

## Procesamiento de nitruro de silicio por técnicas de filtración coloidal

SONIA R. H. MELLO CASTANHO

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

Los compuestos cerámicos con enlaces covalentes formados a partir de combinaciones entre los átomos de Si, Al, C, B y N, como por ejemplo  $B_4C$ ,  $Si_3N_4$ , BN, AlN y SiC, presentan un conjunto de propiedades que los hacen únicos y, en algunos casos, insustituibles para dichas aplicaciones. Entre ellos, el que más expectativas ha despertado es el  $Si_3N_4$ , cuya alta resistencia al desgaste y al choque térmico y sus excelentes propiedades a alta temperatura, permiten utilizarlo en aplicaciones en las que ni los óxidos cerámicos pueden competir.

No obstante, el uso masivo del  $Si_3N_4$  requiere aunar todos los esfuerzos en resolver los problemas que limitan su aplicación, a saber: 1) su gran tendencia a la oxidación, y 2) las dificultades que entraña su sinterización que, exige el uso de aditivos para formar una fase vítrea, la cual queda retenida en los bordes de grano tras la sinterización. La naturaleza de esta fase secundaria determina el comportamiento mecánico del material, especialmente a altas temperaturas, lo que supone una fuerte limitación para satisfacer la demanda tecnológica actual.

En las dos décadas anteