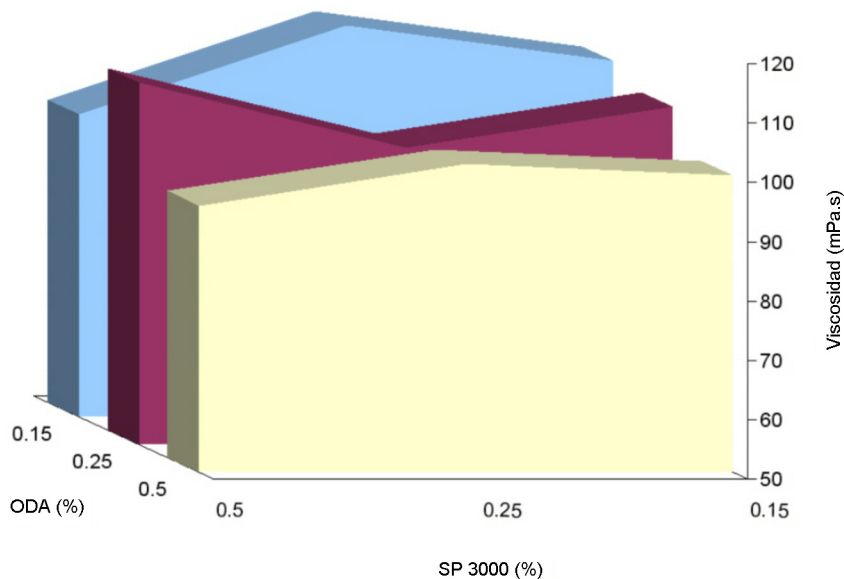


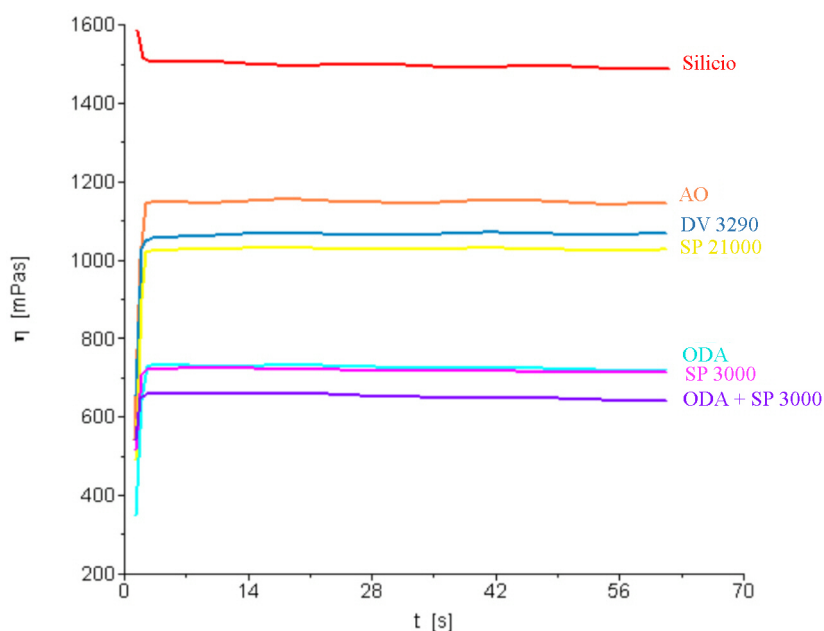
Figura 5.2.- Viscosidad de las suspensiones frente al contenido en ODA y SP 3000.

En la figura 5.2 podemos ver que las combinaciones que aportan mejores resultados son aquellas que poseen un contenido en ODA del 0.5%. Se puede decir también que para esta cantidad de ODA la variación de SP 3000 resulta prácticamente irrelevante. Los índices de consistencia obtenidos a partir de las curvas de flujo nos indican, además, que las suspensiones poseen características reológicas similares (tabla 5.1). Teniendo en cuenta que es preferible minimizar la proporción del sistema aglomerante se decidió seleccionar finalmente una combinación de 0.5% de ODA y 0.15% de SP 3000 como la mejor opción.

Adición de SP 3000	0.15%	0.25%	0.50%
Índice de consistencia ( $n$ )	1.08	1.09	1.07

**Tabla 5.1.-** Índices de consistencia para suspensiones con 0.5% de ODA en función del contenido en SP 3000.

En la figura 5.3 podemos ver representada la viscosidad de este sistema con los demás dispersantes en solitario. Podemos comprobar que esta combinación es la que proporciona una mayor mejora a la fluidez de la mezcla. Este hecho refuerza la elección de estos dos dispersantes como la mejor opción para elaborar las suspensiones. Por ello se ha elegido la combinación de estos dos dispersantes para elaborar las suspensiones.



HAAKE Rheo/Win 3.14

**Figura 5.3.-** Viscosidad de las suspensiones en función del tiempo.

### 5.1.2 Influencia de la carga en sólidos

En el moldeo por inyección a baja presión, uno de los principales objetivos es conseguir suspensiones con una elevada carga en sólidos para minimizar la deformación de las piezas durante el proceso de eliminación de los aglomerantes, y producir así piezas lo más densas posibles. Sin embargo, la viscosidad aumenta enormemente al aproximarnos a la concentración crítica, haciendo imposible que la mezcla fluya. Con el objetivo de conocer este valor se han realizado varias medidas de viscosidad y se han empleado diferentes modelos matemáticos. En la tabla 5.2 se resumen los resultados de los modelos matemáticos y de las medidas de torque obtenidas.

	<i>Modelos</i>			<i>Experimental</i>
	Eilers	Reddy	Liu	<i>Torque</i>
<i>Valor CCVP</i>	0.65	0.65	0.69	0.65
<i>% en peso</i>	83	83	85	83
<i>R<sup>2</sup></i>	1.000	1.000	0.989	-

**Tabla 5.2.-** Valores de CCVP obtenidos según el método empleado, y coeficientes de regresión correspondientes.

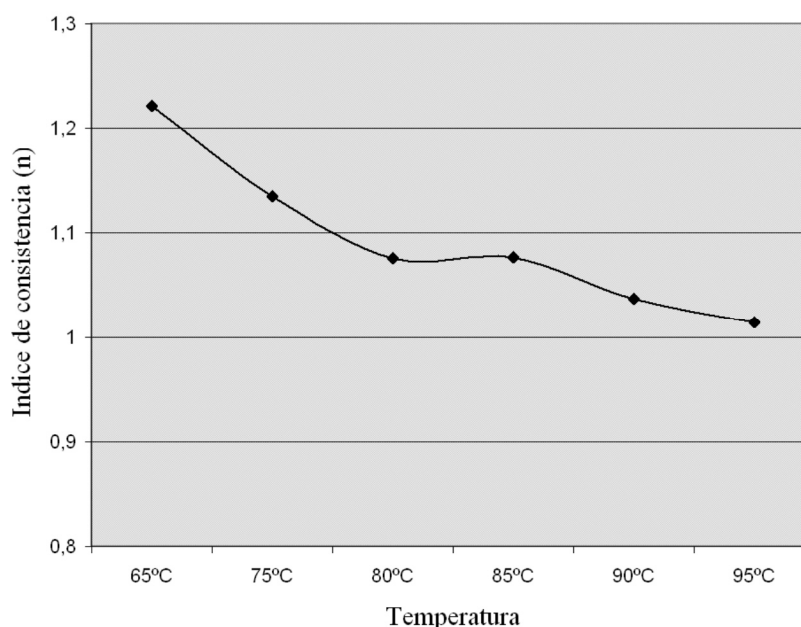
Como hemos visto, los modelos que mejor se ajustan a nuestro sistema son el de Eilers y el de Reddy, ya que ambos muestran un coeficiente de regresión de 1. Además, proporcionan el mismo valor de CCVP=0.65%, lo que respalda la validez de estos modelos. Mediante la extrapolación realizada a partir de las medidas experimentales de torque, obtuvimos el mismo valor, por lo que confirmamos que la máxima concentración de silicio posible es de un 65% en volumen, que equivale a una carga en sólidos de 83% en peso.

### 5.1.3. Influencia de la temperatura de trabajo

El efecto de la temperatura en la viscosidad de las mezclas cumple la ecuación de Arrhenius en sistemas aglomerantes de un componente. Sin embargo en este trabajo hemos empleado un sistema multicomponente, y la dependencia de la temperatura en este caso se divide en dos regiones (figura 4.7). En la primera región la viscosidad disminuye bruscamente

conforme aumenta la temperatura, y a partir de 80°C esta disminución se hace cada vez menos acusada tendiendo a estabilizarse. A temperaturas próximas al punto de fusión de los componentes la movilidad de las moléculas aumenta de un modo más evidente, pero para rangos de temperatura más elevados, no influye de una manera tan dramática. De modo que un aumento de la temperatura en esta zona no repercutirá apenas en la viscosidad de la suspensión. Tomamos entonces como valor más adecuado una temperatura de 85°C, ya que una variación de la misma durante la inyección no producirá mejoras relevantes en su viscosidad.

El efecto que la temperatura tiene sobre el comportamiento reológico de las mezclas se aprecia también en el carácter dilatante de las mismas (figura 4.8). En la figura 5.4 podemos ver representados los índices de consistencia ( $n$ ) para cada temperatura.



**Figura 5.4.-** Índices de consistencia en función de la temperatura.

Conforme aumenta la temperatura el carácter dilatante de las suspensiones va disminuyendo, y a partir de 80°C, el comportamiento de las suspensiones se aproxima cada vez más al de un fluido newtoniano ( $n=1$ ). El aumento de la temperatura influye en la movilidad de las partículas en el medio, y promueve la rotura de las redes entre partículas causantes del comportamiento dilatante.

#### 5.1.4. Condiciones de moldeo

Los estudios descritos previamente nos han permitido conocer los factores que afectan al comportamiento de las mezclas. De ellos se deduce que los dispersantes que mejor se comportan son la ODA y el SP 3000, combinados en una proporción de 2:1. Además hemos estudiado el rango de temperaturas en el que la suspensión muestra los valores más bajos de viscosidad. A partir de ahí, se calculó la concentración crítica en volumen de polvo ( $ccvp=65\%$ ) y el rango de temperaturas de trabajo más adecuado.

Los datos obtenidos de estos estudios nos han proporcionado los parámetros básicos para el conformado de piezas de silicio por LPIM; y después de haber realizado variaciones en las condiciones de moldeo en lo que se refiere al tiempo de mezclado, tiempo de desaireado de la barbotina, presión de inyección y tiempo de llenado del molde, se han establecido las condiciones óptimas para obtener piezas satisfactorias. En la tabla 5.3 se muestran las condiciones finales de trabajo.

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
<i>Tiempo de desaireado</i>	30 min
<i>Presión de inyección</i>	10 - 30 psi
<i>Temperatura del tanque</i>	85°C
<i>Temperatura de la tubería</i>	85°C
<i>Temperatura del orificio de inyección</i>	80°C
<i>Tiempo de llenado</i>	2 -10s

**Tabla 5.3.-** Condiciones de trabajo para el moldeo de las piezas. La variación en la presión y el tiempo de llenado dependen del tamaño de las piezas a moldear.

Bajo estas condiciones las piezas obtenidas reproducen la forma original del molde con una gran fidelidad, consiguiéndose desde crisoles de 8 cm de alto hasta boquillas con orificios de 1 mm de diámetro. La precisión que se consigue empleando estos parámetros puede apreciarse observando los perfiles de la rosca interior de una de las boquillas moldeadas (figura 5.5).

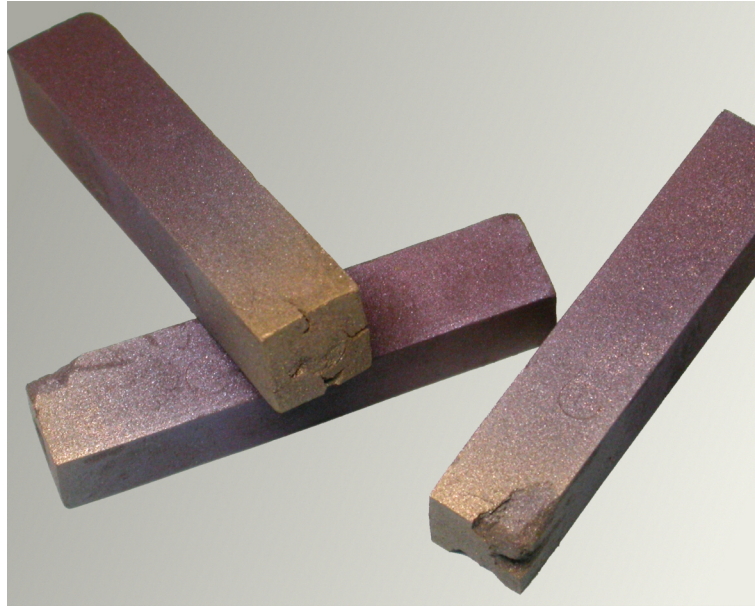


Figura 5.5.- Detalle de la rosca interior de una boquilla.

### 5.1.5. Eliminación de aglomerantes

En este trabajo la eliminación de aglomerantes se ha realizado por degradación térmica, sumergiendo las piezas en polvo de grafito para promover la extracción capilar. Este lecho de grafito aporta las ventajas habituales de esta técnica: contribuye a que la eliminación de aglomerantes se realice de manera progresiva durante las primeras etapas del ciclo térmico y también a mantener la forma de las piezas a medida que se van eliminando los aglomerantes. Pero, además, en el caso de las preformas de silicio, protege a éste del oxígeno atmosférico, evitando su oxidación. Este hecho resulta de particular relevancia ya que, de este modo, no es necesario el empleo de gases inertes durante el procedimiento, lo que lo encarecería y dificultaría.

Durante el transcurso de esta parte de los ensayos hemos comprobado la importancia que tiene la granulometría del grafito empleado como lecho. Los ensayos realizados con distintas granulometrías mostraron que las piezas que se habían sumergido en grafito tamizado por una luz de 250  $\mu\text{m}$  mostraban grietas y una coloración que indicaba la oxidación de las capas superficiales del silicio (figura 5.6).



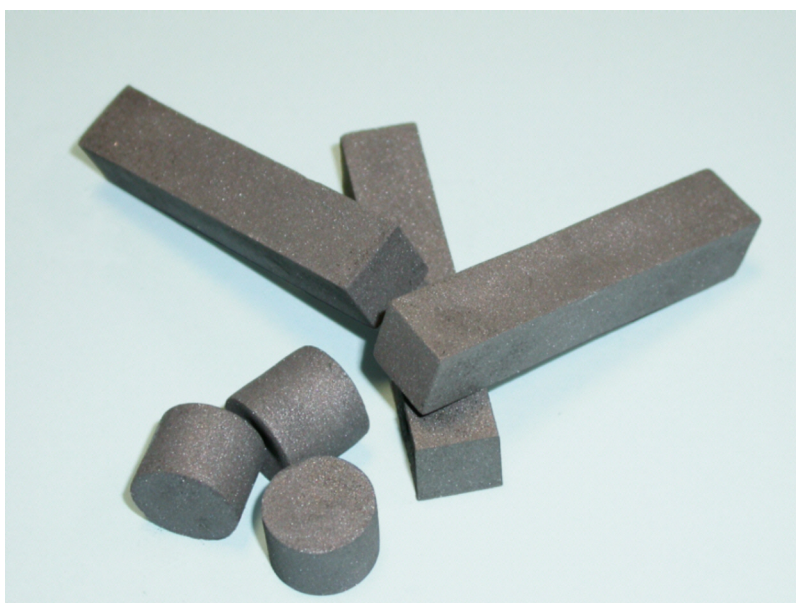
**Figura 5.6.-** Coloración de unas probetas tras un ciclo de eliminación de aglomerantes empleando grafito de tamaño inferior a 250  $\mu\text{m}$ .

El grafito de 250  $\mu\text{m}$  tiene un menor grado de compactación, dejando espacio entre partículas, suficiente para albergar el oxígeno necesario para que se produzca la oxidación del silicio. Si observamos las piezas podemos comprobar el gradiente que se produce en la coloración de la superficie de las mismas. Esta coloración se debe al fenómeno conocido como “interferencia en láminas delgadas”. Este hecho es el mismo que aporta los característicos colores de las manchas de aceite sobre agua. La superficie de las partículas de silicio se oxida de manera que se recubren de una película de  $\text{SiO}_2$ . Los colores se deben a interferencias producidas entre la luz reflejada por la superficie inferior y la superior. En función del espesor de esta capa se producirán interferencias constructivas que potenciarán determinadas longitudes de onda, por lo cual ésta se hará visible con mayor nitidez sobre el resto de colores del espectro.

Como se puede ver en la figura 5.6, las piezas tienen una coloración que va del amarillo-verdoso al morado. Tal como hemos mencionado, las probetas fueron colocadas de manera vertical dentro del lecho, de modo que la zona que aparece de color amarillo y con grietas es la que estaba más próxima al borde del lecho, mientras que la zona que aparece de color morado se encontraba más enterrada. Esto indica que el lecho de grafito retiene demasiado oxígeno entre las partículas, y que, además, permite la entrada de aire desde exterior del sistema provocando que la zona superior de la probeta presente una mayor oxidación.

Las grietas surgidas en las probetas podrían ser debidas a una eliminación demasiado brusca de los aglomerantes. El grafito grueso no favorece la extracción capilar, de manera que

cuando la temperatura llega al punto de inflamación de los compuestos, éstos se inflaman en las zonas ricas en oxígeno, produciendo grietas. Sin embargo en las zonas en donde no hay oxígeno, los orgánicos se eliminarán por difusión hacia el exterior de las piezas y, posteriormente, por evaporación sin que llegue a producirse la combustión de los mismos. El empleo de polvo de grafito con un tamaño de partícula inferior a  $125\ \mu\text{m}$  impide que el oxígeno del aire circule libremente por el interior del lecho. Las piezas así procesadas presentan buen aspecto, carecen de grietas y poseen la coloración habitual del polvo de silicio.



**Figura 5.7.-** Preformas de silicio obtenidas empleando grafito con un tamaño de partícula inferior a  $125\ \mu\text{m}$  durante el ciclo de eliminación de ligantes.

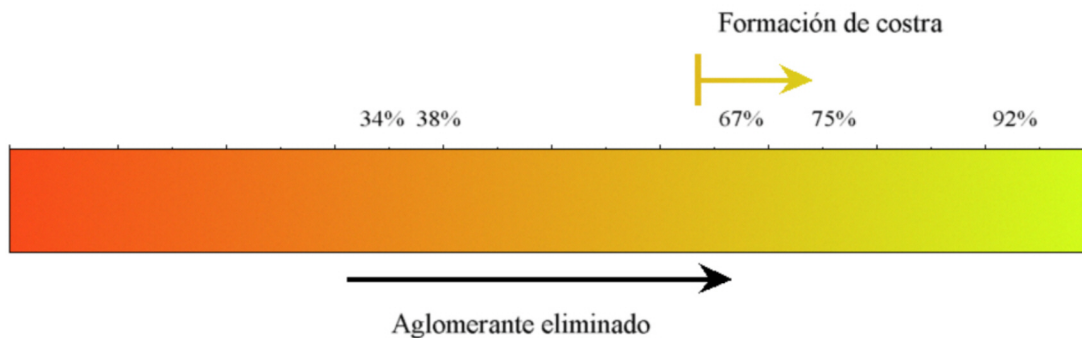
Como se ha mencionado en el capítulo de resultados, para determinar el tratamiento térmico más adecuado se realizó un análisis térmico (ATD/TG) con flujo de nitrógeno para intentar reproducir las condiciones de nuestro sistema. Sin embargo los resultados de este ensayo no se corresponden con la situación que se da en realidad en nuestro proceso. Mientras que en el análisis térmico se habían eliminado sólo el 63% de los aglomerantes en un ciclo hasta  $600^\circ\text{C}$ , en los ensayos realizados sobre probetas sumergidas en grafito se consiguió eliminar el 91.7% en un tratamiento hasta  $350^\circ\text{C}$ . Esto parece indicar que la atmósfera con la que se realizó el análisis ATD/TG no es equivalente a la que tenemos en nuestro sistema, siendo, en este caso, las condiciones mucho más reductoras.

En la tabla 5.2 se presenta un esquema de los ciclos realizados para estudiar la eliminación de los aglomerantes.

<i>Temperatura máxima</i>	<i>Palier (min)</i>	<i>Aglomerante eliminado</i>	<i>Presencia de costra exterior</i>
215	180	37.6%	No
250	90	66.5%	Ligera
350	90	91.7%	Consistente

**Tabla 5.2.-** Esquema de los tratamientos térmicos empleados para la eliminación de los aglomerantes.

Tal como se había mencionado en el capítulo de resultados, se aprecia la formación de una “piel dura” en la superficie de las muestras que recuerda a la que describen otros autores<sup>114,115</sup>. Sin embargo, la formación de esta capa parece no tener el mismo origen, ya que los ensayos realizados a baja temperatura, en los que también se produce la formación de esta capa, sugieren que su aparición está más relacionada con la cantidad de aglomerante eliminado que con la temperatura de eliminación.

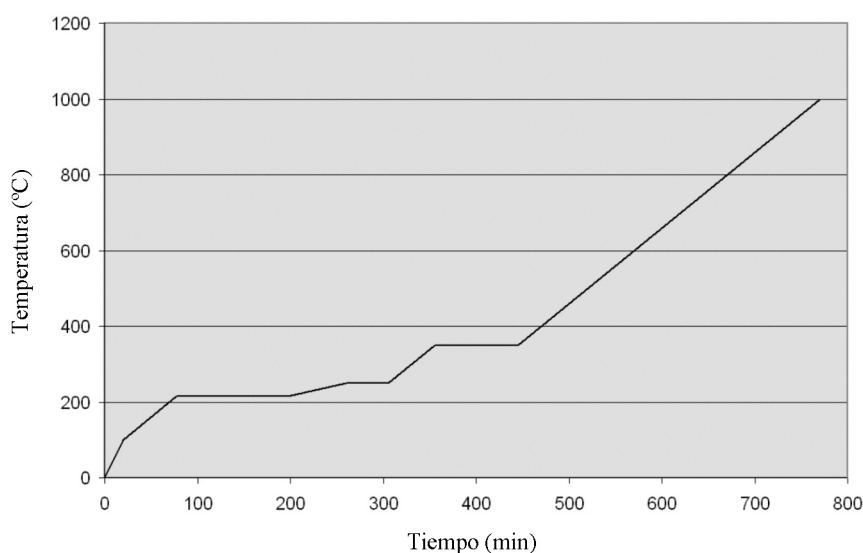


**Figura 5.8.-** Representación esquemática de la formación de costra en las muestras en función de la cantidad de aglomerante eliminado.

Los análisis de difracción de rayos X confirman que las muestras en las que se aprecia una capa diferente sólo contienen silicio en su interior, pero en su superficie presentan carbono. También se comprobó que al someter a estas muestras a un ciclo hasta 1000 °C se elimina este carbono sin dejar restos, ni producirse deformaciones en las piezas. Estos resultados sugieren que el carbono presente en la superficie de las muestras procede de los aglomerantes, lo que indica que dentro del lecho de grafito existe una cantidad de oxígeno

suficiente como para que se produzca la combustión de los mismos en la superficie de las piezas. Los orgánicos migran por capilaridad hacia la superficie de las piezas, y una vez allí reaccionan con el  $O_2/CO$  dejando un residuo carbonoso. Ese residuo va rellenando los poros y ligando los granos de silicio. Cuando la cantidad de aglomerante eliminado llega al 67%, aproximadamente, empieza a apreciarse esa consistencia de “costra” en la superficie de las piezas, y ésta va aumentando su compacidad progresivamente sin que ello impida que se elimine la totalidad de los aglomerantes.

En la figura 5.9 se encuentra representado el ciclo térmico empleado finalmente. Con este tratamiento conseguimos nuestro propósito: obtener preformas de silicio sin defectos empleando tiempos de procesamiento relativamente cortos.



**Figura 5.9.-** Esquema del tratamiento térmico empleado para eliminación de los aglomerantes.

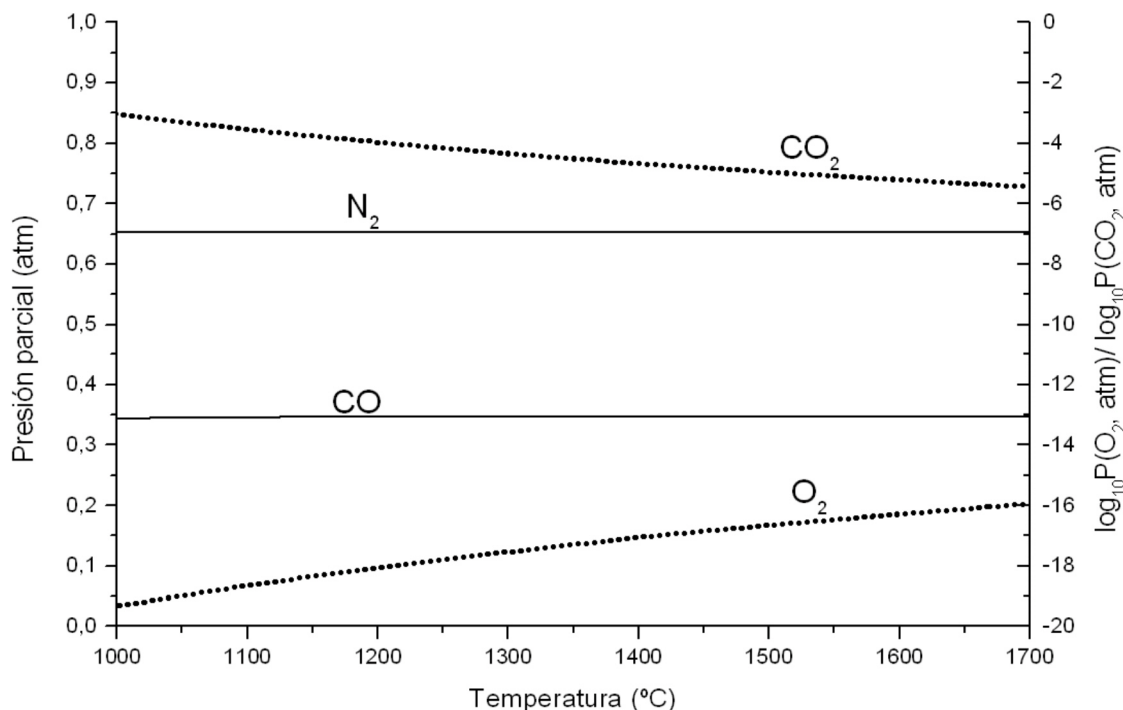
## **5.2. PROCESO DE CARBURACIÓN. MECANISMOS DE REACCIÓN**

En este apartado interpretaremos los resultados que conciernen exclusivamente al proceso de carburación. Trataremos de explicar las reacciones que suceden durante la carburación, así como también discutiremos los elementos que intervienen en la cinética del proceso.

### **5.2.1. Reacciones implicadas**

Como hemos visto en el capítulo de resultados, los ensayos realizados en el horno de atmósfera reductora revelaron datos significativos sobre el mecanismo de transporte de carbono durante la carburación. El ensayo se llevó a cabo sobre preformas de silicio (sin ningún aporte de carbono), colocadas sobre una placa de alúmina que impedía el contacto directo con el grafito del horno. El ensayo dio como resultado piezas completamente carburadas, lo cual indica claramente que la reacción de carburación tuvo que haberse realizado necesariamente por medio de una fase gaseosa. La presión parcial de  $O_2$  ( $P_{(O_2)}$ ) debida al argón es inferior a  $10^{-6}$  atm, y los datos termodinámicos indican que bajo esas condiciones predomina la formación de  $CO_{(g)}$  sobre la aparición de  $CO_{2(g)}$ . Por tanto, podemos deducir que la carburación y el transporte de carbono dentro de las piezas se realiza mediante la intervención de  $CO_{(g)}$ .

Por otra parte, en el caso de los ensayos de carburación realizados en atmósfera oxidante, hay que considerar la composición de los gases presentes dentro del lecho de grafito. Para ello nos basamos en la suposición de que los gases existentes entre los granos de grafito son el resultado del equilibrio de la reacción entre el aire atmosférico y el C sólido. Partiendo de esta premisa y de que en el rango de temperaturas de trabajo el equilibrio entre los gases presentes y el C debería alcanzarse rápidamente, se calcula la composición de equilibrio de los gases dentro del lecho carbonoso. Para ello hemos empleado el programa de tratamiento de datos termodinámicos Factsage. Hemos tenido en cuenta que la composición del aire consta aproximadamente de 0.79% en volumen de  $N_2$  y 0.21% en volumen de  $O_2$ . Se calculó entonces la composición de equilibrio a temperaturas comprendidas entre 1000°C y 1700°C, considerando que la presión total es siempre de 1 atm, ya que el crisol en donde se sumergen las piezas no está tapado herméticamente.



**Figura 5.10.-** Composición de la atmósfera dentro del lecho de grafito.

En la figura 5.10 se representan las presiones parciales de equilibrio de los gases presentes. Como se puede observar en la figura, la atmósfera en la que están sumergidas las piezas está compuesta principalmente por N<sub>2</sub> y CO, además de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> en cantidades inferiores. A temperaturas de procesamiento comprendidas entre 1200°C y 1400°C la composición se muestra en la tabla 5.3. Como se puede comprobar en este rango de temperaturas apenas se produce variación en la composición de la atmósfera del horno.

	N <sub>2</sub> (atm)	CO (atm)	CO <sub>2</sub> (atm)	O <sub>2</sub> (atm)
1200°C	6.5x10 <sup>-1</sup>	3.5 x10 <sup>-1</sup>	1.1 x10 <sup>-4</sup>	9.2 x10 <sup>-19</sup>
1400°C	6.5x10 <sup>-1</sup>	3.5 x10 <sup>-1</sup>	2.1 x10 <sup>-5</sup>	8.8 x10 <sup>-18</sup>

**Tabla 5.3.-** Presiones parciales de equilibrio de los principales gases presentes a las temperaturas indicadas.

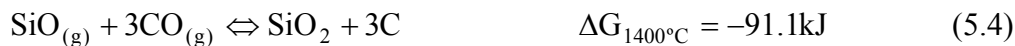
Partiendo de los resultados obtenidos de este ensayo, y teniendo en cuenta la atmósfera presente, hemos realizado una serie de cálculos termodinámicos que nos han llevado a proponer el siguiente mecanismo de reacción:

En un primer momento el oxígeno del aire reacciona con el polvo de grafito dando lugar a monóxido de carbono (5.1) con presión parcial de equilibrio del orden de 0.35atm. A

continuación, este CO entra en contacto con el Si de las piezas, dando lugar a las reacciones (5.2) y (5.3), que dan como producto SiC, además de SiO<sub>(g)</sub> y SiO<sub>2</sub><sup>116</sup>.



El monóxido de silicio (SiO) procedente de la reacción (5.2) puede reaccionar con el CO que continúa generándose en grandes cantidades en el lecho para dar lugar a SiO<sub>2</sub> y C mediante la reacción (5.4).

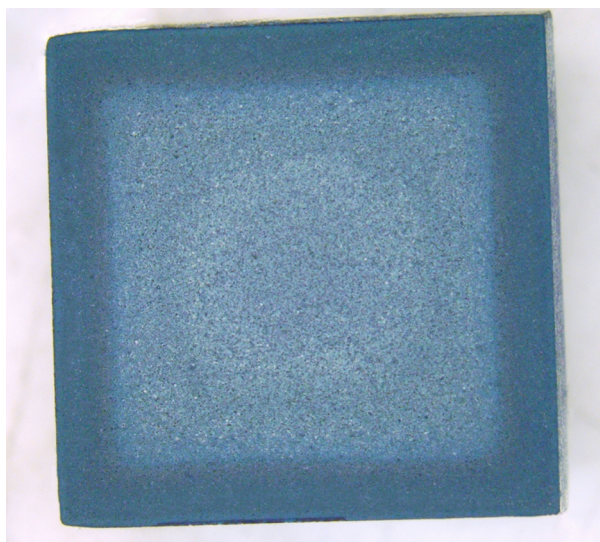


Si los productos de esta reacción entran en contacto con silicio se producirán las reacciones (5.5) y (5.6):



De este modo, a través de la reacción (5.5) se genera más SiC, y la reacción (5.6) puede dar lugar a pequeñas cantidades de SiO<sub>(g)</sub> que puede continuar reaccionando de diferentes modos.

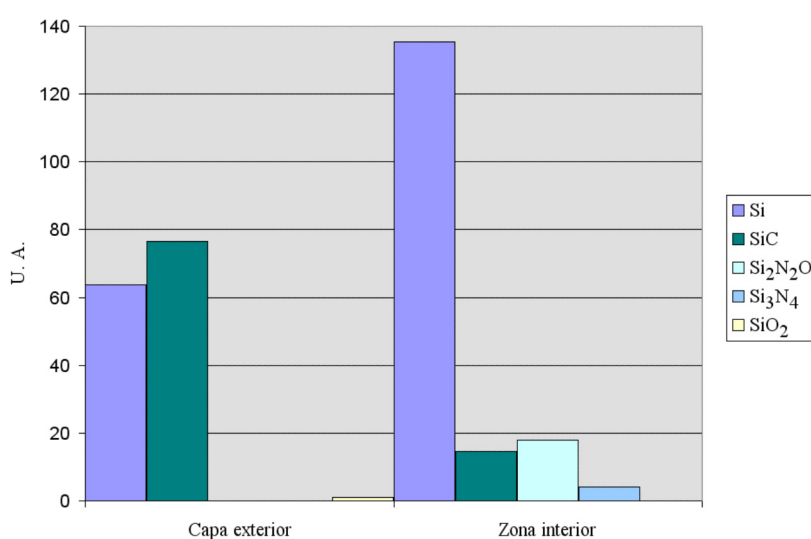
Como hemos visto en el capítulo de resultados, las piezas obtenidas mediante el método de carburación descrito en esta tesis, además de SiC contienen, Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, y SiO<sub>2</sub>. Sin embargo, el aspecto de las piezas nos hace sospechar de una cierta falta de homogeneidad en la distribución de estas fases.



**Figura 5.10.-** Sección pulida de una de las probetas carburadas.

Los análisis de DRX tanto de piezas con diferentes grados de carburación como de distintas zonas de una misma pieza, unidos a los resultados de los análisis EDS, nos proporcionan los datos necesarios para conocer la distribución de las fases y deducir la dirección de avance de la carburación.

Los difractogramas mostrados en la figura 4.34 correspondientes a la capa exterior e interior, respectivamente, de una pieza parcialmente carburada, permiten observar la diferencia en la composición de ambas zonas. En la figura 5.11 están representadas las áreas de los picos de DRX de las especies presentes en ambos difractogramas.

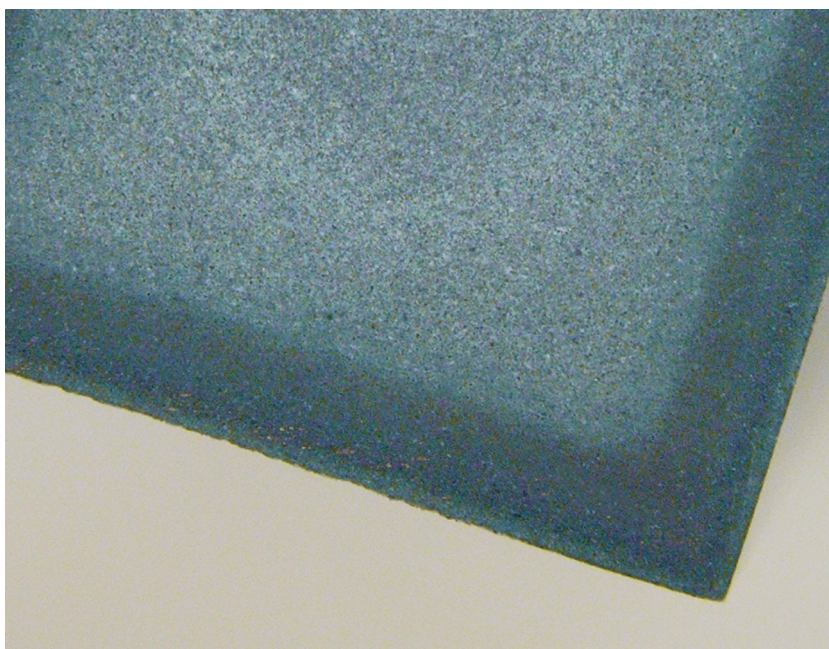


**Figura 5.11.-** Áreas de los picos de DRX de cada especie en dos zonas diferentes de una pieza parcialmente carburada.

En esta figura podemos advertir dos hechos relevantes:

-Por una parte, observamos que la cantidad de Si es mayor en el interior, al contrario de lo que ocurre con el SiC, que se encuentra en una cantidad considerablemente mayor en la zona más externa. Este hecho sugiere la hipótesis de que la carburación empieza a producirse en la superficie de las muestras y va avanzando hacia el interior.

-Por otra parte, también podemos ver que la capa más externa contiene Si y SiC, mientras que el interior presenta, además,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Lo que sugiere una distribución de fases dentro de las piezas, en la que los compuestos que contienen nitrógeno estarían en el interior.

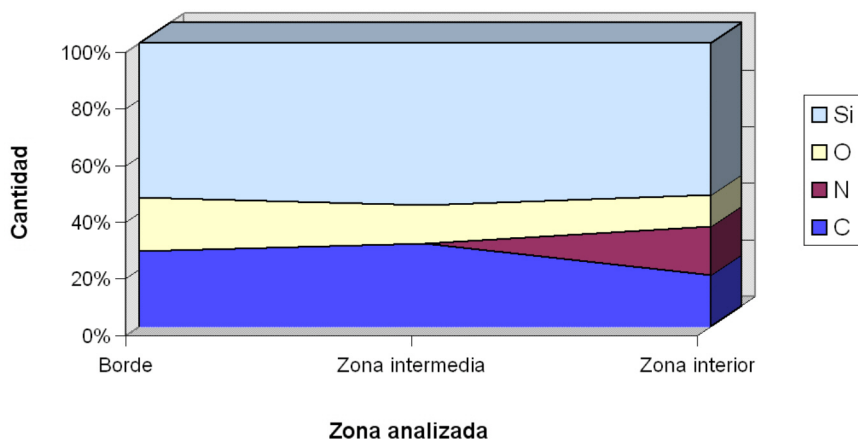


**Figura 5.12.-** Detalle de la esquina de una de las probetas.

En la figura 5.12 se aprecia una primera capa de aproximadamente 0.5mm de espesor que podría formarse por reacción directa entre Si y C procedente del lecho, o mediante la difusión atómica del carbono en el silicio.

Los análisis EDS realizados en distintas zonas de las piezas nos ayudan a conocer mejor la distribución de las fases presentes. En la figura 5.13 se representa, en tanto por ciento, el resultado del análisis elemental de tres zonas seleccionadas a distintas distancias del borde de una probeta (figura 4.32). Como podemos ver, la cantidad de C y O decrece al dirigirnos

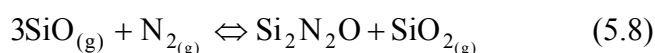
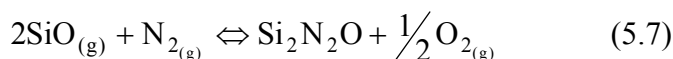
al interior de la pieza, mientras que la cantidad de Si permanece constante. Por otra parte, la cantidad de N aumenta de tal forma que sólo aparece en la zona de análisis más próxima al centro. Combinando estos resultados con la información proporcionada por los análisis de DRX podemos establecer la distribución de fases.



**Figura 5.13.-** Representación gráfica de la distribución elemental según los resultados de los análisis EDS.

El SiC está presente en todo el volumen, aunque es más abundante en las zonas más próximas a la superficie de las piezas. Al mismo tiempo el SiO<sub>2</sub> se distribuye de manera uniforme en las muestras, mientras que el Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O aparece en mayores cantidades en el interior de las piezas. Para entender esta distribución de fases, es necesario conocer primero la formación de estas especies.

El primer hecho que debe tenerse en cuenta es la reacción de SiO<sub>(g)</sub> con N<sub>2(g)</sub> para formar oxinitruro de silicio (Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O), mediante la reacción (5.7), o la (5.8)<sup>117</sup>.



La reacción global, que resulta de combinar la reacción (5.2) con la (5.8) es la siguiente:



Considerando la parte interior de la pieza en la que la  $P_{(SiO)}/P_{(N_2)}$  es menor, podría tener lugar la siguiente reacción<sup>118</sup>:

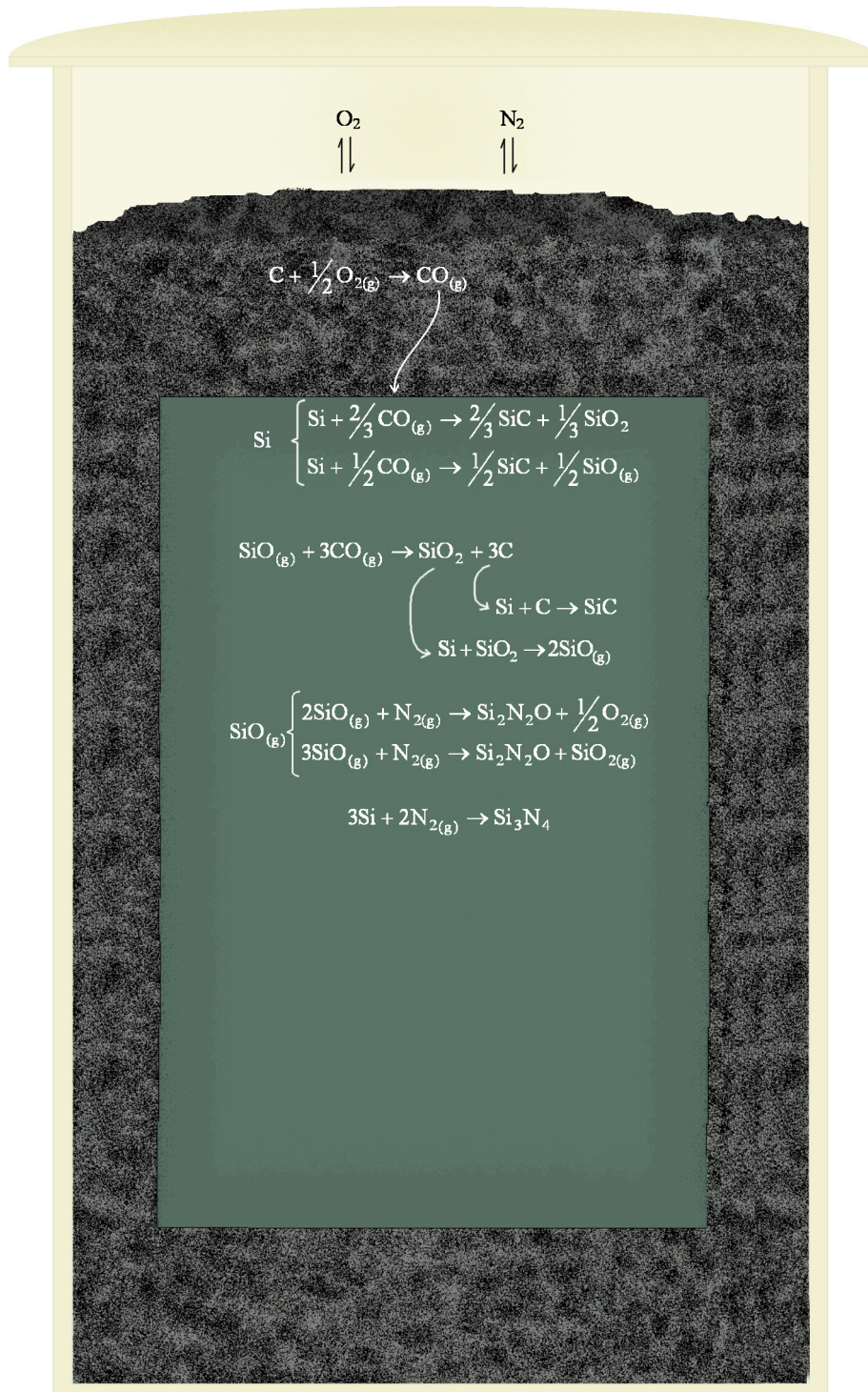
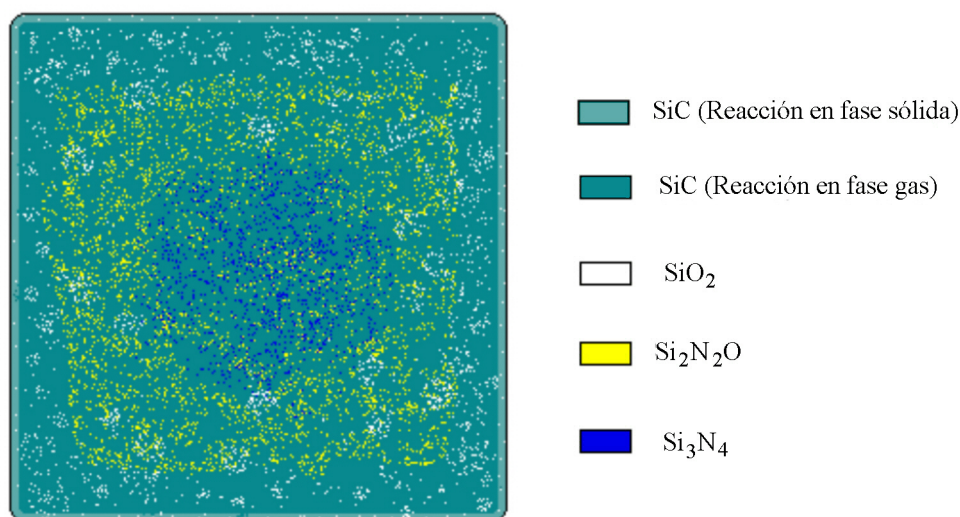


Figura 5.14.- Esquema de las principales reacciones que tienen lugar durante el proceso de carburación.

Podríamos decir que el  $N_{2(g)}$  y el  $CO_{(g)}$  compiten por el Si y el  $SiO_{(g)}$  disponible, y del mismo modo, las reacciones (5.2) y (5.4) también compiten con las reacciones (5.7), (5.8) y (5.10). En las capas más próximas al borde de las piezas, las reacciones (5.2) y (5.4) son las únicas que tienen lugar. A medida que nos adentramos hacia el interior de las piezas y el consumo de CO provoca la disminución de la  $P_{(CO)}$ , se produce la formación de  $Si_2N_2O$  y  $Si_3N_4$  mediante las reacciones (5.7), (5.8) y (5.10).

Con estos resultados, podemos concluir que el  $Si_2N_2O$ , el  $SiO_2$  y otras especies no cristalinas se distribuyen entre las partículas de SiC, colaborando en su unión.

La figura 5.15 es una representación esquemática de la distribución de fases en una sección de una probeta.



**Figura 5.15.-** Esquema de la distribución de fases en una pieza de SiC procesada mediante el método propuesto en esta tesis.

Como habíamos mencionado, en la zona de las piezas en contacto con el grafito del lecho se produce SiC formado por reacción directa del Si y el C. Hay que señalar también que, en las piezas que contenían pequeñas cantidades de grafito en su composición inicial, también existe SiC formado por reacción en el interior de las piezas.

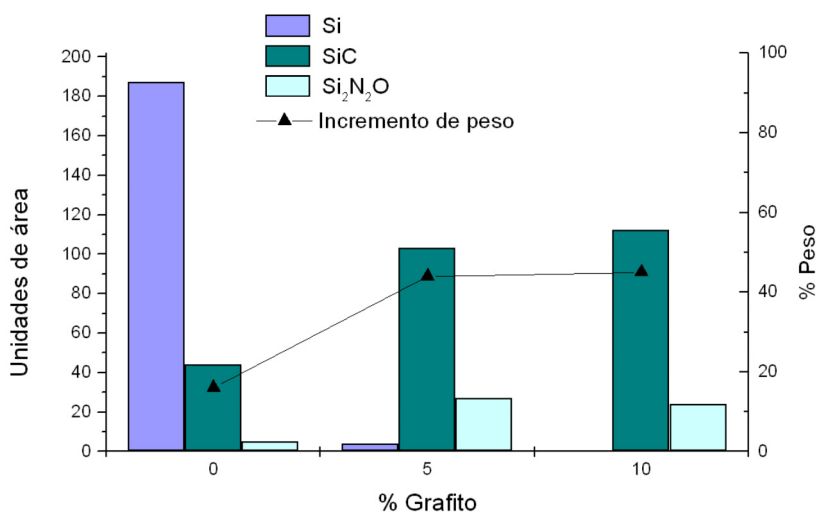
Otro hecho destacable es que el SiC obtenido mediante este método es del politipo  $\beta$ -SiC (3C-SiC). La presencia de  $N_2$  tiene como consecuencia la estabilización de la fase  $\beta$ , evitando que transforme a uno de los politipos  $\alpha$ -SiC.

Generalmente, durante las sinterizaciones reactivas existen cambios de volumen en las piezas que pueden provocar grietas; sin embargo, este proceso tiene la ventaja de que la fase de unión crece entre la porosidad existente, por lo que apenas se producen cambios de volumen durante el tratamiento térmico.

### 5.2.2 Influencia de la adición de grafito

Para evaluar la influencia de la adición sobre el proceso de carburación se prepararon preformas de silicio con diferentes porcentajes de grafito. Estos ensayos demostraron que se produce una mejora en la cinética de carburación cuando se añaden pequeñas cantidades de grafito a las mezclas de partida.

En la figura 5.16 se exponen los resultados de los análisis de DRX de estos ensayos, y se comparan con el incremento de peso sufrido por las muestras.



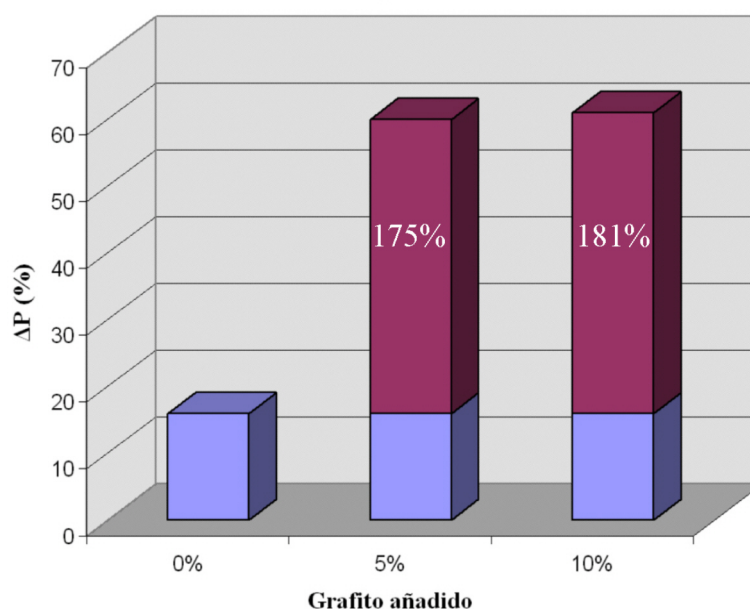
**Figura 5.16.-** Resultados de DRX e incremento de peso de probetas con distintas adiciones de grafito.

En esta figura podemos ver que las piezas obtenidas a partir de preformas con un 5% y un 10% de grafito añadido consiguen un mayor grado de carburación, en comparación con las que no contenían grafito. Dado que el incremento de peso está calculado con respecto al peso total de las preformas incluyendo, en su caso, el grafito, la reacción directa Si-C no supone ningún cambio en el peso de las muestras. Por tanto, es obvio que este aporte de carbono viene de otra parte del sistema, que no puede ser otra que el lecho. En consecuencia,

podemos afirmar que la adición de C a las preformas mejora la carburación de las piezas de un modo que no puede explicarse únicamente por la reacción directa Si-C.

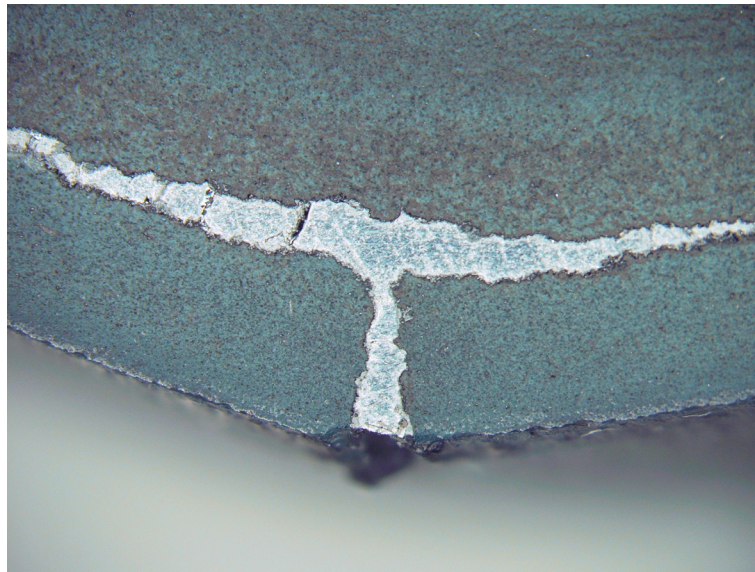
Por otra parte, en esta figura se puede ver claramente que el incremento de peso sufrido por las muestras está directamente relacionado con la cantidad de Si que ha reaccionado y, por tanto, con el grado de carburación alcanzado por las muestras. Por ello, en adelante nos guiaremos por este factor para predecir el nivel de carburación conseguido.

En la figura 5.17 está representado el incremento de peso de las muestras, frente al contenido en grafito, y el porcentaje de mejora originado con dichas adiciones. En ella podemos comprobar que las probetas con 10% de grafito no producen una mejora sustancial en el grado de carburación alcanzado respecto a las que contienen 5%. Podemos concluir entonces que una adición de grafito del 5% en peso es más efectiva.



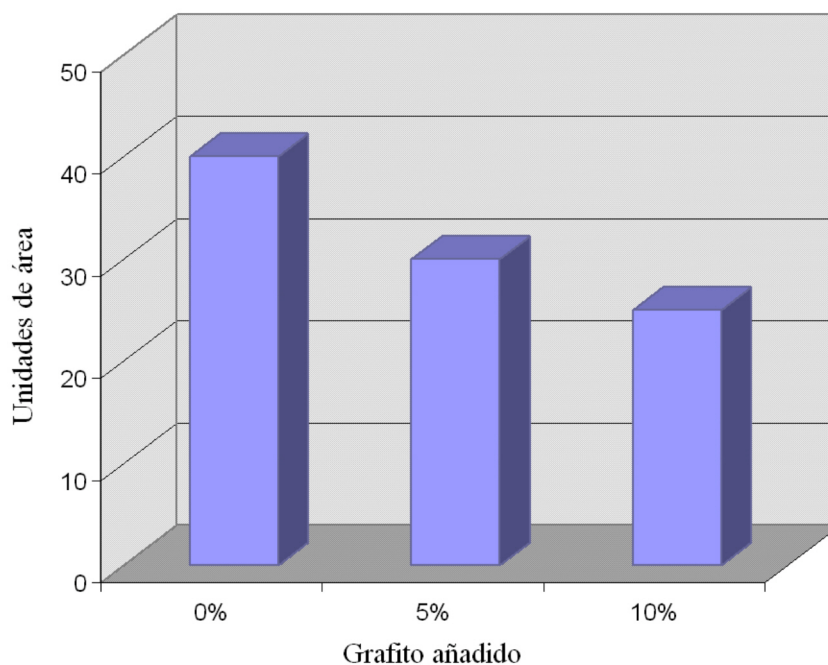
**Figura 5.17.-** Incremento de peso de las muestras en función de la cantidad de grafito añadido. El porcentaje indicado en las columnas se refiere al % de mejora en el  $\Delta P$  respecto a las piezas procesadas sin grafito.

Sin embargo, como hemos visto en el capítulo de resultados, la adición de pequeñas cantidades de grafito provoca la fusión del silicio y la aparición de grietas en las piezas. Esto podría justificarse debido a que la reacción directa Si-C es exotérmica, lo que provocaría un aumento en la temperatura del sistema llegando a superar el punto de fusión del silicio. A esta temperatura se produce una conversión de Si a SiC demasiado brusca, lo cual genera la aparición de grietas. Por este motivo, como veremos más adelante, es necesario un minucioso control de la temperatura durante el procesamiento de estas piezas.



**Figura 5.18.-** Sección de un crisol con 5% de grafito procesado a 1375°C. El silicio fundido rellena las grietas.

La cantidad de grafito presente en las preformas tiene también un papel relevante en la formación del  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  durante el proceso de carburación. En la figura 5.19 están representadas las áreas de difracción de esta especie, en piezas totalmente carburadas, a partir de preformas con diferentes adiciones de grafito.



**Figura 5.19.-** Áreas de los picos de difracción de  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  de piezas de SiC procesadas mediante el método descrito en esta tesis en función de la cantidad de grafito añadido a las mezclas de partida.

En esta figura podemos comprobar que la cantidad de  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  formado es menor cuanto mayor es la cantidad de grafito añadido a las preformas. La presencia de grafito en el interior de las preformas genera una atmósfera más reductora, dejando menos  $\text{O}_2$  libre para formar el  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ . Esto implica que el Si existente se transforme preferentemente en especies que no contengan oxígeno. En consecuencia, las piezas elaboradas a partir de preformas con mayor contenido grafito dan lugar a piezas con menor contenido en  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ , y a la vez mayor cantidad de SiC. Esta observación concuerda con los resultados obtenidos de la lixiviación de piezas molidas (tabla 4.20). Estos resultados confirman que la cantidad de SiC es mayor en las muestras con mayor contenido en grafito y, además, que la cantidad de nitruros formados también es menor.

### 5.2.3. Influencia del tratamiento térmico

Los ensayos realizados con preformas de silicio con una carga en sólidos del 78% en peso nos han permitido determinar la influencia del tratamiento térmico en el proceso de carburación.

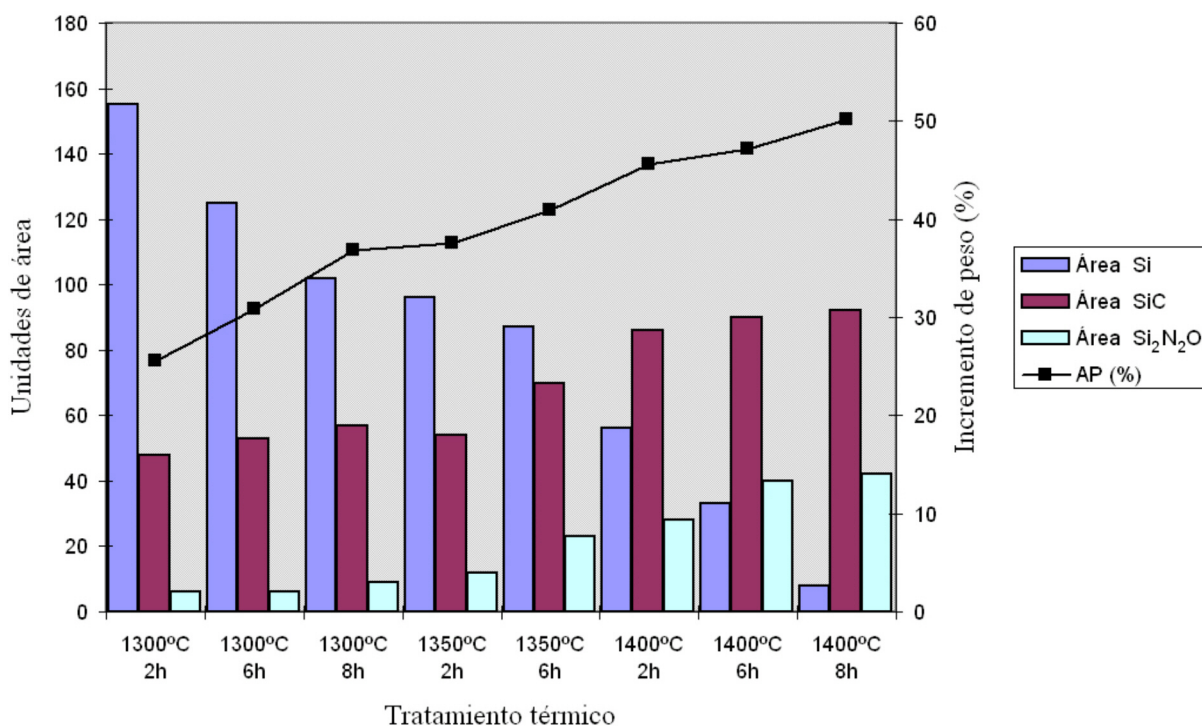


Figura 5.20.- Áreas de los picos de difracción de cada especie en función del tratamiento térmico empleado.

En la figura 5.20 están representadas las áreas de los picos de DRX para diferentes temperaturas y tiempos de procesamiento. Como se puede observar, el incremento de peso de las piezas es mayor cuanto mayor es la temperatura y el tiempo de permanencia en el pozo. Por otra parte, la cantidad de silicio disminuye progresivamente a medida que aumenta la temperatura y la duración del tratamiento, mientras que la cantidad de SiC y Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O formado es cada vez mayor. Esto indica que ambos factores incrementan el grado de carburación.

Si observamos la temperatura como variable independiente podemos comprobar que contribuye al desarrollo de la carburación acelerando la reacción. En la figura 5.21 se encuentra representada la cantidad de silicio presente en la muestras después de un tratamiento de dos horas, a temperaturas comprendidas entre 1300°C y 1400°C.

Como podemos ver, la evolución en el consumo de Si sigue una progresión lineal respecto a la temperatura de trabajo. Podemos concluir, que la cantidad de Si consumido es directamente proporcional a la temperatura de procesamiento y, por tanto, la velocidad de reacción debe tener también una dependencia lineal con la temperatura.

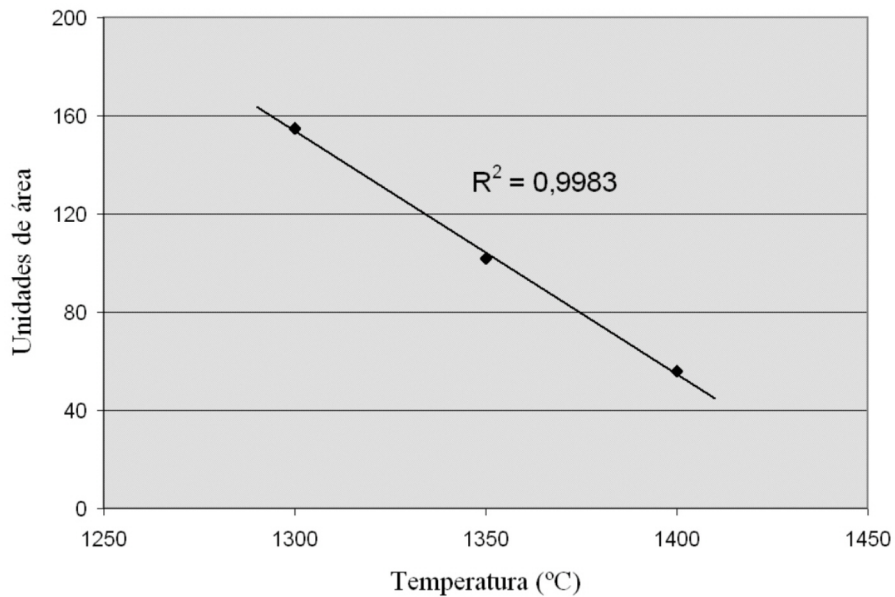


Figura 5.21.- Áreas de difracción de silicio para un palier de 2 horas a diferentes temperaturas.

En el caso de las muestras con pequeñas adiciones de grafito la evolución de la carburación está influenciada por el tratamiento térmico de una manera más compleja. Observando los ensayos realizados sobre preformas con 5% de grafito, podemos comprobar que a baja temperatura, el grado de carburación aumenta con la duración del tratamiento. Sin embargo, a partir de 1365°C el aumento de la temperatura del sistema provoca la fusión del silicio y la

formación de grietas. Por ello, resulta complicado encontrar el ciclo de cocción más adecuado para estas piezas, ya que es necesario tener mucho cuidado en la elección de las rampas.

En la tabla 5.3 se muestran los resultados de los análisis de DRX y las medidas de incremento de peso para muestras sometidas a diferentes tratamientos térmicos. Los rótulos señalados en color rojo indican la presencia de grietas y/o silicio fundido en las piezas.

Muestra	Tratamiento térmico	$\Delta P$ (%)	$\rho_{real}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Si (u.a.)	SiC (u.a.)	Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O (u.a.)	SiO <sub>2</sub> (u.a.)	C (u.a.)
A	1350°C 5 h	36.73	2.79	82	69	21	3	4
B	1350°C 10 h	44.24	2.86	17	92	23	6	0
C*	1365°C 10 h	49.72	2.92	0	94	30	1	0
D*	1350°C 3 h +1365°C 7 h	49.55	2.93	2	101	32	0	2
E	1350°C 5 h +1365°C 5 h	44.97	2.88	20	88	32	8	0
F	1350°C 5 h +1375°C 5 h	46.91	2.92	0	98	28	3	0
G*	1350°C 5 h +1380°C 5 h	48.75	2.90	4	97	25	4	0

**Tabla 5.3.-** Valores de incremento de peso y áreas de difracción para muestras procesadas con 5% de grafito.

Observando los valores de incremento de peso de las muestras A y B procesadas a 1350°C durante 5 y 10 horas respectivamente, podemos comprobar que en el caso de preformas con grafito el proceso mantiene la misma dependencia con el tiempo: la carburación avanza al aumentar la duración del tratamiento. Sin embargo, el incremento de peso que experimentan las piezas a 1350°C indica que no existe una carburación completa de las piezas, ya que en ambos casos queda silicio residual. Es obvio, por tanto, que el tratamiento térmico debe realizarse a mayor temperatura.

Al observar el resultado de un tratamiento a 1365°C podemos ver que, aunque el incremento de peso es adecuado y no queda silicio libre, las muestras presentan grietas, que son debidas a una conversión demasiado rápida de Si en SiC. Esto sugiere que es preciso realizar un ciclo térmico más lento.

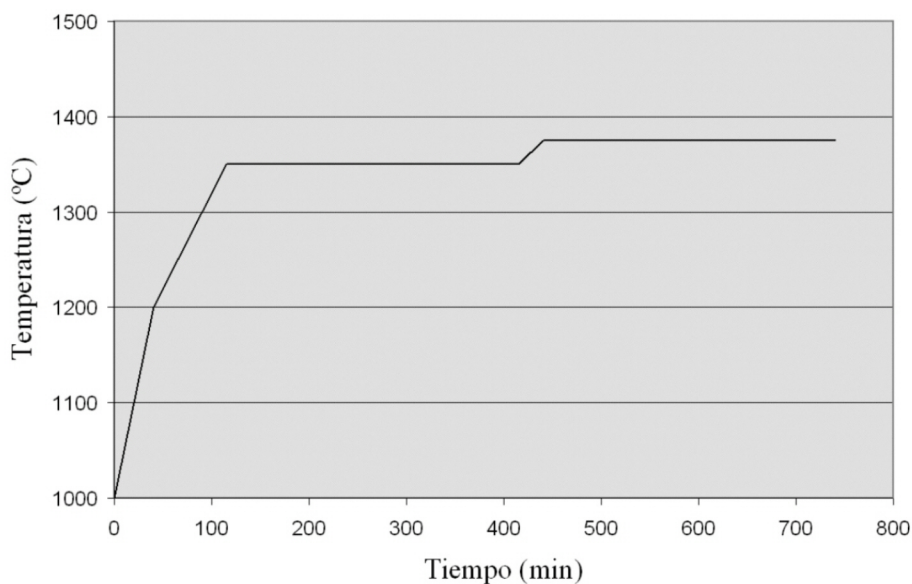
Las muestras D y E se mantuvieron a 1350°C durante 3 y 5 horas respectivamente, y después se llevaron hasta 1365°C. En el primer caso, volvieron a aparecer grietas, lo que parecía indicar que la velocidad de carburación todavía era elevada. La muestra E se mantuvo a

1350°C durante más tiempo y las muestras no presentaron grietas, pero todavía quedaba silicio residual. Se incrementó por tanto, la temperatura del segundo pozo a 1375°C, y el resultado fue satisfactorio. El silicio había reaccionado en su totalidad y las piezas no mostraban grietas ni otro tipo de defectos.

Se estudió, también, si podría realizarse un tratamiento a mayor temperatura para intentar reducir el tiempo de procesamiento. Para ello se elevó la temperatura del segundo pozo a 1380°C. Sin embargo, las piezas volvieron a presentar grietas debido a la fusión del silicio. Con el silicio fundido el proceso de carburación sólo puede avanzar mediante difusión, lo que resulta extremadamente lento. Además, el cambio de volumen durante la solidificación del silicio provoca grietas durante la etapa de enfriamiento.

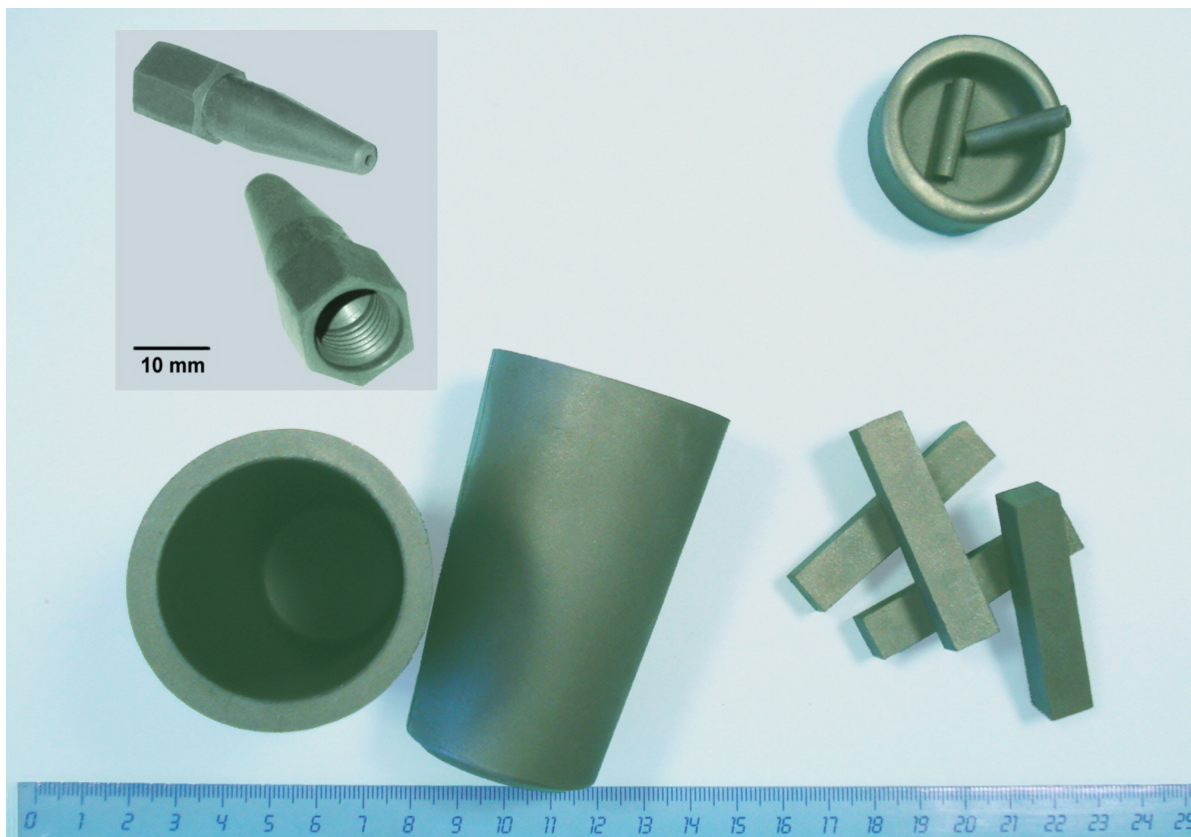
Podemos concluir que el tratamiento térmico más adecuado para obtener piezas completamente carburadas a partir de preformas de silicio con 5% de grafito es el tratamiento F. Este tratamiento consiste en un palier de 5 horas a 1350°C para que una buena parte del silicio reaccione a una velocidad moderada. A continuación se eleva la temperatura a 1375°C para que la carburación se complete. Con ello se reduce la duración del tratamiento.

Hay que señalar que la velocidad de calentamiento se reduce a 2°C/min a partir 1200°C porque es la temperatura a la que empieza a formarse SiC.



**Figura 5.22.-** Tratamiento térmico empleado para la fabricación de piezas de SiC a partir de preformas con 5% de grafito.

Empleando este tratamiento térmico se han elaborado, a modo de ejemplos ilustrativos de la capacidad del método, diversas piezas de SiC a partir de mezclas de silicio con 5% de grafito. En la figura 5.23 podemos ver algunas de ellas.



**Figura 5.23.-** Crisoles, probetas y boquillas de SiC fabricadas a partir de preformas con 5% de C.

#### 5.2.4. Homogeneidad del tratamiento

Para evaluar la homogeneidad del proceso de carburación desarrollado en esta tesis se han realizado diferentes cortes en las piezas y se analizaron mediante DRX. Los resultados muestran que todas las secciones tienen una composición similar. Esto confirma que el proceso de carburación se realiza de manera uniforme independientemente de la orientación de las piezas en el lecho.

Los ensayos de profundidad también revelaron que la cantidad de grafito con la que se cubren las muestras no afecta a la carburación siempre que las preformas se encuentren completamente cubiertas durante todo el proceso.

### **5.2.5. Influencia de la presencia de impurezas de Fe**

Para realizar este estudio se empleó silicio lixiviado suministrado por Ferroatlática S.A. con diferentes adiciones de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A pesar de lo que sucede en nitruraciones y carburaciones mencionadas en varias referencias bibliográficas, en este caso, la presencia de distintas cantidades de Fe no parece contribuir de forma sistemática a la mejora del proceso de carburación. La causa podría ser que el Fe se encontrase apantallado por la presencia de otras impurezas y/o que el aporte de Fe debiera realizarse en forma de otro compuesto, como Fe metálico, por ejemplo, o como  $\text{FeSO}_4$ <sup>119</sup>.

Por tanto, y dado que no se observaron efectos sistemáticos concluyentes, ni mejoras apreciables, decidimos no continuar con esta línea de estudio.

### 5.3. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

#### 5.3.1. Porosidad

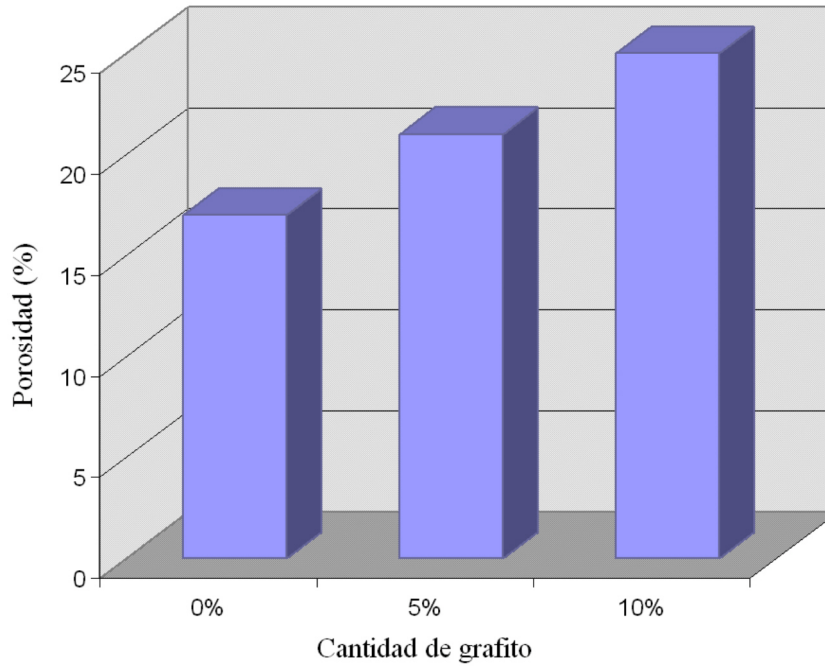
En la tabla 5.3 se muestran los resultados de porosidad de muestras elaboradas a partir de preformas con 5% de grafito añadido. Como se puede ver, la porosidad parece no guardar relación con el incremento de peso ni con las densidades. La cantidad de silicio residual influye en la porosidad calculada ya que su sinterización cierra los poros de las piezas. Por otra parte si el Si no ha sinterizado, y tampoco se ha formado el SiC suficiente para rellenar los poros iniciales, la porosidad originada será mayor que la obtenida en cualquiera de los supuestos anteriores.

La cantidad de vidrio presente también influye en la porosidad de las piezas. La fase vítrea crece alrededor de los granos de SiC rellenando los poros, de modo que cuanto mayor sea la cantidad de vidrio presente, menor será la porosidad abierta.

<i>Muestra</i>	$\Delta P$ (%)	$\rho_{real}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{ap.}$ (g/cm <sup>3</sup> )	<i>Porosidad</i> (% vol)
<i>A</i>	36.73	2.79	1.913	18.8
<i>B</i>	44.24	2.86	2.166	22.3
<i>C*</i>	49.72	2.92	2.062	21.4
<i>D*</i>	49.55	2.93	2.150	19.6
<i>E</i>	44.97	2.88	2.113	20.9
<i>F</i>	46.91	2.92	2.182	19.6
<i>G*</i>	48.75	2.90	2.094	21.9

**Tabla 5.3.-** Incremento de peso, densidad, y porosidad de las muestras carburadas con 5% de C.

Como hemos visto en el capítulo de resultados la porosidad de las muestras carburadas varía en función de la cantidad de grafito presente en las preformas. En la figura 5.24 está representada la porosidad en función de la cantidad de grafito añadido. Podemos observar que la porosidad es mayor cuanto mayor es la cantidad de C. Esto puede ser debido a que las preformas con 5% y 10% de grafito, tienen también una porosidad mayor, ya que se obtienen a partir de suspensiones con una menor proporción de silicio.



**Figura 5.24.-** Porosidad de las piezas SiC frente a la cantidad de C de las preformas.

### 5.3.2. Resistencia a flexión y compresión

Como hemos visto la resistencia a flexión de las piezas de SiC obtenidas a partir de preformas con una adición de C del 5% oscila entre 70 y 110 MPa. Este resultado es similar a los carburos de silicio unidos por nitruro/oxinitruro de silicio mediante sinterización reactiva, y al SiC recristalizado. La resistencia a compresión del SiC elaborado con 5% de grafito oscila entre 150 y 200 MPa, que también es similar a la de estos materiales.

En la figura 5.25 se puede observar la una micografía de la fractura de una pieza de SiC elaborada a partir de una preforma con una elevada porosidad inicial. En ella podemos apreciar la formación de fibras de SiC en las zonas más porosas, entre los granos de SiC. Podemos apreciar, también, la morfología de estos granos y su tamaño, que oscila entre los 10 $\mu$ m y los 50 $\mu$ m.

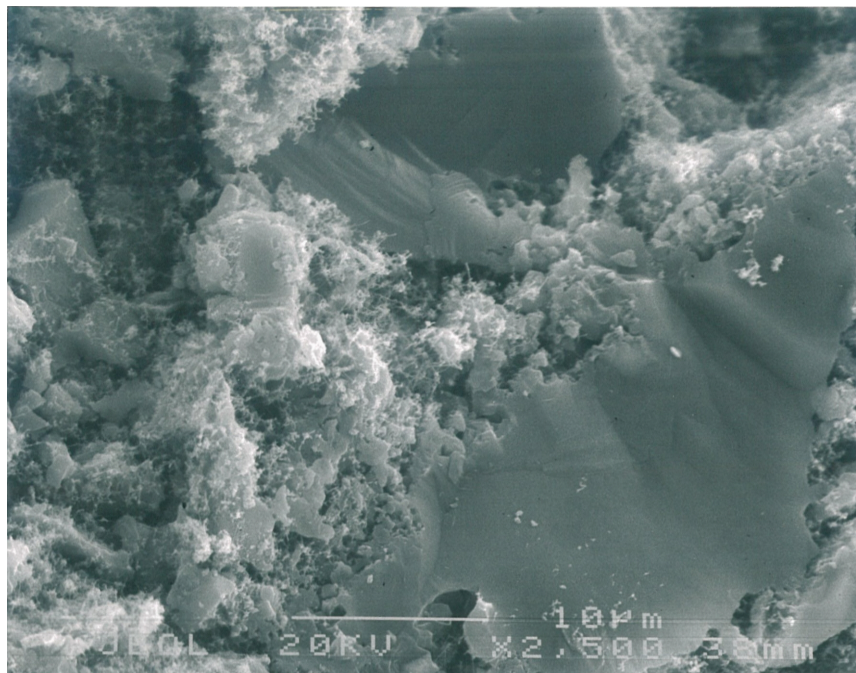


Figura 5.25.- Superficie de fractura de una probeta de SiC.

### 5.3.3. Microdureza

Como se ha visto en el capítulo de resultados, la microdureza de las piezas oscila entre 700 y 3500 Hv. Esta oscilación es debida a los diferentes grados de dureza de los materiales que componen las piezas de SiC elaboradas con el método descrito en esta tesis. Es obvio que 3500 Hv corresponde a los granos de SiC, ya que es la dureza máxima de los materiales de  $\beta$ -SiC. Del mismo modo se relaciona el valor de menor dureza (700 Hv) con la zona vítrea.

### 5.3.4. Resistencia a los ataques ácidos

La resistencia a los ataques ácidos se ha estudiado sumergiendo piezas elaboradas a partir de preformas con diferentes contenidos en grafito a una disolución de HF al 30%. El HF ataca la zona vítrea degradando la pieza, por tanto las piezas con mayor cantidad de fase vítrea se degradarán más rápidamente, mientras que las que tienen menor cantidad resistirán mejor el ataque.

Tal como se indica en la tabla 4.21 del capítulo de resultados las piezas a las que no se ha añadido grafito presentan una pérdida de peso del 40% mientras que las que contenían un

5% y un 10% de grafito presentan una pérdida del 35%. Esto indica que la adición de grafito aumenta la resistencia a los ataques ácidos.

Las muestras con 5% y 10% de C presentan la misma pérdida de peso. Esto podría ser debido a que las muestras con 10% de grafito presentan mayor porosidad, de manera que las piezas están más expuestas al ácido y se facilita el ataque.

### 5.3.5. Resistencia al desgaste

Los ensayos de desgaste realizados en el INCAR revelaron que los materiales obtenidos tienen una gran resistencia al desgaste. Como se puede ver en la tabla 5.4 la pérdida de peso sufrida por las muestras es muy pequeña.

	<i>Desgaste</i>
<i>40% conversión</i>	$9.39 \times 10^{-5} \text{ gh}^{-1}\text{N}^{-1}$
<i>100% conversión</i>	$15.05 \times 10^{-5} \text{ gh}^{-1}\text{N}^{-1}$

**Tabla 5.4.-** Desgaste de las piezas ensayadas.

Podemos observar también que las muestras con 100% de conversión tienen un desgaste ligeramente mayor. Esto podría indicar que en el caso de las piezas con un 40% de conversión el silicio residual podría contribuir a la adhesión de las partículas, evitando, por tanto, que se desprendan durante el ensayo. Sin embargo, el desgaste producido durante el ensayo es, en ambos casos, muy bajo.

Los coeficientes de fricción obtenidos durante el ensayo se muestran en la tabla 5.5. Como se puede observar, las piezas completamente carburadas muestran un coeficiente de fricción mayor ( $\mu= 0.36$ ), que se aproxima a los valores obtenidos para composites de carbono<sup>106</sup>.

Además, según la bibliografía encontrada, este valor es similar al que presentan los materiales de algunos frenos comerciales<sup>120</sup> ( $\mu= 0.3-0.5$ ).

	$\mu$
<i>40% conversión</i>	0.10
<i>100% conversión</i>	0.36

**Figura 5.4.-** Desgaste de las piezas ensayadas.

A la vista de los resultados, los expertos del INCAR han considerado que los materiales ensayados ofrecen resultados prometedores como posibles elementos de frenado. Sin embargo, estos son ensayos preliminares y sería necesario un estudio más detallado de todas las variables que influyen en la elección de un material para su empleo en este campo.

## **5.4. CONSIDERACIONES FINALES SOBRE EL PROCEDIMIENTO DESARROLLADO**

### **5.4.1. Ventajas e inconvenientes del método**

#### **Ventajas**

- No se requiere carburo de silicio como material de partida al contrario de lo que ocurre en la mayoría de los métodos de obtención de piezas de carburo de silicio, lo que supone un ahorro económico considerable.
- El tratamiento térmico no requiere el empleo de hornos especiales de atmósfera controlada, sino que puede realizarse en un horno convencional de atmósfera oxidante. Esto supone una disminución de la inversión en equipos y se elimina la dependencia del suministro de gases específicos.
- Permite el empleo de cualquier método de conformado, tanto los tradicionales como los más recientes, como es el caso del moldeo por inyección a baja presión.

#### **Inconvenientes**

- La distribución de fases no es homogénea.
- La composición y propiedades finales de las piezas dependen del espesor de las mismas.
- La porosidad de las piezas obtenidas es un tanto elevada, lo que limita su campo de aplicación.

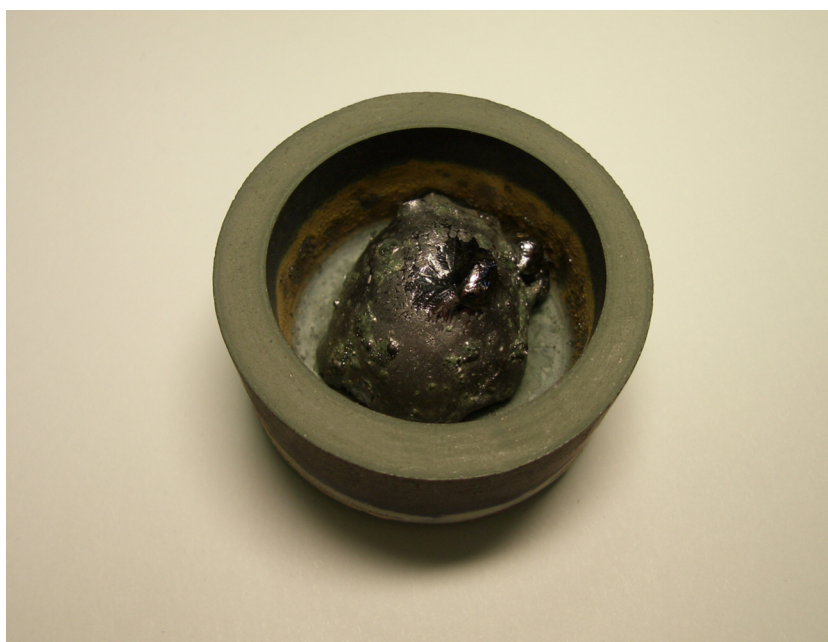
### **5.4.2. Posibles aplicaciones**

Las piezas obtenidas mediante el método presentado en esta tesis comparten muchas características con los materiales de SiC unidos por nitruro/oxinitruro de silicio y, por tanto, también comparten sus aplicaciones:

Las aplicaciones de este material incluyen tubos protectores de termopares y componentes de bombas de metales fundidos. Aunque también se emplea en boquillas de pulverización de gases, difusores, deflectores, etc.

Para tratar de evaluar si, efectivamente, piezas (crisoles), fabricados por el procedimiento descrito en esta tesis son adecuadas para aplicaciones con altos requisitos de estabilidad térmica, se realizó la prueba que se describe a continuación:

Se pretendía comprobar la resistencia al choque térmico de las piezas obtenidas mediante el este procedimiento y al mismo tiempo su validez para su empleo en la industria de la fundición de metales. Para ello se realizó un ensayo de fusión de silicio en polvo en un horno de inducción con uno de los crisoles que habíamos fabricado. El crisol estuvo en contacto con una base de grafito que pasó de 25°C a 1000°C en 60 segundos. La temperatura del crisol llegó a 1500°C y se dejó enfriar libremente hasta temperatura ambiente. Como se puede ver en la siguiente figura, el crisol soportó sin problemas los cambios de temperatura. También podemos observar que el metal fundido no se pegó a las paredes del crisol. Se deduce, por tanto, que es un material muy prometedor para su empleo en industrias en las que se trabaja con metales fundidos.



**Figura 5.26.-** Silicio contenido en uno de los crisoles de SiC fabricados en el ICG, después de un ensayo de fusión en horno de inducción.



# 6. Conclusiones



1.- Se ha desarrollado un nuevo procedimiento de obtención de piezas de SiC a partir de preformas de Si, mediante su inmersión en lechos carbonosos.

2.- Se han puesto a punto todas las partes del proceso de fabricación de preformas de Si mediante LPIM. De este modo se ha establecido que el sistema dispersante que proporciona mejor fluidez a las suspensiones de Si consiste en la combinación de 0.5% de ODA y 0.15% de SP 3000 y que la temperatura de trabajo más adecuada es de 85°C. El tiempo y la presión de inyección varían en función de las características geométricas del molde.

Se ha considerado que el LPIM es el tipo de procesamiento más adecuado para la obtención de éstas preformas ya que:

- Permite obtener piezas “near net shape”, sin necesidad de un rectificado posterior.
- Permite el conformado de piezas sumamente complejas que no podrían obtenerse por otros métodos.
- No se requiere la manipulación de las piezas tras la eliminación de aglomerantes sino que se puede realizar en el mismo ciclo que la carburación.

3.- Se ha determinado que el tratamiento térmico idóneo para la eliminación de ligantes consiste en un ciclo hasta 1000°C a 2°C/min con un pozo a 215°C de 120 min. y otros dos a 250°C y 350°C de 90 min. cada uno. El ciclo térmico de carburación más eficaz para probetas con 5% de grafito comprende una rampa de calentamiento a 5°C/min hasta 1200°C, seguida de otra a 2°C/min hasta 1350°C/min con un pozo de 5 horas y una última rampa a 1°C/min hasta 1375°C con un pozo de 5 horas. Estos ciclos permiten obtener piezas con pocos defectos, bien ligadas, y con un alto porcentaje de SiC.

4.- Se ha determinado que para piezas tratadas a partir de preformas libres de grafito el grado de carburación aumenta de manera directamente proporcional a la temperatura de procesamiento dentro del rango entre 1300°C y 1400°C.

5.- Se ha determinado que la adición de pequeñas cantidades de grafito a las preformas produce un incremento en la velocidad de carburación y en el contenido de SiC de las piezas obtenidas.

6.- Se ha propuesto un mecanismo termodinámico que consiste básicamente en la reacción del Si de las preformas con el CO generado en el lecho para producir inicialmente SiC, SiO<sub>2</sub>

y SiO. A partir de ahí, la relación  $P_{CO}/P_{N_2}$  determina la formación de  $Si_3N_4$ ,  $Si_2N_2O$  o más SiC, de tal manera que para valores muy bajos predomina la reacción entre Si metálico y  $N_2$  para formar  $Si_3N_4$ .

Se ha comprobado que el mecanismo propuesto es coherente con todos los fenómenos observados, cuyas líneas principales son:

- Que las fases que aparecen son SiC,  $Si_2N_2O$ ,  $Si_3N_4$  y  $SiO_2$ .
- La distribución de fases no es totalmente homogénea.
- El transporte de carbono se hace en fase gas.

7.- Se ha realizado un estudio comparativo del proceso propuesto en esta tesis con otros ya existentes y se han establecido como principales ventajas el ahorro que supone el empleo de Si como materia prima, el uso de hornos convencionales frente a los de atmósfera controlada, y que admite cualquiera de los métodos de conformado empleados en materiales cerámicos.

8.- Se ha propuesto que las piezas fabricadas por este procedimiento tienen un gran potencial de aplicación en aquellos usos en los que tradicionalmente se vienen empleando materiales de SiC unidos por  $Si_3N_4$  y/o  $Si_2N_2O$ .

9.- Se ha patentado el procedimiento propuesto (Nº patente: ES 2 229 944 B2).

## 7. Bibliografía



- <sup>1</sup> W. D. Callister, Jr. *Materials Science and Engineering*, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York.
- <sup>2</sup> C. Cranmer, “Overview of technical, engineering and advanced ceramics”, *Engineering Materials Handbook, Ceramic and Glasses*. Vol. 4, ASM International, 1991.
- <sup>3</sup> David W Richerson, “Advanced Ceramic Materials”, pags. 65-88, en *The Handbook of Advanced Materials*, James K. Wessel, Wiley, 2004.
- <sup>4</sup> R. Nielsen “Zirconium and zirconium compounds” pags. 697-723 in *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 39. Edited by Wiley-VCH Weinheim, Germany, 2003.
- <sup>5</sup> L. Pauling, “The Nature of the Chemical Bond” 3<sup>a</sup> ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960.
- <sup>6</sup> M. Aparicio, A. Durán, “Materiales compuestos C/SiC para aplicaciones estructurales de alta temperatura. Parte I: estabilidad termodinámica y química” *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 39 [6] 687-698, (2000).
- <sup>7</sup> W. D. G. Boecker, R. H. J. Hamminger, J. Huber, A. Roosen, “Covalent high performance ceramics” *Advanced materials* 4 [3] 169-178, (1992).
- <sup>8</sup> S Hampshire, “Nitride ceramics” R. W. Cahn, P Haasen, E J. Kramer, *Materials Science and Technology*, VCH, Weinheim, Germany, vol. 11, págs. 119-171 (1994).
- <sup>9</sup> M. J. Hoffmann, “Relationship between microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics”, *Pure and Applied Chemistry*, 67[6], 939-46, (1995).
- <sup>10</sup> A. Bondanini, F. Monteverde, A. Bellosi, “Influence of powder characteristics and powder processing routes on microstructure and properties of hot pressed silicon nitride materials” *Journal of Materials Science*, 36 [2], 4851-4862, (2001).

- <sup>11</sup> J. Heinrich, M. Boehmer, "Microstructure and mechanical properties of hot-isostatic pressed silicon nitride" *Science of Ceramics*, 11, pp. 439-446, (1981).
- <sup>12</sup> A.J. Moulson, "Review of reaction-bonded silicon nitride: its formation and properties" *Journal of Materials Science*, 14 [5], 1017-1051, (1979).
- <sup>13</sup> H. Lee, R.F. Speyer, "Pressureless sintering of boron carbide" *Journal of the American Ceramic Society*, 86 [9], 1468-1473, (2003).
- <sup>14</sup> R.F. Speyer, H. Lee, "Advances in pressureless densification of boron carbide" *Journal of Materials Science* 39 [19], 6017-6021, (2004).
- <sup>15</sup> K.A. Schwetz, W. Grellner, "Influence of carbon on the microstructure and mechanical properties of sintered boron carbide" *Journal of the Less-Common Metals*, 82 [1-2], pp. 37-34, (1981).
- <sup>16</sup> R. Telle, G. Petzow, "Strengthening and toughening of boride and carbide hard material composites", *Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing*, A105-106, 97-104, (1988).
- <sup>17</sup> T. Vasilos, S. K. Dutta, "Low temperature hot pressing of boron carbide and its properties", *American Ceramic Society Bulletin*, 53 [5], 453-4 (1974).
- <sup>18</sup> K. A. Schwetz, Sigl, S. Lorenz, L. Pfau, "Mechanical properties of injection molded B4C-C ceramics" *Journal of Solid State Chemistry*, 133 [1], 68-76, (1997).
- <sup>19</sup> K. Yamada, P. Mohri, "Silicon carbide ceramics" vol. 1, Somiya, S. y Inomata, Y., Elsevier, Barking, U. K. pág. 13, (1991).
- <sup>20</sup> S. Amari, P. Hoppe, E. Zinner, R. S Lewis, "Interstellar silicon carbide with unusual isotopic compositions: grains from a supernova?" *Astrophysical Journal*, 394[2, Pt. 2], L43-6, (1992).

- 
- <sup>21</sup> Hoppe, Peter; Amari, Sachiko; Zinner, Ernst; Ireland, Trevor; Lewis, Roy S. "Carbon, nitrogen, magnesium, silicon, and titanium isotopic compositions of single interstellar silicon carbide grains from the Murchison carbonaceous chondrite", *Astrophysical Journal*, 430[2, PT. 1], 870-90 (1994).
- <sup>22</sup> D. D. Clayton, "Placing the sun and mainstream SiC particles in galactic chemodynamic evolution", *Astrophysical Journal*, 484[1, Pt. 2], L67-L70 (1997).
- <sup>23</sup> F. X. Timmes, D. D. Clayton, "Galactic evolution of silicon isotopes: Application to presolar SiC grains from meteorites". *Astrophysical Journal*, 472[2, Pt. 1], 723-741, (1996).
- <sup>24</sup> H. Moissan, "Carbon silicide in the meteorite from canon Diablo", *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences*, 140, 405, (1905).
- <sup>25</sup> J. J. Berzelius "Untersuchung über die Flusspathsäure und deren merkwürdigsten Verbindungen" (Investigations on Fluoric Acid and its most Remarkable Compounds). *Ann. Phys.*, Vol. 1, 169-230, (1824).
- <sup>26</sup> E. G. Acheson, "Production of Artificial Crystalline Carbonaceous Material," US Patent n° 492,767 (1893).
- <sup>27</sup> J. A. Lely, "Darstellung von Einkristallen von Silicium Carbid und Beherrschung von Art und Menge der eingebauten Verunreinigungen" (Preparación de monocristales de carburo de silicio y control de la naturaleza y cantidad de impurezas), *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, vol. 32, pp. 229-236, (1955).
- <sup>28</sup> J. A. Lely, "Sublimation Process for Manufacturing Silicon Carbide Crystals," United States Patent 2,854,364, (1958).
- <sup>29</sup> H. Baumhauer, "Carborundum crystals" *Zeitschrift fuer Kristallographie und Mineralogie*, 50, 33-39, (1912).

- <sup>30</sup> Baumhauer, H. "The various modifications of carborundum and the occurrence of polytypes." *Zeitschrift fuer Kristallographie und Mineralogie* , 55 249-59, (1915).
- <sup>31</sup> C. J. Schneer, "Polymorphism in one dimension" *Acta Crystallographica*, 8 [5], 279-285, (1955).
- <sup>32</sup> L.S. Ramsdell, "Studies in silicon carbide", *American Mineralogist*, 32, 64-82 (1947).
- <sup>33</sup> A. R. Verma, P. Krishna, " Polymorphism and Polytypism in Crystals". Wiley , New York, (1966)
- <sup>34</sup> W. F. Knippenberg, "Growth Phenomena in Silicon Carbide", *Philips Research Reports*, 18, 161-274 (1963).
- <sup>35</sup> Y. Inomata, M. Mikimoto, Z. Inove, and H. Tanaka, "Thermal Stability of the Basic Structures of SiC," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 77 [4] 130-135 (1969).
- <sup>36</sup> D.Pandey, P. Krishna "The origin of polytype structures" *Progress in Crystal Growth and Characterization*, 7 [1-4] 213-258, (1983).
- <sup>37</sup> Shin Sugiyama, Togaya Motohiro, "Phase relationship between 3C- and 6H-silicon at high pressure and high temperature" *Journal of American Ceramic Society*, 84 [12], 3013-16, (2001).
- <sup>38</sup> T. F. Page, *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides, and Borides*. Editor, R Freer, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 197-214, (1990).
- <sup>39</sup> A. R. Kieffer, P. Ettmayer, E. Angel, A. Schmidt, "Phase Stability of SiC in the Ternary System" *Silicon Carbide, Proc. Int. Conf.*, 2nd (1969), 4,S153-S166.
- <sup>40</sup> N. W. Jepps, T. F. Page, "The 6H-3C 'Reverse' Transformation in Silicon Carbide Compacts" *Journal of the American Ceramic Society*, 64, 12, C-177-C-178, (1981).

- 
- <sup>41</sup> A. R. Kieffer, P. Ettmayer, E. Gugel, and A. Schmidt, "Phase stability of silicon carbide in the ternary system silicon-carbon-nitrogen" Editor: Henisch, Heinz K., Silicon Carbide, Proceedings on the International Conference, 2<sup>nd</sup> Pergamon, New York, 4, S153-S166 (1969).
- <sup>42</sup> P. T. B. Shaffer "The SiC phase in the system SiC-B<sub>4</sub>C-C" Materials Research Bulletin, 4 [3], 213-219, (1969).
- <sup>43</sup> K. Liethschmidt "Silicon Carbide"; pp. 457-468 in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 32. Edited by Wiley-VCH Weinheim, Germany, 2003.
- <sup>44</sup> P. T. B. Shaffer, "Effect of crystal orientation on hardness of silicon carbide" Journal of the American Ceramic Society, 47,[9], 466 (1964).
- <sup>45</sup> Encyclopedia of Materials: Science and Technology, vol. 9, K. H. J. Buscow, R. Cahn, M. C. Flemings et al., Elsevier ScienceLtd, Oxford, UK. (2001).
- <sup>46</sup> K. A. Schwetz, "Silicon carbide based hard materials" Handbook of Ceramic Hard Materials, vol 2, pag 683-748, Ralf Riedel, Wiley, Verlag GmbH, Weimheim, (2000).
- <sup>47</sup> L. Patrick, W.J. Choyke, Static Dielectric Constant of SiC. Physical Review B: Solid State, 2, 2255-2256, (1970).
- <sup>48</sup> Y. Goldberg, M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev in "Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, SiC, BN, SiC, SiGe" Eds. M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, M. S. Shur, John Wiley & Sons, Inc., New York, (2001), 93-148.
- <sup>49</sup> P. T. B. Shatter, R.G. J. Naum, "Refractive index and dispersion of beta silicon carbide" Journal of the Optical Society of America, 59 [11], 1498, (1969).
- <sup>50</sup> P. Matje, K. A. Schwetz, "Ceramic Transactions, Ceramic Powder Science II", A, Vol.1, p.460.ed. G. L. Messing, E. R. Fuller, Jr. and H. Hausner, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio (1988).

- <sup>51</sup> H. Greenewald Jr., “Indirect arc metal melting furnace method” US pat 3975578 (1976).
- <sup>52</sup> K. Biswas, “Liquid phase sintering of SiC ceramics with rare earth sesquioxides” Tesis Doctoral, Max-Planck Institut für Metallforschung, Universidad de Stuttgart (2002).
- <sup>53</sup> N. K. Reddy, “Preparation and properties of boron carbide-infiltrated silicate-bonded silicon carbide refractories” *Journal of Materials Science Letters*, 18 [10], 831-832, (1991).
- <sup>54</sup> P. Pastila, V. Helanti, A.-P. Nikkilä, T. Mäntylä, “Microstructural determination in some SiC hot gas filters” *Advances in Applied Ceramics*, 104 [2] 65-78, (2005).
- <sup>55</sup> V. P. Sivov, “Clay-silicon carbide refractories based on technogenic materials produced by slip casting,” *Glass Ceramics*, 58 [9-10] 322-325 (2002).
- <sup>56</sup> P. Pastila, A. P. Nikkila, T. Mäntylä, E. Lara-Curzio, “Tensile testing of SiC-based hot gas filter at 600°C water vapour” *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 26 [8] 69-76, (2005).
- <sup>57</sup> L. Wei, W. Zhu, T. Guo, “New process for producing clay-bonded silicon brick for zinc retorting” *Youse Jinshu, Yelian Bufen*, [5], 49-51 (2005).
- <sup>58</sup> P. Pastila, V. Helanti, A.-P. Nikkila, T. Mantyla, “Environmental effects on microstructure and strength of SiC-based hot gas filters” *Journal of the European Ceramic Society*, 21 [9] 1261-1268, (2001).
- <sup>59</sup> Zhong-Zhou Yi, Zhi-Peng Xie, Yong Huang, Jing-Tao Ma and Yi-Bing Cheng, “Study on gelcasting and properties of recrystallized silicon carbide” *Ceramics International*, 28 [4] 369-376, (2002).
- <sup>60</sup> N. Orlovskaja, H. Peterlik, W. Steinkellner, K. Kromp, “Prediction of strength of recrystallized silicon carbide from pore size measurement. Part I. The bimodality of the distribution” *Journal of Materials Science*, 35 [3] 699-705, (2000).

- 
- <sup>61</sup> Z-P. Xie, Y. B. Cheng, and Y. Huang, "Formation of silicon nitride bonded silicon carbide by aqueous gelcasting," *Materials Science & Engineering, A*, 349 [1] 20-28 (2003).
- <sup>62</sup> R. Ramachandra, and T. S. Kannan, "Slip Cast Nitride-Bonded Silicon Carbide Bodies," *Materials Chemistry and Physics*, 75 [1] 270-275 (2002).
- <sup>63</sup> Z-Z. Yi, Z-P. Xie, J-T. Ma, Y. Huang, and Y-B. Cheng, "Study on gelcasting of silicon nitride-bonded silicon carbide refractories," *Materials Letters*, 56 [6] 895-900 (2002).
- <sup>64</sup> Y. Zhang, "Microstructures and mechanical properties of silicon nitride bonded silicon carbide ceramic foams" *Materials Research Bulletin* 39 [6], 755-761, (2004).
- <sup>65</sup> R. Ramachandra, H. N. Roopa, T. S. Kannan, "Dispersion, slip casting and reaction nitridation of silicon-silicon carbide mixtures" *Journal of the European Ceramic Society*, 19 [12], 2145-2153, (1999).
- <sup>66</sup> Malcolm E. Washburn "A silicon carbide refractory bonded with silicon oxynitride" *Refractories*, 39[10], 412-16, (1963).
- <sup>67</sup> L. K. L. Falk, "Microstructural development during liquid phase sintering of silicon carbide ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, 17, 983-994 (1997).
- <sup>68</sup> V. A. Izhevskiy, L. A. Genova, A. H. A. Bressiani, and J. C. Bressiani, "Liquid phase sintered SiC ceramics from starting materials of different grade," *Cerâmica*, 50 [315], 261-267, (2004).
- <sup>69</sup> M. Keppeler, H.-G. Reichert, J. M. Broadley, G. Thurn, I. Wiedmann, and F. Aldinger, "High Temperature Mechanical Behaviour of Liquid Phase Sintered Silicon Carbide," *Journal of the European Ceramic Society*, 18, 521-26, (1998).
- <sup>70</sup> Choi, Heon-Jin; Lee, June-Gunn; Kim, Young-Wook, "Oxidation behavior of liquid-phase sintered silicon carbide with aluminum nitride and rare-earth oxides ( $\text{Re}_2\text{O}_3$ , where  $\text{Re} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}$ )" *Journal of the American Ceramic Society* 85[9], 2281-2286, (2002).

- <sup>71</sup> S. Prochazka, “Role of boron and carbon in the sintering of silicon carbide” *Special Ceramics*, 6, 171-81, (1975).
- <sup>72</sup> G. H. Wroblewska, E. Nold and F. Thümmeler, “The role of boron and carbon additions on the microstructural development of pressureless sintered silicon carbide” *Ceramics International*, 16[4], 201-209, (1990).
- <sup>73</sup> <sup>1</sup> G. Magnani, L. Beaulardi, L. Pilotti, “Properties of liquid phase pressureless sintered silicon carbide obtained without sintering bed” *Journal of the European Ceramic Society*, 25 [9], 1619-1627, (2005).
- <sup>74</sup> Paik, Ungyu; Park, Hyeon-Cheol; Choi, Sung-Churl; Ha, Chang-Gi; Kim, Jae-Won; Jung, Yeon-Gil. “Effect of particle dispersion on microstructure and strength of reaction-bonded silicon carbide” *Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing*, A334[1-2], 267-274. (2002)
- <sup>75</sup> P. Sangsuwan, J. A. Orejas, J. E. Gatica, S. N. Tewari, and M. Singh “Reaction-bonded silicon carbide by reactive infiltration” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40[23] 5191-5198, (2001).
- <sup>76</sup> P. Popper, “The Preparation of Dense Self-Bonded Silicon Carbide”; p. 209 in *Special Ceramics*. Edited by P. Popper. Heywood Press, London, U.K., 1960.
- <sup>77</sup> C. W. Forrest, P. Kennedy, and J. V. Shennan, “The Fabrication and Properties of Self-Bonded Silicon Carbide Bodies”; pp. 99–123 in *Special Ceramics*, Vol. 5. Edited by P. Popper. British Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent, U.K., 1972.
- <sup>78</sup> P. Chakrabarti, S. Ghosh, and J. Mukerji, “Influence of grain size, free silicon content and temperature on the strength and toughness of reaction-bonded silicon carbide,” *Ceramics International*, 20 [5] 283–86 (1994).
- <sup>79</sup> S. Prochazka, ‘Mass transport phenomena in ceramics’, ed. A. R. Cooper and A. H. Heuer, Vol.9, Plenum Press, New York (1975) p.421.

- 
- <sup>80</sup> Z. H. Huang, D. C. Jia, Y. Zhou, Y. J. Wang, "Effect of a new additive on mechanical properties of hot pressed silicon carbide" *Materials Research Bulletin*, 37, 933-940, (2002).
- <sup>81</sup> X.F. Zhang, Q. Yang, L.C. De Jonghe, "Microstructure development in hot-pressed silicon carbide: Effects of aluminum, boron, and carbon additives" *Acta Materialia* 51 [13], 3849-3860, (2003).
- <sup>82</sup> P. Greil, T. Lifka and A. Kaindl "Biomorphic cellular silicon carbide ceramics from wood: I. Processing and Microstructure" *Journal of the European Ceramic Society*, 18 [14] 1961-1973, (1998).
- <sup>83</sup> T. Ota, M. Takahashi, T. Hibi, M. Ozawa, and H. Suzuki, "Biomimetic process for producing SiC wood," *Journal of the American Ceramic Society*, 78[12], 3409-11, (1995).
- <sup>84</sup> D.-W. Shin, S.S. Park, Y.-H. Choa, K. Niihara, "Silicon/silicon carbide composites fabricated by infiltration of a silicon melt into charcoal" *Journal of the American Ceramic Society*, 82 [11], 3251-3253, (1999).
- <sup>85</sup> E. Vogli, H. Sieber, P. Greil, "Biomorphic SiC-ceramic prepared by Si-vapor phase infiltration of wood" *Journal of the European Ceramic Society* 22 [14-15], 2663-2668, (2002).
- <sup>86</sup> W.R. Haigis, M.A. Pickering, "Monolithic  $\beta$ -SiC parts produced by CVD" *Materials and Design*, 14 [2], 130-132, (1993).
- <sup>87</sup> <sup>1</sup> Qian-Gang Fua, He-Jun Li, a, , Xiao-Hong Shia, Ke-Zhi Lia, Jian Weia and Zhi-Biao Hua, "Synthesis of silicon carbide nanowires by CVD without using a metallic catalyst" *Materials Chemistry and Physics*, 100 [1] 108-111, (2006).
- <sup>88</sup> Y. Ohshita, "Reactants in SiC chemical vapor deposition using  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$  as a source gas" *Journal of Crystal Growth*, 147 [1-2] 111-116, (1995).

- <sup>89</sup> P. Pirouz, C. H. Wu, C. Jacob, X. J. Ning, and S. Nishino, "Epitaxial growth of 3C-SiC on Si(111) from hexamethyldisilane," *Journal of Crystal Growth*, 158 [4] 480-490 (1996).
- <sup>90</sup> A. Josiek, and F. Langlais, "Residence-time dependent kinetics of CVD growth of SiC in the MTS/H<sub>2</sub> system," *Journal of Crystal Growth*, 160 [3] 253-260 (1996).
- <sup>91</sup> J. Schlichting, "Chemical vapor deposition of silicon carbide" *Powder Metallurgy International*, 12 [3, 4], 141-147, 196-200, (1980).
- <sup>92</sup> R. M. German, A. Bosé, "Injection moulding of metals and ceramics" *Metal Powder Industries Federation*, Princeton, New Jersey, USA (1997).
- <sup>93</sup> M. R. Barone, J. C. Ulicny, "Removal of organic binder in ceramic powder compact", *Journal of American Ceramic Society*, 73, [11], 3323-3333, (1990).
- <sup>94</sup> S. W. Kim, H-W Lee, H. Song, "Effect of minor binder on capillary structure evolution during wicking", *Ceramics International*, 25, 671-676, (1999).
- <sup>95</sup> W. Hesse, P. Trübenbach, "A new access to hardmetal parts by injection moulding using a polyacetal based system", *Proceedings of Euro PM'96 Processing*, Pag. 39-43 (1996).
- <sup>96</sup> T. Shimizu, T. Sano, "A debinding method using supercritical CO<sub>2</sub> on MIM process". *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, vol. 19, 207-212 (1996).
- <sup>97</sup> A. N.Klein, J. L. R. Muzart, A. R. Souza, M. C. Fredel, P. A. P. Hausen, M. N. Rubens, "Process extraction by plasma of junction in obtained pieces by molding powders by injection", US patente WO 00/73002 A1, (2000).
- <sup>98</sup> P. A. P. Wennhausen, M. C. Fredel, C. Binder, R. M. do Nascimento, W. Ristow, V. Pedroni, "Industrial plasma reactor for processing MIM parts", *Proceedings of Powder Metallurgy World Congress*. pag. 153-158, (2001).

- 
- <sup>99</sup> Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 31. Edited by Wiley-VCH Weinheim, Germany, pag. 401-431, 2003.
- <sup>100</sup> A. Einstein, "Eine neue bestimmung der molekul dimension" Annalen der Physik, 19, 289-306, (1906).
- <sup>101</sup> M. Money, "The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles" Journal of Colloid Science, 6, 162-170, (1951).
- <sup>102</sup> S. H. Maron, P. E. Pierce, "Application of Ree-Eyring generalized flow theory to suspensions of spherical particles" Journal of Colloid Science, 11, 80-95, (1956).
- <sup>103</sup> J. M. Krieger, T. J. Dougherty, "A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres" Transactions of the Society of Rheology, 3, 137-152, (1959).
- <sup>104</sup> T. Dabak, O. Yucel, "Shear viscosity behavior of highly concentrated suspensions at low and high shear rates" Rheologica Acta, 25,[5] 527, (1986).
- <sup>105</sup> H. Eilers, "The viscosity of emulsions made of highly viscous materials as a function of concentration" Kolloid-Zeitschrift, 97, 313-321, (1941).
- <sup>106</sup> J. K. Wright, M.J. Edirisinghe, J. G. Zhang, J. R. G. Evans, "Particle packing in ceramic injection molding" Journal of American Ceramic Society, 73[9], 2653-2658, (1990).
- <sup>107</sup> J. S. Chong, E. B. Christiansen, A. D. Baer, "Flow of viscous fluid through a circular pipe" Journal of Applied Polymer Science, 15, 369-379, (1971).
- <sup>108</sup> D. M. Liu, "Particle parking and rheological property of highly –concentrated ceramic suspensions:  $\phi_m$  determination and viscosity prediction" Journal of Materials Science, 35, 5503-5507, (2000).
- <sup>109</sup> J. J. Reddy, N. Ravi, M. Vijayakumar, "A simple model for viscosity of powder injection moulding mixes with binder content above powder critical binder volume concentration" Journal of the European Ceramic Society, 20, 2183-2190, (2000).

- <sup>110</sup> R. M. Grimshaw, "The Chemistry and Physics of Clays" 4th Ed., Ernest Benn Limited, Londres (1992).
- <sup>111</sup> S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers", Journal of the American Chemical Society, 60, 309-319 (1938).
- <sup>112</sup> B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", 2nd Ed. Addison-Wesley Publishing Company INC., (1978).
- <sup>113</sup> Ana María Méndez Lázaro, "Materiales compuestos de carbono para sistemas de frenado", Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 2001.
- <sup>114</sup> J. E. Zorzi, C. A. Perottoni, J. A. H. DaJornada, "Hard-skin development during binder removal from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based green ceramic bodies" Journal of Materials Science 37 [9], 1801-1807, (2002).
- <sup>115</sup> J. E. Zorzi, C. A. Perottoni, J. A. H. DaJornada, "Wax-based binder for low-pressure injection molding and the robust production of ceramic parts" Industrial Ceramics, 23 [1] 47-49 (2003).
- <sup>116</sup> S. A. Franklin, B. Rand, "Reactions of silicon and carbon in reducing atmospheres", Engineering with Ceramics (British Ceramic Proceedings) 59, 243-254, (1999).
- <sup>117</sup> M. Scheffler, E. Pippel, J. Woltersdorf, P. Greil, "In situ formation of SiC-Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O micro-composite materials from preceramic polymers" Materials Chemistry and Physics, 80, 565-572, (2003).
- <sup>118</sup> B. Kumar, M. M. Godkhindi, "Studies on the formation of SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O during pyrolysis of rice husks" Journal of Materials Science Letters, 15, 403-405, (1996).
- <sup>119</sup> L. Y. Sun, K. C. Gong, "Silicon based materials from rice husks and their applications" Industrial & Engineering Chemistry Research, 40 [25], 5861-5877, (2001).

- <sup>120</sup> A. Méndez, R. Santamaría, M. Granda, R. Menéndez “Preparation and characterisation of pitch-based granular composites to be used in tribological applications” *Wear*, 258, 1706–1716, (2005).



# 8. Bibliografía generada





OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 229 944**

② Número de solicitud: 200302402

⑤ Int. Cl.

**C04B 35/573** (2006.01)

**C04B 41/50** (2006.01)

**C01B 31/36** (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

② Fecha de presentación: **15.10.2003**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **16.04.2005**

Fecha de la concesión: **15.02.2006**

④ Fecha de anuncio de la concesión: **01.04.2006**

④ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**01.04.2006**

⑦ Titular/es:

**Universidade de Santiago de Compostela  
Edificio CACTUS-CITT-Campus Sur  
15782 Santiago de Compostela, A Coruña, ES**

⑦ Inventor/es: **Valcárcel Juárez, Víctor;**

**Guitián Rivera, Francisco;**

**Gómez Boado, Mónica y**

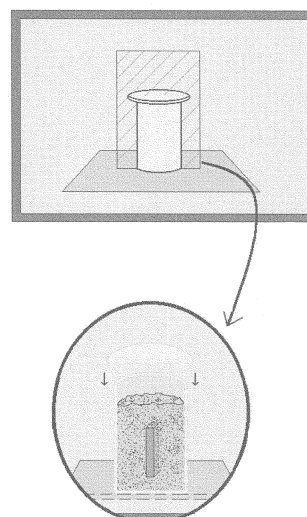
**Pérez Vázquez, Antonio**

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Procedimiento de obtención de piezas y recubrimientos superficiales de carburo de silicio.**

⑤ Resumen:

Procedimiento de obtención de piezas y recubrimientos superficiales de carburo de silicio, por tratamiento térmico de compactos o de capas superficiales de polvo de silicio metal, sumergidos en lechos de materiales carbonosos. La carburación se lleva a cabo introduciendo materiales compuestos mayoritariamente por Si en el interior de un material carbonoso en polvo, elegido entre carbón, coque, grafito, o cualquier otro con composición mayoritaria en carbono. Las piezas y los recubrimientos obtenidos son muy estables térmicamente (muy refractarios), presentan una muy buena tolerancia al choque térmico y gran resistencia a la abrasión.



ES 2 229 944 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

## ES 2 229 944 B2

### DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de piezas y recubrimientos superficiales de carburo de silicio.

5 Procedimiento de obtención de piezas y recubrimientos superficiales de carburo de silicio, por tratamiento térmico de compactos o de capas superficiales de polvo de silicio metal, sumergidos en lechos de materiales carbonosos. Se obtienen piezas o recubrimientos de carburo de silicio muy estables térmicamente (muy refractarios) que presentan una muy buena tolerancia al choque térmico y gran resistencia a la abrasión, consecuencia de las excelentes propiedades intrínsecas del carburo de silicio (SiC).

10 Aunque la composición mayoritaria de las piezas y recubrimientos obtenidos es SiC, también pueden aparecer porcentajes pequeños de un vidrio silíceo, así como restos de silicio metal sin reaccionar, y nitruros y oxinitruros de silicio. Estos componentes contribuyen a que las partículas de carburo estén perfectamente ligadas en el material. Es decir, el material obtenido es mayoritariamente carburo de silicio, y puede estar ligado por una pequeña porción de un “pegamento” compuesto básicamente por sílice, nitruro de silicio y oxinitruro de silicio.

Las ventajas del procedimiento que se describe en esta invención son las siguientes:

- 20 - Las temperaturas a las que se produce el carburo de silicio son relativamente bajas (a partir de 1200°C).
- Las materias primas necesarias son abundantes y baratas (silicio y carbón en polvo).
- Las piezas de SiC pueden ser producidas en hornos convencionales. Se usa aquí el término “horno convencional” en contraposición a los hornos de atmósfera controlada (gases nobles, vacío, atmósferas reductoras, etc.).

25 Esta última ventaja es particularmente importante, ya que el SiC es un material no oxídico; es decir, no contiene oxígeno en su composición. Esto hace que sea muy difícil de obtener en hornos convencionales, siendo por lo común necesario utilizar hornos con atmósferas controladas, lo que supone un importante coste añadido.

30 El SiC es un material intensamente investigado en la actualidad, tanto por sus propiedades estructurales como por sus características semiconductoras. La tecnología de fabricación del SiC no ha sufrido muchas variaciones desde los años 60-80, y los procedimientos existentes pueden resumirse de forma esquemática como sigue.

35 El SiC puede obtenerse como polvo (no sinterizado) mediante el proceso Acheson ( $\text{SiO}_2 + \text{C} = \text{SiC} + \text{CO}$ ), o bien mediante la pirólisis de policarbosilanos. Sin embargo, a partir de este polvo de SiC resulta muy difícil la producción de piezas densas de SiC, ya que para sinterizar el SiC hace falta recurrir a procedimientos extremadamente complicados y, por tanto, costosos.

Todas estas dificultades han limitado los métodos de fabricación de piezas de carburo a tres vías:

40 1.- SiC ligado por medio de arcillas (SiC ligado por óxidos), resina, vidrios, metales o por nitruro de silicio (Advanced Ceramic Materials, Hamid Mostaghaci, Trans Tech Publications, 1996), (Obtención de materiales compuestos de  $\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4$  por sinterización reactiva para su aplicación en refractarios, A. Núñez, Tesis, Universidades de Santiago de Compostela, 1995).

45 Por ejemplo, el SiC con liga cerámica se fabrica mediante la adición de una arcilla plástica a los granos secos y clasificados de carburo. La temperatura de procesamiento es de, al menos, 1300°C.

50 2.- SiC mezclado con C y Si y ligado por sinterización reactiva. Puede ser conformado en formas complejas, y las piezas no presentan contracción durante su calcinación. Se obtienen a partir de mezclas de SiC y C, que son infiltradas con Si líquido. En las piezas obtenidas por este tipo de procedimientos la proporción inicial de SiC a C es muy variable:

55 - En el caso de partir del 100% de C, una fibra de carbón es infiltrada con Si líquido (W.B. Hilling, Tailoring of Si/SiC composites for Turbine Applications, Ceramic for High Performance Applications II, J.J. Burke, E.N. Lenoe, y R.N. Katz, Ed. Brook Hill, 1978).

- En el otro extremo, el menor porcentaje de C se emplea cuando una pieza de SiC se fabrica con un pequeño porcentaje de carbono (M.G. Rogers, High Pressure Slip Casting of Silicon Carbide, Ceramic for High Performance Applications II, J.J. Burke, E.N. Lenoe, y R.N. Katz, Ed. Brook Hill, 1975, pp 87-97).

60 3.- SiC sinterizado por presión en caliente con aditivos de sinterización. Es el material más resistente de los conocidos de SiC, y mantiene sus propiedades hasta temperaturas muy altas (1500°C). Uno de los aditivos más comúnmente utilizados es el carburo de boro (S.R. Billington, J. Chown, A.E.S. White, “The sintering of Silicon Carbide”. Special Ceram., 1964, pp 19-34); (P.T.B. Shaffer, “Growth and densification of Silicon Carbide crystalline masses”. Conference of the International Committee on Silicon Carbide, Vienna, Oct 1969); (S. Prochazka. “Investigation of ceramics for high temperature turbine vanes”. Technical Report S.R.D. 74-04); (General Electric Company, Dec 1973); (S. Prochazka, R. M. Scalan “Effect of Boron and Carbon on sintering of Silicon Carbide”. J. Am. Ceram. Soc., Vol 58, (nº 1/2), 1975, p 72).

Dentro de los tres grandes grupos descritos anteriormente, los materiales de SiC más comúnmente utilizados son los ligados por óxido, por nitruro o por reacción (sinterización reactiva). Los dos primeros (ligados por óxido o por nitruro) están condicionados en su uso por las propiedades de las fases ligantes, aunque son más baratos. Este tipo de materiales se emplea para piezas grandes, como tuberías y ciclones.

5

El coste del producto autoligado (el tercer grupo) es bastante mayor, puesto que durante el tratamiento térmico se alcanzan los 2000°C y debe realizarse en atmósfera controlada. Por este motivo este material se reserva para pequeños componentes. Otro problema es que el carburo de silicio autoligado contiene una cierta cantidad de silicio que no ha reaccionado y que se deposita en los poros. Este silicio residual funde y exuda a temperaturas por encima de su punto de fusión (1420°C), condicionando el comportamiento de las piezas a alta temperatura.

10

El procedimiento propuesto en la presente invención consiste en la obtención de piezas y recubrimientos de SiC mediante el tratamiento térmico de aglomerados de silicio en polvo. Estos aglomerados están sumergidos durante la calcinación en un lecho compuesto por un material carbonoso en polvo. El procedimiento es válido tanto para producir piezas de carburo de silicio como para recubrir otros materiales (alúmina, grafito, etc) con una fina capa de carburo de silicio. Estos recubrimientos sirven eventualmente como protecciones antifricción o antioxidación, etc.

15

### I.- Piezas de carburo de silicio

Se parte de silicio en polvo, que se somete a una compactación y conformado, de modo que se obtienen piezas de Si con la suficiente resistencia mecánica para permitir su manipulación. Estos compactos son denominados comúnmente “piezas en verde” o también “preformas”. Estas preformas se pueden conformar por cualquiera de los procedimientos tecnológicos empleados extensamente en el campo de los materiales cerámicos.

20

Las piezas de Si en verde se obtienen por conformación de polvos de Si a través de distintos procesos (colado, moldeo por inyección, prensado, etc.). La elección de uno de estos procesamientos o la incorporación de aditivos (por ejemplo, grafito), permite controlar diversos parámetros de las piezas finales: el grado de conversión del Si en SiC, la porosidad final, etc.

25

Una vez obtenidas las piezas conformadas de Si, es necesario someterlas a un tratamiento térmico. Este tratamiento consiste en enterrar completamente las piezas de silicio en un “baño” de material carbonoso en polvo, y calentar el conjunto a temperaturas por encima de 1200°C. En la Figura 1 se representa el esquema de un montaje típico, en el cual una pieza de Si es sumergida en un baño de grafito, y todo ello dentro de un crisol de alúmina con una tapa.

30

La misión principal de este baño de materia carbonosa es aportar el C necesario para la formación de SiC. Además, este baño tiene otras funciones: actúa como soporte conservando la forma de la pieza, y crea una atmósfera reductora que evita la oxidación del silicio. En el caso de las piezas obtenidas mediante moldeo por inyección a baja presión (LPIM), también ayuda a eliminar el ligante (por ejemplo, parafina) por capilaridad.

35

Dado que los materiales carbonosos se consumen por combustión al ser calentados en aire, es necesario limitar la entrada de oxígeno al interior del baño. Esto se consigue simplemente colocando una tapa sobre el crisol que contiene el baño donde se va a proceder al tratamiento. No es necesario que la tapa cierre el crisol de un modo hermético, ya que el baño de material carbonoso actúa como una barrera que consume el oxígeno entrante.

40

Por último, cabe destacar que el empleo de aditivos en la preparación de conformados de silicio en polvo puede proporcionar control sobre diversas variables del procedimiento. Por ejemplo, cuando en la mezcla de polvo de Si se añade como aditivo grafito (u otro material carbonoso), varias propiedades de la pieza final ya carburada se van a ver alteradas. Estos aditivos provocan que la reacción de carburación se lleve a cabo más rápido, a menor temperatura y de un modo más completo.

45

El límite máximo para la cantidad de C que puede añadirse al polvo de Si puede establecerse en el 30% en peso, dado que por estequiometría este es el límite para la cantidad de C presente en el SiC.

50

Dado que, como se ha comentado ya, la fase ligante puede contener porciones de un vidrio que se disuelve al someterlo a un ataque con HF, se ha prestado una especial atención a la resistencia de las piezas frente a un ataque con este ácido. Este ensayo revela de un modo sencillo cuándo las piezas están ligadas mayoritariamente por dicho vidrio. Por ejemplo, las piezas de SiC que contienen un aditivo carbonoso resisten un ataque con HF concentrado durante más de una semana, debido a que presentan fases ligantes de menor contenido en vidrio. Hemos demostrado además, que las piezas de SiC que resisten bien el ataque ácido, tienen también mayor resistencia mecánica.

55

60

### II.- Recubrimientos

Cuando lo que se quiere obtener es un recubrimiento sobre otro material (por ejemplo, alúmina o grafito), lo que se hace es depositar una capa de Si en polvo sobre la pieza escogida. Esta pieza recubierta por una fina capa de silicio se somete al proceso de carburación descrito anteriormente, es decir una calcinación sumergida en material carbonoso, resultando al final una pieza recubierta por una capa homogénea de carburo de silicio. La capa de Si en polvo debe ser lo más homogénea posible, sin grietas ni fisuras que estropearían el recubrimiento.

65

## ES 2 229 944 B2

Para explicar la formación de carburo de silicio, tanto en el caso de las piezas densas como en el de los recubrimientos, se propone el siguiente mecanismo. En el interior del crisol tapado existe una atmósfera muy reductora debido a la presencia de C a alta temperatura. Sin embargo, dado que la tapa del crisol no cierra herméticamente, una pequeña cantidad de aire, y por consiguiente de O<sub>2</sub>, está siempre presente. Evidentemente, esto hace que algo del baño carbonoso se consuma por combustión, pero no supone una pérdida significativa. La reacción del carbono con el oxígeno presente en el aire produce CO(g), que reacciona con el Si en polvo dando lugar a SiC+O<sub>2</sub>. El SiC es el producto buscado con el procesamiento, mientras que el O<sub>2</sub> producido queda de nuevo disponible para reaccionar con el C. El CO producido por este mecanismo es la especie gaseosa que realiza el transporte efectivo del C del baño hasta el interior de las piezas a carburar.

La capa de vidrio que aparece entre los granos de SiC es debida a la oxidación directa del Si. Si esta oxidación se produjera demasiado rápidamente, la capa de SiO<sub>2</sub> frenaría la carburación. Por eso es importante que el proceso se desarrolle en una atmósfera reductora, con baja presión parcial de equilibrio de O<sub>2</sub>, denominada P(O<sub>2</sub>), lo cual se consigue con el baño carbonoso. Las impurezas del Si empleado determinan las propiedades de este vidrio, principalmente su viscosidad.

Desde otro punto de vista, puede considerarse que la fuerza termodinámica que impulsa la reacción de carburación es la P(O<sub>2</sub>). Así, se alcanza un equilibrio en el cual la presión de O<sub>2</sub> se mantiene constante. Si avanza la reacción de carburación se libera O<sub>2</sub>, que es rápidamente consumido por la reacción con el C del baño de material carbonoso, generando CO, que de nuevo queda disponible para continuar el proceso de carburación.

Por tanto, el transporte del C hasta el interior de las piezas a carburar se lleva a cabo mediante una fase gaseosa. Por ello hay que controlar la porosidad de las preformas de Si en polvo, pues deben dejarse huecos por los que el gas pueda circular. Si la pieza de Si fuera compacta, la carburación del Si precisaría de la difusión del C a través de la capa de SiC que se va formando, proceso que es extraordinariamente lento. Además, a medida que la capa de SiC fuera creciendo, el proceso de carburación se ralentizaría progresivamente.

### Ejemplo 1

Fabricación de una probeta de SiC en la cual la etapa de conformación se realiza mediante moldeo por inyección a baja presión (LPIM). El proceso se divide en tres etapas:

1.- Moldeo de la pieza mediante LPIM.

2.- Tratamiento térmico para la eliminación del aglomerante.

3.- Tratamiento térmico que comprende la síntesis del SiC y la sinterización de la pieza.

1.- Se prepara una barbotina con la siguiente composición (tabla 1):

TABLA 1

*Composición de la barbotina*

	Silicio	Parafina	Ácido oleico
Concentración	76.45%	22.43%	1.12%

Se utiliza silicio en polvo de un tamaño medio de grano menor de 63 μm. La parafina empleada es SILIPLAST LP 65 (Zschimmer & Schwarz) cuyo punto de fusión es de 50°C aprox. que actúa como ligante en frío y medio de disolución en caliente. El ácido oleico actúa como dispersante.

Se funde el ligante en el tanque de mezclado, y se va añadiendo el silicio y el dispersante mientras el sistema permanece en agitación. El sistema continúa agitándose durante 24 horas manteniendo la temperatura del tanque a 70°C. Una vez conseguida una mezcla homogénea se procede a la inyección en molde de acero inoxidable manteniendo la temperatura de la tubería y del orificio de salida a 70°C y bajo una presión de 20-30 psi. Tanto el proceso de mezclado como el de inyección fueron realizados en una máquina Peltsman modelo MIGL-33. La pieza así conseguida tiene las mismas dimensiones en verde que el molde, en este caso de 10 x 10 x 50 mm.

2.- Para eliminar el aglomerante se sumerge la pieza en un lecho de grafito dentro de un crisol tapado. En este caso se somete la pieza al tratamiento térmico recomendado por el fabricante (tabla 2), produciéndose así la eliminación de la parafina.

## ES 2 229 944 B2

TABLA 2

*Tratamiento térmico empleado para la eliminación del aglomerante*

T(°C)	Velocidad de calentamiento (°C/min)	Tiempo de permanencia (min.)
100	5	30
300	1	150
400	1	-
500	1.5	-
600	1	-
800	3.5	-
900	1.5	120

3.- Una vez eliminado el aglomerante se somete la pieza a temperaturas mayores para carburar el silicio y sinterizarla. En este caso el ciclo utilizado es el que figura en la tabla 3.

TABLA 3

*Tratamiento térmico de sinterización*

T(°C)	Velocidad de calentamiento (°C/min)	Tiempo de permanencia (min.)
1000	5	-
1350	2	240
1400	2	360
1000	2	-
25	5	-

Una vez enfriada la pieza se retira del lecho de grafito y se limpia de las partículas que le hayan podido quedar adheridas.

Tras este tratamiento se obtiene una pieza con las siguientes dimensiones: 9.6 x 9.6 x 48 mm.

Se hace un análisis de fases por difracción de Rayos X y se observa que las piezas obtenidas tienen SiC como componente mayoritario, además de Si, nitruros y oxinitruros de silicio, y una pequeña cantidad de cristobalita. La Figura 2 muestra un Difractograma típico de una pieza de SiC obtenida según el procedimiento descrito en la presente invención).

La absorción de agua de estas piezas varía entre un 11.8% y 13.7%.

El ensayo de microdureza demuestra que las piezas tienen una dureza que oscila de 700 a 2500 HV en función de la zona de la pieza en donde se haga el ensayo.

La resistencia a flexión de estas piezas es de 50-100 MPa.

### Ejemplo 2

Fabricación de un crisol de SiC para lo cual la etapa de conformación se realiza mediante moldeo por inyección a baja presión (LPIM). Para la obtención del crisol se ha empleado un molde específico para LPIM de acero inoxidable, con los adecuados circuitos de calentamiento y refrigeración. Este molde posee un hueco interior tronco-cónico de 4 cm de diámetro en la base y 5 cm en la parte superior, con una altura de 8 cm y un espesor de pared de 0.5 cm.

## ES 2 229 944 B2

El procedimiento de mezclado e inyección empleado es el mismo que en el ejemplo 1 a diferencia de que en este caso se ha añadido un 3% de grafito con respecto al silicio, quedando la composición de la barbotina del siguiente modo (tabla 4):

TABLA 4

*Composición de la barbotina*

	Silicio	Grafito	Parafina	Acido oleico
Concentración	75.20%	2.26%	21.47%	1.07%

El silicio tiene un tamaño medio de grano menor de 63  $\mu\text{m}$ .

La parafina es SILIPLAST LP 65 (Zschimmer & Schwarz).

El grafito tiene un tamaño de partícula menor de 63  $\mu\text{m}$ .

El ciclo de eliminación de aglomerante se realiza de igual manera que en el ejemplo 1.

El tratamiento para la sinterización y formación de carburo se varía como se refleja en la tabla 5:

TABLA 5

*Tratamiento térmico de sinterización*

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Velocidad de calentamiento ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	Tiempo de permanencia (min.)
1000	5	-
1400	1	600
1000	2	-
25	5	-

Tras este tratamiento se obtiene una pieza compacta recubierta con un polvo de grafito. Se retira el grafito y se somete la pieza a diferentes ensayos para determinar sus propiedades.

El resultado del análisis por difracción de Rayos X, revela la presencia de las siguientes fases cristalinas: SiC, Si,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , y  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ .

### Ejemplo 3

Obtención de un recubrimiento de SiC en las paredes internas de un crisol de grafito.

Se pretende recubrir crisoles cilíndricos de grafito con capas de silicio aglomeradas con un 5% de brea. El método empleado en este ejemplo es la inmersión del crisol en una suspensión alcohólica del polvo de silicio (barbotina).

Las materias primas empleadas son Si fino Silgrain de Elkem, de tamaño medio de partícula de 50  $\mu\text{m}$  y brea molida por debajo de 250  $\mu\text{m}$  en un molino de cuchillas.

Se prepara una suspensión en etanol de una mezcla con las siguientes concentraciones (tabla 6):

TABLA 6

*Composición de la barbotina (% en peso)*

Silicio	66
Brea	4
Etanol	30

## ES 2 229 944 B2

Las barbotinas se homogeneizan por agitación y, posteriormente, la suspensión se aplica sobre los crisoles por inmersión. Una vez aplicada la capa de silicio en la superficie del crisol de grafito, se deja secar al aire y posteriormente en la estufa a 100°C.

5 Una vez seca la mezcla, los crisoles recubiertos se calcinan a 500°C en baño de coque para eliminar los volátiles de la brea, empleando una rampa de calentamiento de 1°C/min, con una parada de 5 horas a 350°C, manteniéndolos durante 1 hora a 500°C.

10 Tras este tratamiento, se procede a la carburación del recubrimiento, calentando en un baño de coque con una rampa de 2°C/min hasta 1400°C, donde se mantienen las piezas durante 4 horas, calentando a continuación a 1450°C durante 1 hora, con una rampa de subida de 1°C/min.

15 Al utilizar etanol como líquido, el secado de las capas es bastante rápido. Sin embargo, no se observan, por lo general, agrietamientos. Se ha obtenido el mismo comportamiento en pruebas realizadas sobre distintos tipos de grafito de diferente porosidad.

Tras el ciclo de carburación se forma una capa consolidada recubriendo al grafito, en la que tampoco se observan defectos o grietas inspeccionando su superficie con una lupa binocular.

20 Para verificar las posibilidades que ofrece un crisol como el obtenido, se procedió a realizar una fusión de silicio en su interior.

25 En la Figura 3 se muestra un corte longitudinal de un crisol de grafito recubierto interiormente de una capa de SiC, obtenido por el procedimiento descrito en el presente ejemplo, donde (1) corresponde a Si metal fundido y solidificado dentro del crisol, (2) corresponde al crisol de grafito y (3) corresponde a la capa superficial de SiC. Se observa claramente el botón de silicio fundido en el interior del crisol, y las interfases Si-SiC y SiC-grafito.

30 En la Figura 4 aparece un detalle del recubrimiento mencionado, donde (1) corresponde al Si metal fundido y solidificado dentro del crisol, (2) corresponde al crisol de grafito y (3) corresponde a la capa superficial de SiC. Se puede observar la homogeneidad de dicho recubrimiento y su impermeabilidad al Si fundido.

35 Para comprobar el comportamiento del recubrimiento se sometió a las piezas obtenidas a un fuerte choque térmico, calentándolas rápidamente al rojo en un horno de inducción. La capa resistió 4 choques térmicos de 25 a 1500°C en 1 minuto sin agrietar ni despegarse del grafito.

40 Al calentar silicio hasta su fusión en el interior del crisol, donde se mantuvo 15 minutos, tampoco se observaron agrietamientos. Al enfriar pudo comprobarse que el silicio no mojaba la superficie del crisol, sino que formaba gotas. Esta disposición indica un bajo grado de interacción con la capa de carburo.

45

50

55

60

65

# ES 2 229 944 B2

## REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de obtención de piezas y recubrimientos superficiales de carburo de silicio, por tratamiento térmico de compactos o de capas superficiales de polvo de silicio metal, sumergidos en lechos de materiales carbonosos en polvo.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el material carbonoso en polvo es carbón, coque, grafito, o cualquier otro con composición mayoritaria en carbono.

10 3. Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el calentamiento de las piezas de Si enterradas en el material carbonoso se realiza a una temperatura superior a 1200°C.

15 4. Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque las piezas de Si compactado pueden contener hasta el 30% de un material escogido entre carbón, coque, grafito, parafinas o cualquier otro con composición mayoritaria en C.

20 5. Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se obtienen recubrimientos de SiC mediante la carburación de capas de Si depositadas sobre un material soporte.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

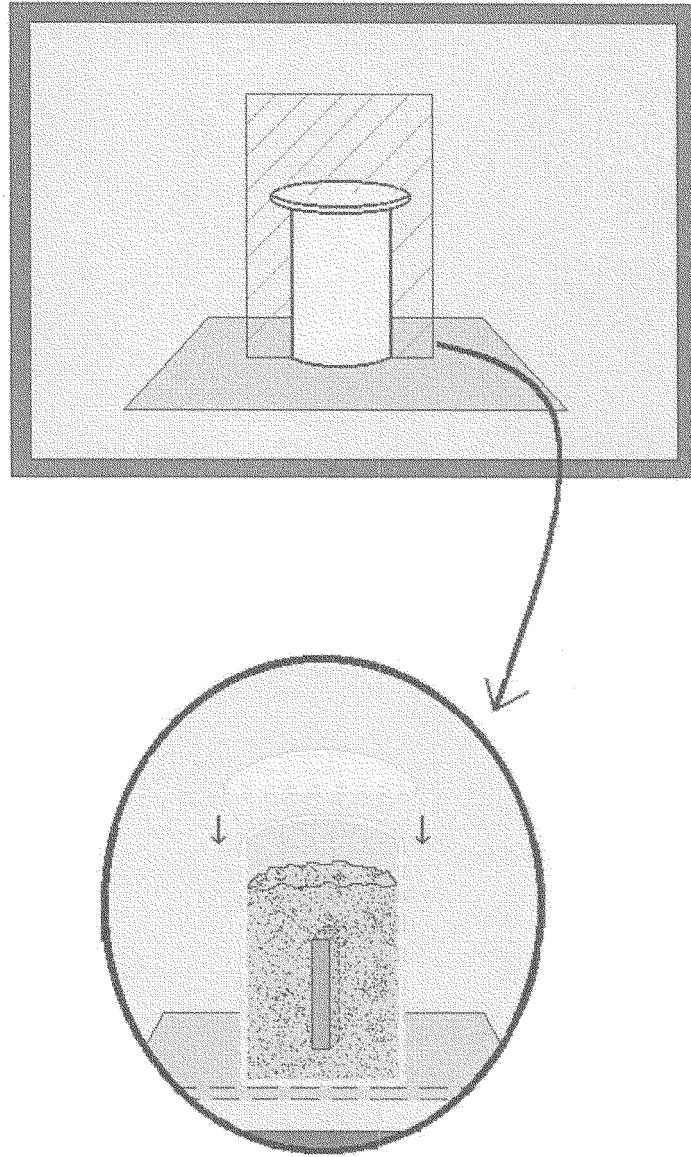


Figura 1

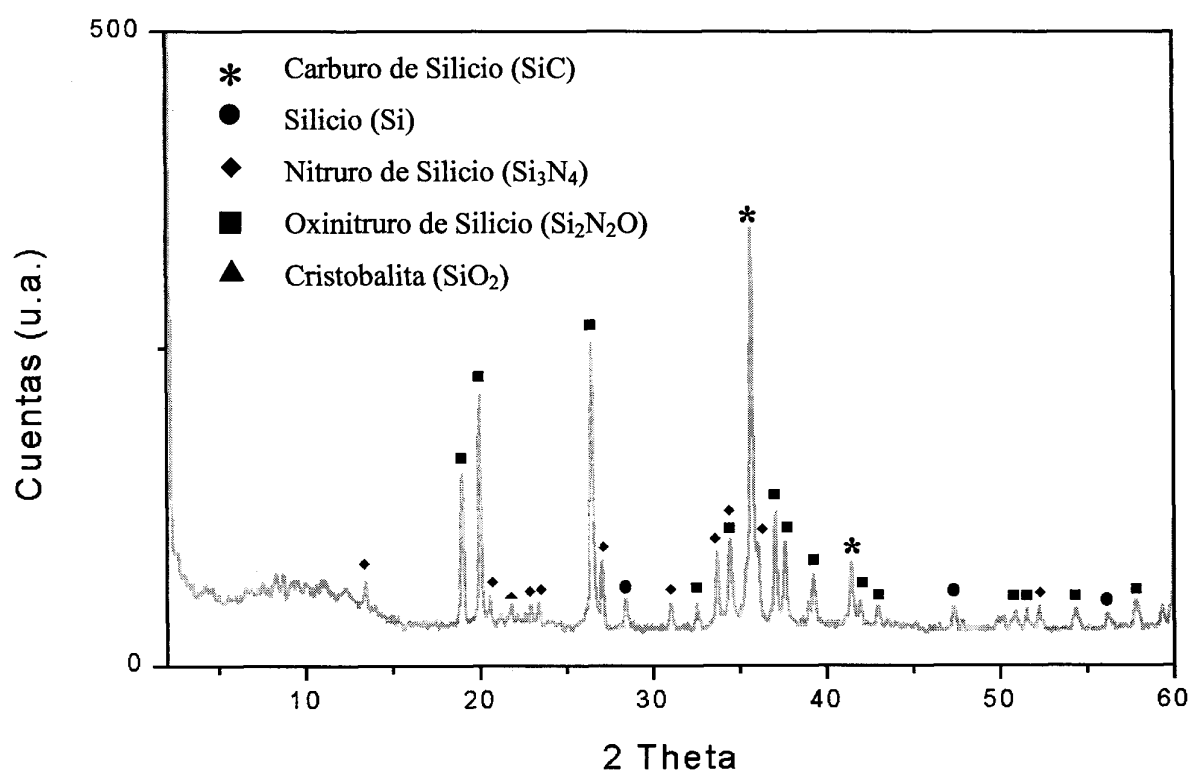


Fig. 2.

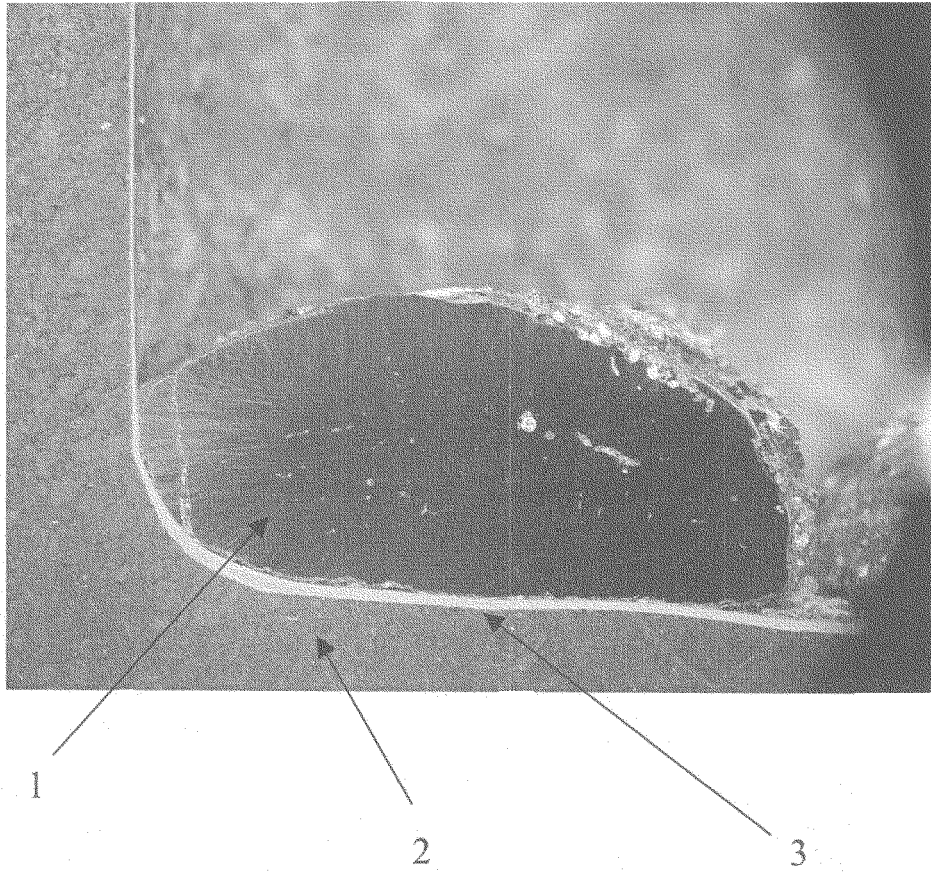


Figura 3

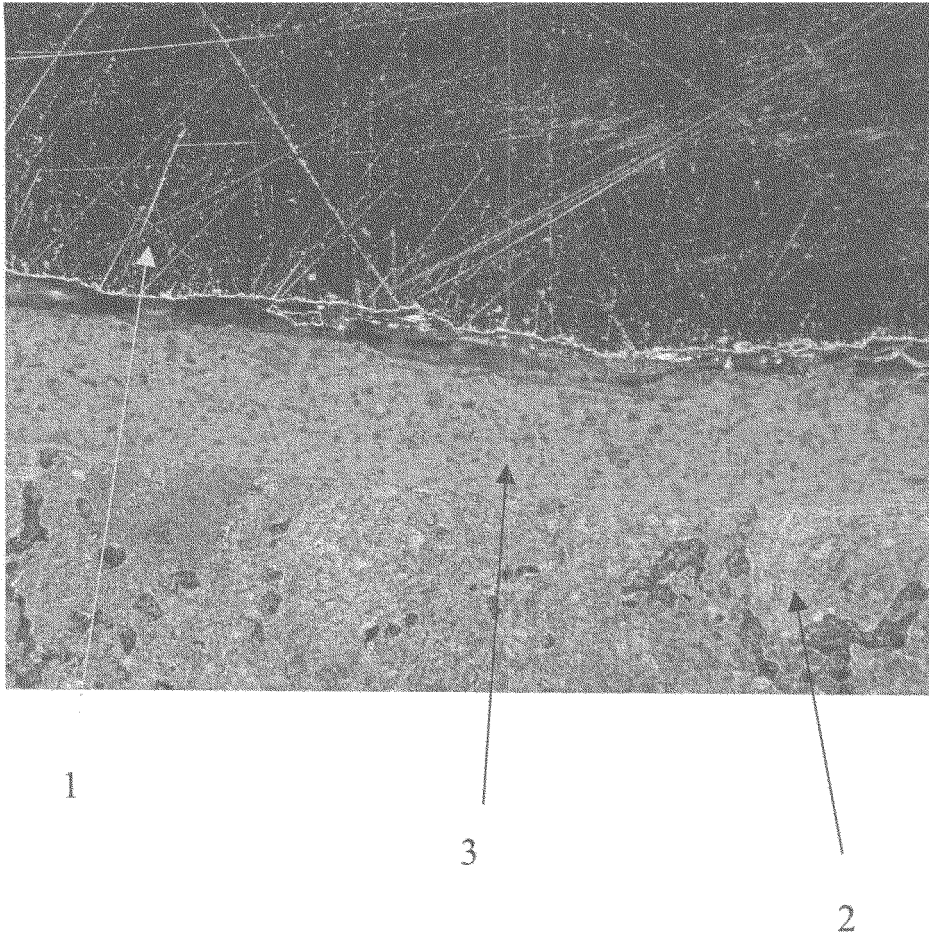


Figura 4



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 229 944

② Nº de solicitud: 200302402

③ Fecha de presentación de la solicitud: 15.10.2003

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: C04B 35/573, 41/50, C01B 31/36

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	GB 2062600 A (MORGANITE SPECIAL CARBONS LMTD) 25.05.1981, columna 2, líneas 1-20; ejemplo 1; reivindicación 3.	
A	US 5401464 A (LILLYBECK) 28.05.1995, columna 2, líneas 4-14,50-65; columna 3, líneas 1-20,35-45.	
A	US 5017527 A (JUNE-GUNN et al.) 21.05.1991	
A	US 3296021 A (SCHREWELIUS NILS, G.) 03.01.1967	

**Categoría de los documentos citados**

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

**Fecha de realización del informe**

17.11.2004

**Examinador**

V. Balmaseda Valencia

Página

1/1



## Production of Silicon Carbide Pieces by Immersion of Silicon Preforms in Carbonaceous Powders

Mónica Gómez, Antonio Pérez, Víctor Valcárcel,<sup>†</sup> Carmen Cerecedo, and Francisco Guitián\*

Instituto de Cerámica de Galicia, Universidad de Santiago de Compostela, S-15782, Spain

**In this work a novel method for production of silicon carbide (SiC) pieces, which involves the heating of silicon (Si) preforms immersed in graphite powder is presented. Such preforms were obtained via low-pressure injection molding (LPIM), although any other conformation route can be used. The process can be carried out at modest temperatures and gradients in standard furnaces used for processing other ceramics. These features make this process a simpler and cheaper alternative, when compared with other methods of SiC fabrication. The variables affecting the process have been identified, and an optimum-heating ramp has been established. Under these conditions, the obtained SiC products show no remnant-free Si, and their mechanical behavior allows their use in several less-demanding SiC applications, for which expensive high-performance SiC products are unaffordable. In the proposed chain of reactions, CO(g) is responsible for the carburization of the pieces. All phases present are identified, and their distribution is explained by means of competitive reactions. In our opinion, this novel method can be extended to an industrial scale because it is simple and involves cheap raw materials.**

### I. Introduction

QUALITY standards continually increase for materials used in industry with regard to durability, strength, and weight saving. Ceramics are presently demanded for use as structural materials in place of metals and alloys, and also for use in harsh environments. Specifically, nitrides, carbides, and other covalently bonded ceramics have received increasing attention because of their unique characteristics.

Silicon carbide (SiC) is an important ceramic used in structural applications, such as automotive heat engines, cutting tools, heat exchangers, and mechanical seals. These applications are possible because of the unique properties of SiC-based materials, both as raw materials and as finished products. The industrial importance of SiC is mainly because of the following properties:

Extreme hardness of 9–9.75  $\bar{V}$  scale or 2500 Knoop (only diamond, cubic boron nitride, and boron carbide are harder).<sup>1</sup>

Unusually high thermal conductivity and very low thermal expansion coefficient, which makes SiC refractory products outstandingly resistant to thermal shock.

High abrasion resistance.

Refractoriness.

High resistance to oxidation or corrosion by other materials.

Lightweight.

These properties make SiC a material of great technological interest mainly for devices designed to operate at high temperatures, including thermal shock, high powers, high frequency and

harsh environments, in high abrasive wear or corrosion conditions.<sup>2,3</sup> Particularly, the combination of SiC's light weight and strong covalence with its low thermal expansion coefficient and its high thermal conductivity, strength, and hardness, make it a promising ceramic for the replacement of conventional metals (like steel, for instance), alloys, and ionic-bonded ceramic oxides.

Variations in the one-dimensional ordering arrangement in SiC produce nearly 200 different polytypes that are usually identified by means of the Ramsdell notation.<sup>4</sup> Only two different polytypes are common and available on a commercial scale. The cubic 3C is commonly referred to as  $\beta$ -SiC, whereas all other polytypes are usually referred to as  $\alpha$ -SiC. In general,  $\alpha$ -SiC is mainly 6H; 3C-SiC structure was historically assumed to be a metastable form<sup>5</sup> or the low-temperature stable phase of SiC.<sup>6</sup> Nevertheless, different authors have proved that both phases can co-exist until 2200°C.<sup>7</sup>

Significant efforts have been devoted to the development and production of different forms of SiC (powders, fibers, whiskers, etc.), but even more have been dedicated to the fabrication of SiC parts as a final product with the desired properties. The densification of SiC powders has been a major objective of these efforts, because sintering of SiC usually requires the addition of sintering aids and/or heating at elevated temperatures.

Here we present a short review that reflects the *state of the art* of the main processes employed in the fabrication of SiC products. Obviously, purity of the product and performance requirements impose certain restrictions on the selection of the method of production.

*SiC powder:*  $\alpha$ -SiC is produced via solid-state reaction between silicon dioxide and carbon (C) at very high temperatures (above 2200°C) in an electric arc furnace (Acheson method),<sup>8</sup> with various accessories that allow acceleration of the reaction process.

*Direct-sintered SiC<sup>9–11</sup> (DSSiC):* Also commonly called pressureless sintered silicon (Si): This procedure is carried out at 2050°C–2175°C and comprises the addition of sintering aids: B+C or Al+C.

*Converted SiC:* Si+C = SiC. A gas phase containing Si is infused in a C-based solid.

*CVD process<sup>12–16</sup>:* By thermally decomposing commercially available Si and C source gases  $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4 = \text{SiC} + 4\text{H}_2$ .

*The precursor method<sup>17</sup>:* Involves the reaction between phenol resins and silicate-based liquid components to produce SiC.

*Silicon nitride bonded SiC<sup>18–20</sup> (NBSiC):* A mixture of SiC grain and finely divided elemental silicon is processed in a nitrogen atmosphere at temperatures below the melting point of silicon.

*Reaction bonded SiC<sup>21,22</sup> (RBSiC):* Produced by adding molten silicon to a mixture of SiC and C, and heating it in vacuum or atmosphere-controlled furnaces at temperatures between 1500° and 1750°C.

*Composite-bonded SiC:* A high-purity fine grain SiC is blended with elemental Si and a binder system. It is processed in nitrogen atmospheres at temperatures exceeding 1350°C.

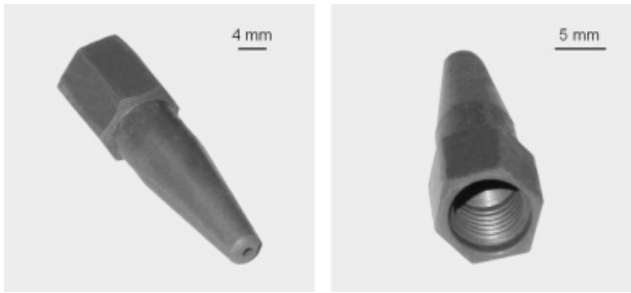
*Oxy/nitride-bonded SiC<sup>23</sup>:* Similar to NBSiC, except for a slightly higher porosity, lower density and performance in wear applications.

L. Klien—contributing editor

Manuscript No. 20702. Received June 24, 2005; approved November 11, 2005.

\*Member, American Ceramic Society.

<sup>†</sup>Author to whom correspondence should be addressed. e-mail: cevictor@usc.es



**Fig. 1.** SiC nozzle obtained with the method described in this article. No machining is needed: the nozzle is obtained via low-pressure injection molding and then carburized. Observe the quality of the finishing, for example in the inner screw.

*Clay-bonded SiC*<sup>24</sup>: A mixture of SiC grain and clay, which forms upon cooling a glass bond. SiC contents range from 40% to 90% with many different performances.

*Liquid phase sintered SiC*<sup>25-27</sup>: Through solution re-precipitation process. Sintering additives are metal oxides such as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and other rare-earth oxides suitable to promote SiC densification

*Biomorphic SiC*<sup>28-30</sup>: A piece of wood is infiltrated with Si and the reaction is carried out at temperatures above the Si melting point.

Here we present a new method for the production of SiC materials, based on the thermal processing of Si preforms immersed in carbonaceous powders. In this method, a Si preform is obtained using any common conformation route, for example, via low-pressure injection molding (LPIM), slip casting, pressing, etc. This Si compact is placed inside a crucible and covered with a C-based powder (graphite, for example). Then, the crucible loaded with the Si preform and the graphite powder is heated to temperatures below the Si melting point.

The main advantages of this procedure are as follows:

(1) Conformation of the piece into its final shape and all machining operations are performed on the base Si preform before the conversion process. Because of the comparative hardness of SiC to the Si preform, SiC products fabricated using this method have a cost advantage over other methods in which some machining is performed after sintering.

(2) The temperatures involved are moderate, compared to those in other methods.

(3) Vacuum furnaces, or controlled atmosphere furnaces, are not necessary in this procedure.

(4) Because of the fact that the bond phase grows within existing porosity, there is little to no dimensional change upon firing.

In this work, we have employed LPIM as the conformation route (Fig. 1). With this technique, near net shape preforms can be easily obtained, but in order to achieve finished products, two additional steps are needed:

(1) First, the binder (typically paraffin) employed during the conformation has to be completely removed from the compact. Preforms are immersed in a fine powder, which favors the debinding process by capillary extraction, and also supports them restraining deformations during the removal of the paraffin.

(2) Second, preforms are afterwards dug out of the debinding system, cleaned, and finally sintered in a second furnace treatment.

The combination of LPIM with the immersion method described here allows obtaining SiC bars after a unique furnacing stage. The same graphite powder acts as debinder during the beginning of the heating cycle, and as carburizing agent when the furnace attains higher temperatures. This double function prevents the need of cleaning the preform before sintering, a process that is more easily conducted on the finished SiC bar.

The SiC products obtained with our immersion method are composed mainly of  $\beta$ -SiC (3C-SiC), with low percentages of silicon nitride and silicon oxynitride. A glassy phase (amorphous) also helps to bond the structure, which, upon heating,

sometimes can promote the appearance of cristobalite. Special attention has been paid to minimize the amount of remnant-free Si, because it can compromise the properties of SiC pieces at temperatures above the Si melting point.

The evolution of the carburization process has been determined using XRD analysis, and by measuring the net weight gain and the change observed in the density. The microstructure of processed samples has been studied with optical and scanning electron microscopy (SEM) and with microanalysis via energy dispersive spectroscopy (EDS), allowing us to determine the distribution of elements through samples.

Vickers micro-hardness and three-point bending test results are shown in this work, which help in the understanding of the mechanical behavior of the so-obtained products.

In summary, in this report a novel method for producing SiC pieces is described. These SiC products are characterized, and the main factors affecting the final composition and properties of the obtained SiC components are identified. A carburization mechanism is proposed and discussed, according to the results and thermodynamic data available in the literature. Finally, the advantages and drawbacks of this method are also discussed.

## II. Experimental Procedure

As explained before, in this novel procedure Si preforms are needed. In this work, some of these preforms contain only Si (and obviously paraffin), but in the majority of them some graphite has been added. Complete carburization has been attained in both cases, although in pure Si preforms, longer processing times are needed. The incorporation of graphite also has other advantages, so that we have focused our description on them.

### (1) Production of Si Preforms Via LPIM

A mixture of Si powder (Elkem Silgraim, Elkem AS, Oslo, Norway, 200 mesh, with an average particle size of 12 $\mu$ m) with a 5 wt% of Merck graphite (CAS number 7782-42-5), 230 mesh, is prepared.

Slurry with 80 wt% solids loading was obtained by mixing the ceramic powders with Siliplast<sup>®</sup> LP65 paraffin (Zschimmer-Schwarz, Espana, Villareal, Spain), with a melting point of 50°C. To achieve this solids loading, it was necessary to deflocculate the slurry by adding 2.6 wt% of Dervacid<sup>®</sup> 3290 (Undesa, Barcelona, Spain) to the paraffin.

Rectangular bars of 10 mm  $\times$  10 mm  $\times$  50 mm were then molded in a Peltzman MIGL-33 LPIM machine (Peltzman Corp., Minneapolis, MN). Run conditions for this stage were as follows:

Mixing tank temperature: 70°C.

Mixing time: 24 h.

De-airing time: 20 min.

Pipe temperature: 70°C.

Mold support temperature: 73°C.

Injection pressure: 0.2 MPa.

Injection time: 3 s.

### (2) Elimination of the Binder System

An alumina crucible was filled with graphite (140 mesh), and the LPIM Si bars were immersed inside this powder. An alumina plate was used as a lid, in order to restrain the contact between the graphite powder and the atmosphere.

The alumina crucible loaded with the Si LPIM bars immersed in graphite was then processed in a furnace. The initial heating ramp (Table I) achieves the elimination of the binder system.

### (3) Carburization and Sintering

The temperature cycles used for achieving sintering and carburization are performed immediately after the debinding. We have focused our discussion on seven different ramps (samples A-G), which can be described as follows (see Table II):

Initial temperature increase of 5°C/min from 900° to 1200°C.

From 1200° to 1350°C (1365°C for sample C), the temperature increase is 2°C/min.

**Table I. Segments of the Debinding Ramp Employed**

Temperature (°C)	Rate (°C/min)	Dwell time (minutes)
0–100	5	30
100–300	1	150
300–400	1	—
400–500	1.5	—
500–600	1	—
600–800	3.5	—
800–900	1.5	60

**Table II. Carburization and Sintering Ramp**

Sample	Plateau (°C-h)
A	1350°C-5 h
B	1350°C-10 h
C	1365°C-10 h
D	1350°C-3 h, 1365°C-7 h
E	1350°C-5 h, 1365°C-5 h
F	1350°C-5 h, 1375°C-5 h
G	1350°C-5 h, 1380°C-5 h

In this table are specified the dwell times employed in each treatment. Samples are identified as A–G. Rates of temperature increase are as described in the text (5°C/min from 900° to 1200°C, 2°C/min from 1200° to 1350°C, and when temperatures above 1350°C are needed, the rate of increase is 1°C/min.

In samples D–G, from 1350°C the rate of increase is 1°C/min. Finally, the system was cooled to room temperature at a rate of 10°C/min.

Plateau times and temperatures are also shown in Table II.

#### (4) Characterization

The degree of carburization obtained was estimated by measuring the net weight gain after A–G treatments with an analytical

balance. Theoretically, the total conversion of Si to SiC represents an increase of 43 wt% in the weight of a sample, but higher gains are obtained if small percentages of other heavier phases also appear (Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, etc.).

Sintered samples were characterized by their density using a Helium pycnometer (AccuPyc 1330, Particle & Surface Sciences Pty Ltd., Gosford, NSW, Australia). In addition, apparent density measurements were performed using a powder pycnometer (Geopyc 1360, Particle & Surface Sciences Pty Ltd.), which allowed us to estimate the remnant porosity after the carburization treatment.

The crystallographic phases present in processed samples were determined via XRD analysis, using an XRD diffractometer (Siemens D5000, Karlsruhe, Germany). The measurement of selected peak areas allowed semi-quantitative estimation of the percentage of each phase, by comparison with adequate “standard” patterns. We have chosen the peak at 2.51 Å for quantifying the amount of SiC, the peak at 4.42 Å for Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, and the one at 3.14 Å for Si, because they are the highest peaks that do not show relevant interferences with other standards in our system (Fig. 2).

Vickers micro-hardness was measured using a MXT50 micro-hardness tester (Matsuzawa Seiki Co. Ltd., Tokyo, Japan). Three-point bending tests were also conducted on each bar with a Suzpecar test machine model MEM-103/5t (Suzpecar S.L., Madrid, Spain) in order to evaluate its modulus of rupture.

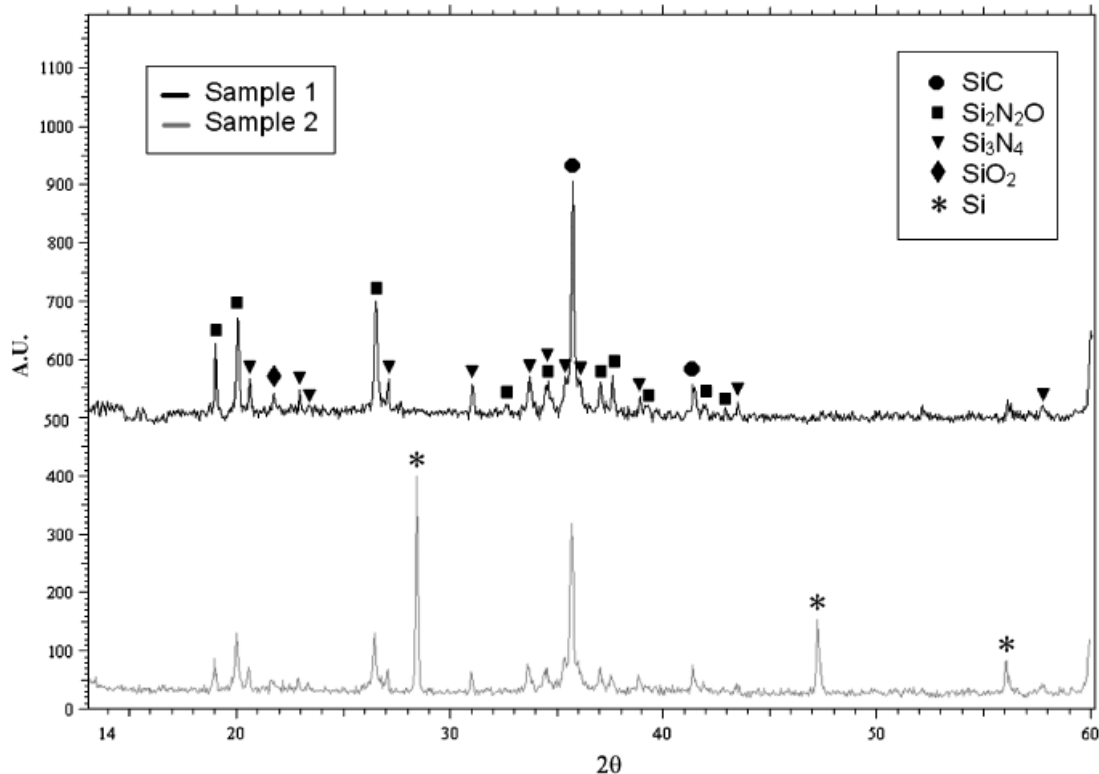
Finally, cross-sections of SiC bars were polished for SEM examination (JSM 6400, JEOL Ltd., Tokyo, Japan), and EDS maps were obtained for selected zones of these samples.

### III. Results and Discussion

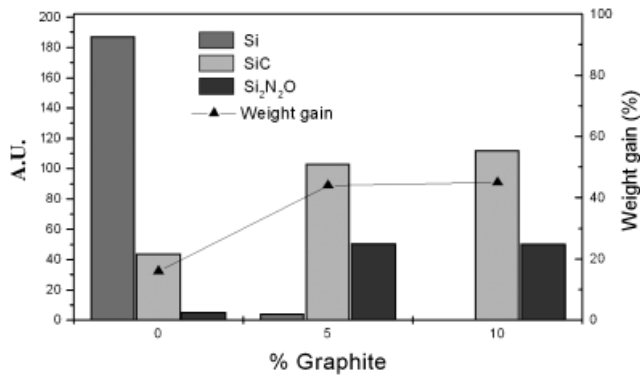
#### (1) Preliminary Considerations

As explained in “Experimental Procedure”, in this work we mainly deal with preforms in which 5 wt% of graphite was added.

Our experiments demonstrate that if no graphite is added, equivalent carburization results can be obtained, although much



**Fig. 2.** Typical XRD analysis of samples treated following the procedure described in this paper. Usually, the highest peaks detected correspond to SiC. Note that in the XRD diffractogram of sample 2, some remnant-free Si is still present, and therefore the carburization is incomplete. On the contrary, in sample 1 the carburization has progressed further and no Si is detected. Other phases are Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, and SiO<sub>2</sub>, as explained in the text.



**Fig. 3.** Area of Si, SiC, and Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (in arbitrary units on the Y<sub>1</sub>-axis) for samples processed at 1350°C during 12 h. The straight line represents the values of the net weight gain for each sample (values are displayed on the Y<sub>2</sub>-axis). The X-axis reflects the amount of graphite employed in the initial powder mix, from which the preform is obtained.

longer processing times are then needed. In order to clarify its effect, we have performed a series of experiments on preforms containing different amounts of graphite.

In Fig. 3, the respective areas of XRD peaks (in arbitrary units) are presented for samples processed from the preforms with no graphite added, with a 5 wt% and with a 10 wt% of graphite. The bars indicate the respective areas of the correspondent Si, SiC, and Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O peaks. All samples were immersed in graphite powder and processed at 1350°C for 12h.

As can be seen, samples prepared from the preforms containing a 5 and 10 wt% of graphite attain much higher degrees of carburization, for the same processing times, when compared with the preforms with no graphite added. Also observe that the net weight gain of these samples is 42 and 43 wt%, respectively. As the direct Si-C reaction does not involve any change in the weight of the samples, obviously the majority of this supply of C comes from elsewhere in the system, i.e., from the graphite bed. To sum up, the addition of C to the preforms improves the carburization of the pieces, and this effect cannot be explained via direct reaction.

## (2) Kinetics of the Carburization

In order to establish the kinetics of the carburization reaction, we performed a series of experiments, with increasing processing temperatures and times (treatments A-G). Eight Si preforms (with a 5 wt% graphite added) were prepared as described in the experimental section. Three bars were processed at 1300°C for 2, 6, and 8 h, respectively. Two more bars were heated at 1350°C, one for 2 h and the other one for 6 h. Finally, three bars were processed for 2, 6, and 8 h at 1400°C. In Fig. 4, the XRD results for these samples have been combined in a 3D image, grouped by their processing temperature. Each group is composed of several diffractograms ordered according to the increasing processing times. In this figure, how the carburization of Si preforms increases both with temperature and with time can be seen easily.

It must be noted here that the processing temperature must be kept under the melting point of the Si. If higher temperatures are attained, Si drops are formed, the carburization does not progress adequately, and the resulting pieces are damaged.

## (3) Mechanism of Carburization

Some experiments were performed in order to demonstrate the mechanisms involved during the carburization of pieces. They were carried out in an airtight furnace with C linings.

Si preforms were put on alumina plates and introduced into the furnace. No graphite was added on to the initial composition, and these Si compacts were not buried in graphite. Therefore, Si preforms had no sources of C in direct contact. Before heating the samples, two successive purging cycles were

performed, characterized by vacuum set to  $1 \times 10^{-4}$  atm and subsequent filling with Ar (less than  $10^{-6}$  atm of O<sub>2</sub>). Then, Si preforms were heated up to 1365°C during 5 h.

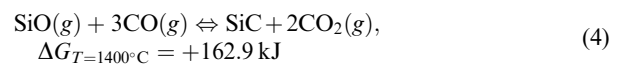
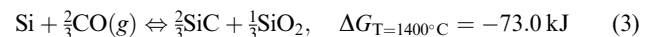
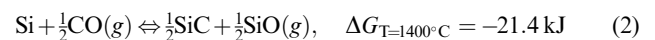
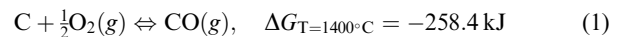
Si preforms processed under such conditions gave rise to completely carburized bars. Taking into account that the unique available sources of C in the system were the C linings and heating elements, this result confirmed our hypothesis that the carburization is attained via a gaseous phase, which transports C to the Si preforms. Thermodynamical calculations lead to the conclusion that in these conditions CO(g) formation prevails over CO<sub>2</sub>(g) apparition, given that the sources of oxygen are the O<sub>2</sub> impurities present in the Ar gas employed (P(O<sub>2</sub>) <  $10^{-6}$  atm).

Then, we can conclude that the carburization of pieces needs the intervention of CO(g), and that the effect of direct diffusion of C on Si preforms is negligible for the overall process.

Although the procedure described in this paper is developed in air atmospheres, our considerations about atmosphere-controlled furnaces demonstrate that the carburization attained with our novel method must progress via CO(g) intervention.

## (4) Reactions Involved

A feasible explanation of the carburization attained with this method involves the following reactions:



In the first stage of sintering, oxygen of the air, reacting with the graphite powder, gives rise to gaseous CO (1). Subsequently, reactions (2) and (3) take place, giving rise to SiC, and also to SiO(g) or solid SiO<sub>2</sub>.

Stoichiometric reaction (4), as written above, has positive  $\Delta G$ . Nevertheless, for low CO(g) pressures,  $\Delta G$  becomes negative, and therefore this reaction turns out to be thermodynamically favored.

In this way, more SiC is produced, and reaction (5) justifies regeneration of CO(g), with which reaction (1) can again take place. In this scheme, SiC is produced, CO(g) is available at the end of the cycle, and the chain of reactions can occur without net O<sub>2</sub>(g) consumption.

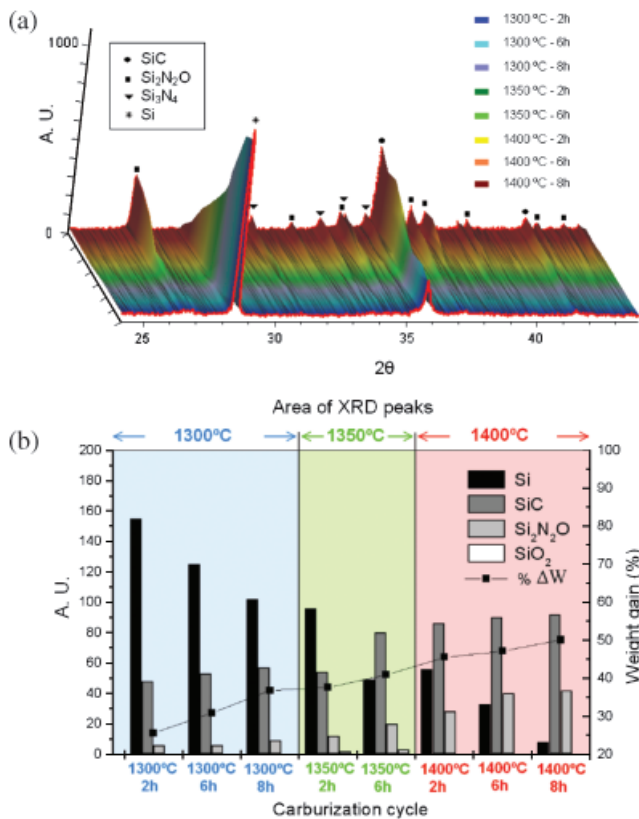
## (5) Phase Distribution

Figure 5 explains how the different phases are distributed in a SiC piece obtained following the method described in this paper. Figures 5(a) and (b) show two images of one of these samples. The outer (darker) zone can be due to direct Si-C reaction. As we move to the center of the piece, different zones appear, whose composition is also analyzed in this figure.

Figure 5(c) has three different zones marked as spectra 1-3, respectively, whose quantitative analysis of phases, expressed in weight percent, is shown in Table III.

As can be seen in Fig. 5 and Table III, the amount of C and O decreases from the external part of the samples to the core of the pieces. At the same time, N increases, while the amount of Si remains approximately constant. Combining these results with the information obtained with XRD analyses, it becomes possible to determine the distribution of the different phases detected; i.e. SiC, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

SiC is present in the whole volume, although it is slightly more abundant close to the external faces. At the same time, SiO<sub>2</sub> is uniformly distributed along the samples, whereas Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O



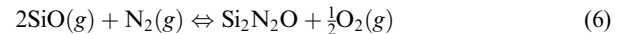
**Fig. 4.** (a) XRD results for eight samples are displayed in this 3D image, grouped by their processing temperature (blue–gray for 1300°C, green for 1350°C, and yellow–red for 1400°C). Each group is composed of several diffractograms ordered by increasing processing times; (b) shows the respective peak areas of the same samples, arranged in a bar diagram.

**Table III.** Percentages of C, N, O, and Si at Regions 1–3 (Figs. 5(c) and (d))

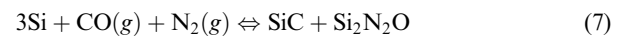
	C	N	O	Si
Spectrum 1	26.50	0.00	19.07	54.43
Spectrum 2	29.16	0.00	13.74	57.10
Spectrum 3	18.11	17.15	11.20	53.54

appears in increasing amounts as we go inside. To explain such a phase distribution, it is necessary to understand how these compounds are formed.

The first effect that needs to be taken into account is SiO(g) reacting with N<sub>2</sub>(g) to form Si oxynitride.<sup>31</sup>



The overall reaction, which results from combining (2) with (6), can be written as follows:

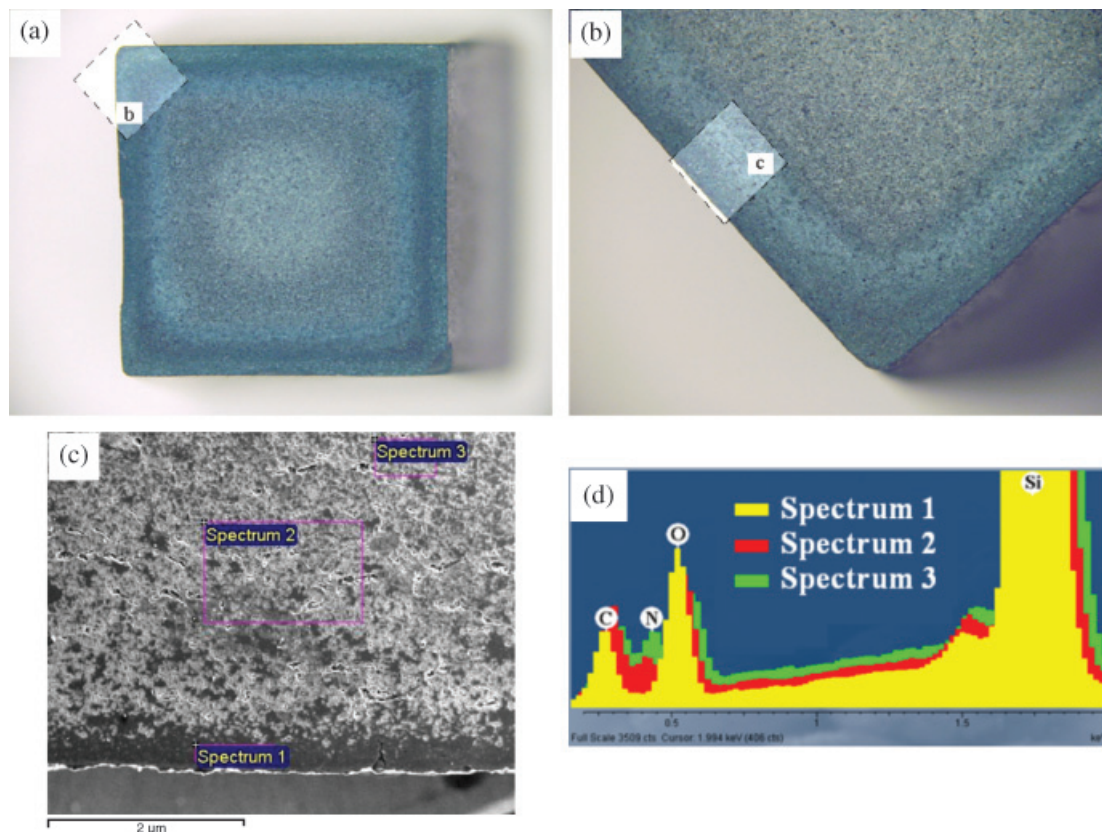


Considering the inner part of the piece, in which P<sub>CO</sub>(g) is lower, the following reaction can take place



It can be said that N<sub>2</sub>(g) and CO(g) are competing for the available Si and SiO(g), and in the same sense, reactions (2) and (4) are also competing with reactions (6) and (8). In the outer portions of the pieces, (2) and (4) are the unique reactions to be taken into account, whereas CO(g) consumption causes the P<sub>CO</sub> to diminish as we go to the core, and reactions (6) and (8) can then take place.

With these results, it can be concluded that Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, and other non-crystalline species act as a matrix joining the SiC par-



**Fig. 5.** (a) Cross-section of a SiC bar obtained using the procedure described in this article; (b) detail of one corner of the same sample; (c) SEM micrograph of the bright rectangle depicted in (b); (d) EDS analysis at three different regions of (c).

**Table IV. Results for the Net Weight Gain, Density, and Respective Peak Areas of Si, SiC, Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for Samples A–G**

Sample	Thermal treatment (°C-h)	Weight gain (%)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Si area (AU)	SiC area (AU)	Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O area (AU)	SiO <sub>2</sub> area (AU)
A	1350°C-5 h	36.73	2.75	82	69	21	3
B	1350°C-10 h	44.24	2.87	17	92	23	6
C <sup>†</sup>	1365°C-10 h <sup>†</sup>	49.72	2.94	0	94	30	1
D <sup>†</sup>	1350°C-3 h, 1365°C-7 h <sup>†</sup>	49.55	2.95	2	101	32	0
E	1350°C-5 h, 1365°C-5 h	44.97	2.93	20	88	32	8
F	1350°C-5 h, 1375°C-5 h	46.91	2.94	0	98	28	3
G <sup>†</sup>	1350°C-5 h, 1380°C-5 h <sup>†</sup>	48.75	2.88	4	97	4	11

<sup>†</sup>Presence of silicon melts and/or cracks.

ticles. It should be remarked here that because the bond phase grows within existing porosity, there is little to no dimensional change upon firing, which is another advantage of this procedure. Because of the presence of some amount of graphite in the original Si preforms, there is also some reaction-bonded SiC.

A different outcome of this phase distribution is that the presence of N<sub>2</sub> will stabilize the β-SiC, which should transform to one of the α-SiC polytypes upon heating.

#### (6) Influence of the Heating Ramp

The results for the net weight gain, density, and respective peak areas for samples A–G are given in Table IV. In this table, it can be seen that A–B samples show little weight gain and low density, due to poor Si to SiC conversion. The temperature of 1350°C is not high enough to attain an adequate carburization of Si preforms, neither for 5 h nor for 10 h, as can be easily seen through the remnant-free Si. Therefore, it is obvious that the carburization needs to be carried out at temperatures above 1350°C.

Let's consider samples C–F, which clearly demonstrate the effect of the heating ramp. If one sample is treated at 1365°C for 10h, the final SiC bar presents a lot of cracks and defects, because of an excessively fast conversion of Si to SiC. If the furnace is maintained at 1350°C for 3 h, a slightly higher amount of SiC is produced, but cracks appear again. Finally, in sample E, if a longer stop is performed (5 h), the obtained SiC bars do not present cracks, but the degree of carburization is not satisfactory. Therefore, the final processing temperature was increased to 1375°C (sample F). With this ramp, the best results were obtained. The area of Si is zero, the net weight gain is adequate, and the mechanical properties of samples are adequate.

Trying to accelerate the procedure further, additional samples were processed under G conditions, increasing the ultimate temperature. Unfortunately, cracks again appeared, because of Si melting. Inside liquid Si, the carburization can progress only via diffusion, a process that is extremely slow. Additionally, the volume increase during Si solidification causes many cracks, making the SiC piece useless.

#### (7) Influence of Other Variables

In our experiments, we have tried to ascertain which variables affect the process of carburization, trying to avoid spurious results.

We have developed series of experiments covering the Si preforms with different amounts of graphite, trying to elucidate if the depth at which preforms were buried had any significance in the carburization of preforms. The results show that different depths do not affect the carburization, provided that the Si preforms are always completely covered with some graphite during the whole process.

Our second objective was to study the homogeneity of the treatment. In this sense, we have cut different sections of the processed pieces. Each portion was milled and XRD analyses were then performed. Again our results show very little variations between these different portions.

#### (8) Mechanical Properties

Three-point bending experiments were performed on each sample. Here only the values for samples processed under “F” conditions are presented. For these samples,  $\sigma_f = 100 \pm 20$  MPa. Although this value is lower than some high-performance SiC products (like hot-pressed SiC), it is in the same range as that of NBSiC or RBSiC. In the experiments described above, which have been carried out in reducing atmospheres, we have observed that the final SiC bars present low mechanical performances. It can be argued that in these furnaces the oxidic glassy phase is attacked by the reducing conditions, and therefore there is less bonding between SiC particles.

The micro-hardness ranges from 700 to 2500 HV, depending on the zone of the samples on which the measurement is performed. If the test is carried out on the bonding phase, its micro-hardness is about 700 HV, as mentioned above. On the contrary, when measuring SiC particles, our analyses are in accordance with the theoretical value of SiC.

### IV. Conclusions

In this work we have presented a novel method for the production of SiC pieces, which involves the heating of Si preforms immersed in graphite powder. Such preforms were obtained via LPIM, although any other conformation route can be used. The main advantages of using LPIM are that conformation of the piece into its final shape and all the machining operations are performed on the base Si preform before the conversion process. Besides, the debinding, carburization, and sintering are carried out in a unique furnace treatment. Moreover, the graphite powder employed for the carburization also acts as a debinder via capillary extraction.

The SiC production is carried out in standard furnaces, and comparatively low temperatures are involved, in contrast to many other SiC fabrication procedures. These features make this process a simpler and cheaper alternative when compared with other methods of SiC fabrication.

The variables affecting the process have been identified, and an optimum heating ramp has been established. Under these conditions, the SiC products obtained show no remnant-free Si, and their mechanical behavior allows their use in several less-demanding SiC applications, for which expensive high-performance SiC products are unaffordable.

Also, here we have presented a feasible mechanism that is in perfect agreement with all the observed results. In the proposed chain of reactions, CO(g) is responsible for the carburization of the pieces. The influence of the heating ramps is also evaluated.

All phases present have been identified and their distribution evaluated. The observed microstructure has been explained by means of competitive reactions between Si with CO(g) and Si with N<sub>2</sub>(g). It has also been argued that according to the literature the presence of N<sub>2</sub>(g) stabilizes the obtained β-SiC phase.

In our opinion, this novel method can be extended to an industrial scale because it is simple and involves cheap raw materials.

## References

- <sup>1</sup>K. Liethschmidt, "Silicon Carbide"; pp. 457–68 in *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 32. M. Bonet, C. J. Brinker et al., eds. Wiley-VCH Weinheim, Germany, 2003.
- <sup>2</sup>P. Wecht, *Feuerfest-Siliciumcarbid (Silicon Carbide Refractories)*. Applied Mineralogy: Vol. 11. Springer Verlag, Wien, 1997.
- <sup>3</sup>G. W. Meng, L. D. Zhang, C. M. Mo, S. Y. Zhang, H. J. Li, Y. Qin, and S. P. Feng, "Synthesis of One-Dimensional Nanostructures- $\beta$ -SiC Nanorods With and Without Amorphous SiO<sub>2</sub> Wrapping Layers," *Metal. Mater. Trans. A*, **30A**, 213–20 (1999).
- <sup>4</sup>L. S. Ramsdell, "Studies on Silicon Carbide," *Am. Mineral.*, **3**, 64–82 (1947).
- <sup>5</sup>Y. Inomata, M. Mikimoto, Z. Inoue, and H. Tanaka, "Thermal Stability of the Basic Structures of SiC," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **77** [4] 130–5 (1969).
- <sup>6</sup>W. F. Knippenberg, "Growth Phenomena in Silicon Carbide"; pp. 161–274 in Philips Research Reports, 18, 1963.
- <sup>7</sup>S. Sugiyama and M. Togaya, "Phase Relationship Between 3C- and 6H-Silicon Carbide at High Pressure and High Temperature," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [12] 3013–6 (2001).
- <sup>8</sup>E. G. Acheson, "Production of Artificial Crystalline Carbonaceous Material"; U.S. Patent no. 492,767, 1893.
- <sup>9</sup>Y. Zhou, H. Tanaka, S. Otani, and Y. Bando, "Low-Temperature Pressureless Sintering of Alpha-SiC with Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>C Additions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [8] 1959–64 (1999).
- <sup>10</sup>M. Omori and H. Takei, "Pressureless Sintering of SiC," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** [6] C-92 (1982).
- <sup>11</sup>K. Suzuki and M. Sasaki, "Pressureless Sintering of Silicon Carbide"; pp. 75–87 in *Fundamental Structural Ceramics*, Edited by S. Somiya and R. C. Bradt. Terra Scientific Publishing, Tokyo, Japan, 1987.
- <sup>12</sup>B. V. Cockeram, "Fracture Toughness and Flexural Strength of Chemically Vapor-Deposited Silicon Carbide as Determined Using Chevron-Notched and Surface Crack in Flexure Specimens," *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** [6] 1093–101 (2004).
- <sup>13</sup>Y. Ohshita, "Reactants in SiC Chemical Vapor Deposition Using CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> as a Source Gas," *J. Cryst. Growth*, **147** [1–2] 111–6 (1995).
- <sup>14</sup>P. Pirouz, C. H. Wu, C. Jacob, X. J. Ning, and S. Nishino, "Epitaxial Growth of 3C-SiC on Si(111) from Hexamethyldisilane," *J. Cryst. Growth*, **158** [4] 480–90 (1996).
- <sup>15</sup>A. Josiek and F. Langlais, "Residence-Time Dependent Kinetics of CVD Growth of SiC in the MTS/H<sub>2</sub> System," *J. Cryst. Growth*, **160** [3] 253–60 (1996).
- <sup>16</sup>J. Schlichting, "Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide," *Powder Metall. Int.*, **12** [3, 4] 141–7 (1980).
- <sup>17</sup>T. Tanaka, N. Tamari, I. Kondo, and M. Iwasa, "Fabrication of Three-Dimensional Tyranno Fibre Reinforced SiC Composite by the Polymer Precursor Method," *Ceram. Int.*, **24** [5] 365–70 (1998).
- <sup>18</sup>Z.-P. Xie, Y. B. Cheng, and Y. Huang, "Formation of Silicon Nitride Bonded Silicon Carbide by Aqueous Gelcasting," *Mater. Sci. Eng. A*, **349** [1] 20–8 (2003).
- <sup>19</sup>R. Ramachanda and T. S. Kannan, "Slip Cast Nitride-Bonded Silicon Carbide Bodies," *Mater. Chem. Phys.*, **75** [1] 270–5 (2002).
- <sup>20</sup>Z.-Z. Yi, Z.-P. Xie, J.-T. Ma, Y. Huang, and Y.-B. Cheng, "Study on Gelcasting of Silicon Nitride-Bonded Silicon Carbide Refractories," *Mater. Lett.*, **56** [6] 895–900 (2002).
- <sup>21</sup>H.-W. Jun, H.-W. Lee, H. Song, B. H. Kim, and J. Ha, "Reaction-Bonded Silicon Carbide Tube Fabricated by Continuous Sintering of Double-Walled Preform," *Ceram. Int.*, **30** [4] 533–7 (2004).
- <sup>22</sup>Y. Wang, S. Tan, and D. Jiang, "The Effect of Porous Carbon Preform and the Infiltration Process on the Properties of Reaction-Formed SiC," *Carbon*, **42** [8–9] 1833–9 (2004).
- <sup>23</sup>N. K. Davidchuk, N. F. Gadzyra, and G. G. Gnesin, "Some Characteristic Features of Formation of Ceramics Based on Composite Powders SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O," *Powder Metall. Met. Ceram.*, **40** [1–2] 49–53 (2001).
- <sup>24</sup>V. P. Sivov, "Clay-Silicon Carbide Refractories Based on Technogenic Materials Produced by Slip Casting," *Glass Ceram.*, **58** [9–10] 322–5 (2002).
- <sup>25</sup>L. K. L. Falk, "Microstructural Development During Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide Ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 983–94 (1997).
- <sup>26</sup>V. A. Izhevskiy, L. A. Genova, A. H. A. Bressiani, and J. C. Bressiani, "Liquid Phase Sintered SiC Ceramics from Starting Materials of Different Grade," *Cerâmica*, **50** [315] 261–7 (2004).
- <sup>27</sup>R. Huang, H. Gu, J. Zhang, and D. Jiang, "Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ratio on Inter-Granular Phases and Films in Tape-Casting  $\alpha$ -SiC with High Toughness," *Acta Mater.*, **53** [8] 2521–9 (2005).
- <sup>28</sup>A. R. de Arellano-López, J. Martínez-Fernández, P. González, C. Domínguez, V. Fernández-Quero, and M. Singh, "Biomorphic SiC: A New Engineering Ceramic Material," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **1** [1] 56–67 (2004).
- <sup>29</sup>P. Greil, T. Lifka, and A. Kaindl, "Biomorphic Cellular Silicon Carbide Ceramics from Wood: I. Processing and Microstructure," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18** [14] 1961 (1998).
- <sup>30</sup>E. Vogli, H. Sieber, and P. Greil, "Biomorphic SiC-Ceramic Prepared by Si-Vapor Phase Infiltration of Wood," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22** [14–15] 2663–8 (2002).
- <sup>31</sup>M. Scheffler, E. Pippel, J. Woltersdorf, and P. Greil, "In Situ Formation of SiC-Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> Micro-Composite Materials from Pre-ceramic Polymers," *Mater. Chem. Phys.*, **80** [2] 565 (2003). □





# Advancing Components with Low-Pressure Injection Molding

Low-pressure injection molding is leading to advances in ceramic microcomponents and other ceramic parts.

by **Michael Peltsman**, President, Peltsman Corp., Minneapolis, Minn.; **Werner Bauer**, Ph.D., Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut fuer Materialforschung III, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany; **M. Gómez, V. Valcárcel, C. Cerecedo and F. Guitián**, Instituto de Cerámica de Galicia, Santiago de Compostela, Spain; and **Janete Eunice Zorzi**, Ph.D., CCET/DENQ, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul RS, Brazil

**N**umerous ceramic manufacturers have faced the challenges of manufacturing advanced components—including the difficulty of forming increasingly small, complex shapes; the high costs of machining; and the problem of quickly and cost-effectively scaling from test to production quantities. Injection molding has long been touted as the solution. Capable of forming net-shaped or near-net-shaped parts in vast quantities with minimal or no additional processing requirements, injection molding has helped manufacturers in a variety of industries gain a competitive edge.

But not all injection molding systems are created equal. Ceramic manufacturers that have investigated high-pressure injection molding (HPIM), which requires hundreds of pounds per square inch of pressure (psi), have often discounted the feasibility of the technology due to its high equipment, tooling, energy and maintenance costs.

Over the past decade, a low-pressure alternative has been making inroads in the advanced ceramics industry. With a molding pressure of less than 100 psi, low-pressure injection molding (LPIM) is helping manufacturers achieve high-quality components with reduced energy consumption; less expensive, longer-lasting dies; and lower maintenance requirements, along with other benefits. As ceramic components have become increasingly smaller and more complex, new applications for the LPIM technology continue to be discovered. Perhaps some of the most notable advances are in the areas of microcomponents, silicon carbide (SiC) performs, and thin and large-cross-section ceramic parts.

#### Microcomponents

Ceramic microcomponents (or microparts) are defined as parts with structural dimensions of a few millimeters and below. One of the most challenging steps in micro-injection molding, as in other micro-

replication techniques, is withdrawing the green body from the injection tool. The binders used for HPIM are often not strong enough to allow successful demolding—strong interlocking between the tool and the small wall thicknesses of the parts easily results in the breaking of patterns during the demolding step. Ejector concepts are often too complex or completely unsuitable for the fragile structures. Additionally, due to the high precision required, the tools used for high-pressure micro-injection molding are typically elaborate and expensive to fabricate, making this forming method profitable only for high production levels.

LPIM can work with simple and inexpensive molds and is economical for both small and large quantities of parts. The good flowability of the low viscous feedstock, the reduced wear of the tooling and the ability to use fine powders also points to LPIM as a good candidate for the injection molding of microparts. However, the mechanical strength of the wax or paraffin binder used for LPIM is even lower than the polymer binders used for HPIM. For this reason, LPIM is normally limited to microparts with lower complexity.

This problem can be overcome by using customized tooling, such as silicone rubber molds.<sup>1</sup> Silicone rubber can reproduce the finest structures, including details at the sub-micrometer range, and

## Low-Pressure Injection Moulding



Figure 1. A semi-automatic low-pressure molding machine (Peltsman LPIM Machine MIGL-33).

can also demold fragile details.<sup>2</sup> Due to the elasticity of the material, parts with parallel side walls or even undercuts—which are challenging or impossible to demold with other materials—can be easily withdrawn from the mold cavity.

Institut fuer Materialforschung III, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, is demonstrating how the use of silicone rubber molds combined with LPIM technology can lead to faster prototyping of ceramic components. Using a semi-automatic low-pressure molding machine (see Figure 1), the institute has developed a rapid prototyping process chain (RPPC) that is capable of rapidly and cost-effectively producing ceramic microparts with full functionality, from single prototypes to preliminary or small-lot series (see Figure 2).<sup>3,4</sup>

First, a model of the final part is fabricated with an easily machinable material, such as brass, aluminum, plastic or even wax. The model is enlarged to compensate for the subsequent sintering shrinkage of the ceramic. Micromachining or rapid prototyping methods like micro-stereolithography are used to achieve a resolution in the micrometer range and reduce the production time on the model to a few days. The model is embedded in a two-component silicone rubber, and the fin-

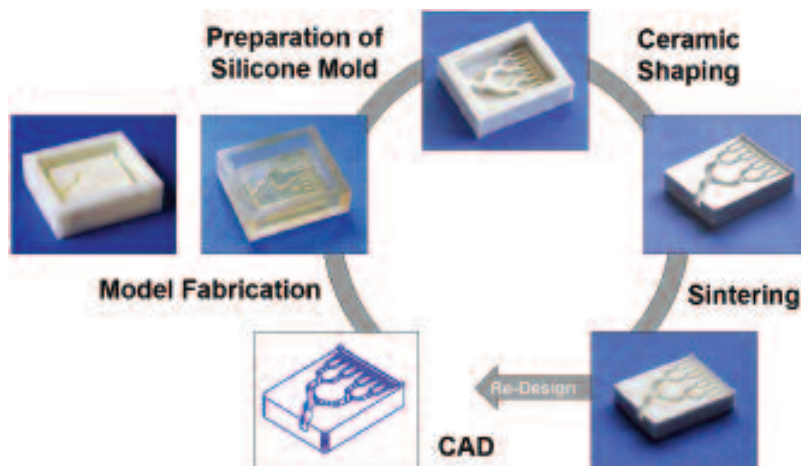


Figure 2. The rapid prototyping process chain (RPPC) used at Institut fuer Materialforschung III to produce ceramic microcomponents.

ished mold is ready to be used in the LPIM process within a few minutes or hours, depending on the type of silicone used. The entire process chain, including debinding and sintering of the ceramic microparts, lasts just one to four weeks, depending mainly on the time required for the fabrication or supply of the model. This is only slightly longer than the typical processing time required for direct rapid prototyping methods.

The process has a reproducibility of 0.3 to 0.5% for many ceramic materials, and details can be reproduced with an accuracy of few micrometers (see Figure 3). Due to the high solids content of LPIM feedstocks, this accuracy is comparable to or even better than conventional forming processes. However, the softness of the mold demands some adaptations of the injection step to ensure a solidification that is free of stresses.

For microparts, the debinding step is less critical than with larger parts due to the small cross-sections, which facilitate the removal of the volatile decomposition products. However, the low viscosity of the LPIM feedstocks makes the debinding procedure more challenging, as the molten binder phase reduces the strength of the green part. Deformation of the part can

occur if a sufficiently high yield point does not exist. Gravitational forces and surface tension lead to plastic deformation, which alters the shape of fine detail—from rounding initially sharp edges to completely leveling surface patterns. For large parts, a wicking powder is often used to prevent collapsing and create capillary forces that help remove the excess binder. However, the wicking powder leads to a higher surface roughness by producing indents and adhering particles.<sup>5</sup> While the surface of large parts can be improved by finishing, this option is not available for microparts that have to be applied as-sintered.

For that reason, an adapted feedstock rheology and a highly absorptive support are essential for the debinding of microparts (see Table 1). It is important to note, however, that while deformation has a negative effect on the shape of the component, it can be used to improve mechanical properties or eliminate subsequent processing steps in some cases. For example, the smoothing and edge rounding that can occur during debinding eliminates surface defects comparable to the fire polishing of glasses. On smoothed zirconia microbars with a square cross section (approximately 200 x 200  $\mu\text{m}$ ) and rounded edges, a tensile strength of more

**Table 1. Process parameters.**

	<b>Alumina Parts</b>	<b>Zirconia Parts</b>
Material volume	68% Martinswerk MR52	50% Tosoh TZ-3YS
Feedstock temperature	90°C	100°C
Molding pressure	2 bar	3 bar
Mold temperature	35-40°C for standard parts 85°C for high aspect ratio parts	40°C for standard parts 85°C for high aspect ratio parts
Pressure in the mold	< 50 hPa	< 50 hPa
Demolding temperature	< 30°C	< 30°C
Debinding temperature	up to 500°C, with holding times at 180°C and 250°C	up to 500°C, with holding times at 180°C and 250°C
Sintering temperature	1600°C, 60 min.	1600°C, 60 min.
Sintering density	94% theoretical density	98% theoretical density

Note: Fatty alcohol ethers were used as dispersants. The feedstocks were not optimized for density but for enhanced debinding stability. Multiple silicone mold inserts were filled and then taken out of the mold for cooling and demolding, which was performed manually.

than 3000 MPa was measured in three-point bending experiments.<sup>6</sup>

Close collaboration with LPIM equipment and feedstock suppliers can help ensure the successful injection molding of ceramic microparts in production operations.

### Silicon Carbide Components

Silicon (Si) is undoubtedly one of the most important materials used in semiconductor devices for electronic and photovoltaic applications. However, the use of this material in structural applications

has been restrained, at least in part, by a lack of favorable mechanical properties and geometrical freedom due to process-related material characteristics.

At Instituto de Cerámica de Galicia, Santiago de Compostela, Spain, researchers investigated the feasibility of producing silicon carbide (SiC) components with a high level of detail using the semi-automatic low-pressure molding machine shown in Figure 1, combined with carburization, a method that uses standard furnaces but relatively low temperatures compared to many other SiC fabrication procedures.<sup>7</sup>

The first step was to produce porous silicon preforms with the appropriate shape. The process of carburization (or eventually nitration) involves both a weight gain and a volume increase (approximately 7%) that must be accommodated by the preform without deformation. As a result, some remnant poros-

## Low-Pressure Injection Moulding

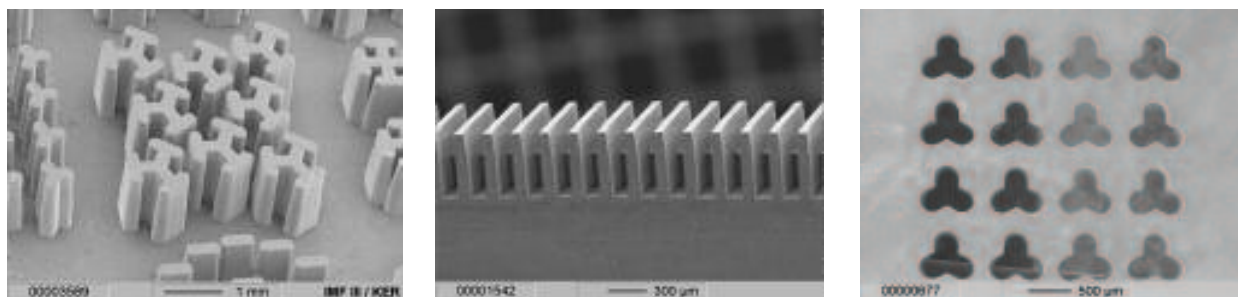


Figure 3. From left: alumina test columns, an alumina charging electrode for an inkjet printing system, and alumina nozzles, all produced at Institut fuer Materialforschung III using LPIM.

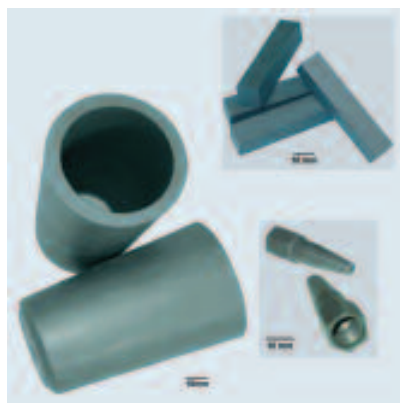


Figure 4. SiC components produced at Instituto de Cerámica de Galicia using LPIM and a carburization process.

ity is needed on the silicon preforms. The institute had previously determined that relatively coarse grain sizes (200 mesh) present an adequate kinetics during the process of carburization. In this project, the average porosity of the silicon preforms used was about 20% after the binder removal process had been completed.

The institute chose LPIM as the forming method for the SiC components because it is a cost-effective near-net-shape forming process that offers automated production of complex-shaped, thin-walled ceramic parts. Among other advantages, pieces fabricated with LPIM show high levels of isotropy, and the molds are less expensive and last longer compared to HPIM.

To benefit from these advantages in the production of dense SiC ceramics, a suspension with a controlled solids loading and appropriate rheological properties is needed. At the Instituto de Cerámica de

Galicia, a variety of processing aids were used to modify the rheological properties of a silicon-wax system. The effect of different fatty acids on the rheological properties of the LPIM feedstock was investigated at different concentrations and temperatures.

The researchers' goal at this stage was to develop slurries with high solids loading and low viscosity. A mixture of Si powder (Elkem Silgraim, 200 mesh, with an average particle size of 12  $\mu\text{m}$ ) with a 5% addition of 230 mesh Merck graphite (CAS number 7782-42-5) was prepared. A slurry with an 80% solids loading was obtained by mixing the ceramics powders with Siliplast<sup>®</sup> LP65 paraffin (Zschimmer-Schwarz), with a melting point of 50°C. To achieve this solids loading, it was necessary to deflocculate the slurry by adding different percentages of various fatty acids (oleic, stearic, etc.). Processing conditions for this stage were:

- Mixing tank temperature: 75°C
- Mixing time: 2.5 hours
- Deairing time: 20 minutes
- Pipe temperature: 70°C
- Mold support temperature: 70°C
- Injection pressure: between 15-70 psi, depending on the specific piece dimensions
- Injection time: between 2 to 10 seconds, depending on the specific piece dimensions

The binder system was removed by thermal debinding assisted by wicking, and the pieces were immersed in a carbon-based powder bed during heating. The thermal cycle consisted of an initial ramp with a rate of 5°C/minute up to 100°C, with a dwell time of 30 minutes; a second ramp at 1°C/minute up to 300°C, with a dwell of 30 minutes; a third ramp at 1°C/minute up to 600°C, with a dwell

time of 30 minutes; and a final ramp at 2.5°C/minute up to 900°C, with a dwell of 60 minutes.

This cycle was followed by a "carburization cycle," consisting of a ramp of 5°C/minute up to 1200°C and a final ramp of 1.5°C/minute up to 1350-1400°C, with dwell times from 5 to 10 hours depending on the piece thickness. Finally, the system was cooled to room temperature at a rate of 10°C/minute. The debinding process occurred during this latter heat treatment, completing the carburization.

With the process described here, the institute has been able to produce a variety of different SiC pieces, including rectangular bars, conic crucibles and small nozzles (see Figure 4). The process was simple, fast and inexpensive. Chemical and mineralogical analyses of the components have shown that they are mainly composed by SiC, although small percentages of silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) and silicon oxynitride are also present.

Through this research, the institute concluded that combining LPIM with a carburization process (or eventually a nitration process) could be considered as an affordable and efficient technique for producing detailed SiC (or  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) components without shrinkage or deformation.

### Thin and Large-Cross-Section Parts

Successfully producing thin and large-cross-section ceramic parts using LPIM requires a powder and binder mixture that is optimized for high fluidity, along with an advanced debinding process. Researchers at the Universidade de Caxias do Sul in Caxias do Sul RS, Brazil, have developed a promising solution.

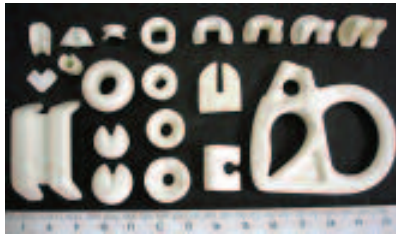


Figure 5. Thread guides for the textile industry produced at Universidade de Caxias do Sul using LPIM with a specialized binder and an advanced debinding process.

The ceramic powder used for this study was a submicrometer-sized alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) A-1000SG (Alcoa), with a specific surface area of  $9 \text{ m}^2/\text{g}$ , 99.9% purity and a particle size of about  $0.4 \text{ }\mu\text{m}$ . The binder used in the formulation included only low-molecular-weight waxes.<sup>8</sup> The mixture was prepared directly in a semi-automatic low-pressure molding machine (see Figure 1) and consisted of 86 wt.% alumina (dried for three hours at  $150^\circ\text{C}$  before use) and 14 wt.% binder (~45 vol.%). The major binder component was paraffin wax, which represented 75 wt.% of the binder. Small amounts of other components, including polyethylene wax, carnauba wax, stearic and oleic acids, were also added to the binder mixture (see Table 2).<sup>1</sup>

These components were mixed for 20 hours at  $90^\circ\text{C}$ , and the resulting mixture was then injected into brass molds at  $90^\circ\text{C}$  and 400 kPa of pressure for 12 seconds. Most of the ceramic parts molded with this mixture were thread guides for the textile industry (see Figure 5). After injection molding, the ceramic parts were immersed in alumina powder for debinding (wicking). The powder bed consisted of the same alumina used to make the parts, thereby providing a physical support for the ceramic bodies and preventing major distortions during debinding.<sup>9,10</sup>

For the debinding of thin ceramic parts (up to 1 mm), a fast ramp with wicking was adequate.<sup>8</sup> For the large-cross-section ceramic parts (greater than 10 mm), a fast ramp to  $250^\circ\text{C}$  under oxidative conditions caused a hard skin to form on the surface of the parts,<sup>2</sup> which interfered with the debinding process. Researchers overcame this challenge by lowering the temperature to  $170^\circ\text{C}$ ,<sup>2,3</sup> and

Table 2. Binder formulation.


Constituent	Source	Wt.%	Melting Point ( $^\circ\text{C}$ )
Paraffin wax	120/125 Petrobras - BR	75	49-52
Polyethylene wax	Ipiranga - BR	10	80-90
Carnauba wax	Type III	10	80-87
Oleic acid	Synth - BR	3	16
Stearic acid	Synth - BR	2	75

extending the dwell time. Very large pieces, with cross-sections greater than 20 mm, needed an even longer dwell time at  $170^\circ\text{C}$  to obtain ceramic bodies free of defects.<sup>1</sup> The density of the ceramic parts sintered at  $1600^\circ\text{C}$  for two hours, as measured by the Archimedes method, varied from 96 to 98.5% of the theoretical density of alumina.<sup>1</sup>

The process used in this study allowed the production of high-quality ceramic parts with good reproducibility. The parts exhibited good performance in tests conducted under working conditions. Through this research, the university concluded that the overall process is robust, reliable and adequate for the production of complex-shaped ceramic parts in quantities ranging from 100 to 10,000 units.

### An Advanced Solution

In addition to the examples cited in this article, other research has confirmed the ability of LPIM to produce high-quality alumina and zirconia fasteners and numerous other ceramic components with good reproducibility and little or no post-processing requirements. These capabilities have been demonstrated both on a small test scale and in large production operations.

As ceramic manufacturers search for affordable ways to form smaller, more complex parts with improved capabilities, LPIM offers a solution. 

For more information about LPIM, contact Peltsman Corp., P.O. Box 27484, Minneapolis, MN 55427; (763) 544-5915; fax (612) 871-5733; e-mail mp@pelcor.com; or visit www.pelcor.com. Links to the other authors can be found with this article online at www.ceramicindustry.com.

### References

1. Bauer, W.; Knitter, R., "Development of a Rapid Prototyping Process Chain for the Production of Ceramic Microcomponents," *J.*

*Mat. Sci.* 37 (2002) pp. 3127-3140.

- Bauer, W.; Knitter, R.; Bartelt, G.; Emde, A.; Göhring, D.; Hansjosten, E., "Replication Techniques for Ceramic Microcomponents with High Aspect Ratios," *Microsystems Technologies* 9 (2002) pp. 81-86.
- Knitter, R.; Bauer, W.; Göhring, D.; Hausselt J., "Manufacturing of Ceramic Microcomponents by a Rapid Prototyping Process Chain," *Adv. Eng. Mat.* 3 (2001) pp. 49-54.
- Knitter, R.; Bauer, W.; Göhring, D., "Microfabrication of Ceramics by RP Process Chains," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part C. Journal of Mechanical Engineering Science*, Vol. 217 C1 (2003) pp. 41-51.
- Bauer, W.; Hausselt, J.; Merz, L.; Müller, M.; Örlýgsson, G.; Rath, S., "Micro Ceramic Injection Molding," *Advanced Micro and Nanosystems* 3 (Eds.:D. Löhe, J. Hausselt) Wiley VCH, Weinheim (2005) chapter 12.
- Gronych, D.; Auhorn, M.; Ksanická, B.; Beck, T.; Schulze, V.; Löhe, D., "Influence of Surface Defects and Edge Geometry on the Bending Strength of Slip-Cast  $\text{ZrO}_2$  Micro-Specimens," *Z. Metallkunde* 95 (2004) pp. 551-558.
- Gómez, M.; Pérez, A.; Valcárcel, V.; Cerecedo, C.; and Guitián, F., Instituto de Cerámica de Galicia, Universidad de Santiago de Compostela, Spain, "Production of Silicon Carbide Pieces by Immersion of Silicon Preforms in Carbonaceous Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 89, No. 4 (2006) pp. 1266-1272.
- Zorzi, J.E.; Perottoni, C.A.; and Da Jornada, J.A.H., "Wax-Based Binder for Low-Pressure Injection Molding and the Robust Production of Ceramic Parts," *Ind. Ceram.*, Vol. 23, No. 1 (2003) pp. 47-49.
- Zorzi, J.E.; Perottoni, C.A.; and Da Jornada, J.A.H., "Hard-Skin Development During Binder Removal from  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Based Green Ceramic Bodies," *J. Mater.Sci.*, Vol. 37, No. 9 (2002) pp. 1801-1807.
- Zorzi, J.E., Ph.D Thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS Brazil (2001).

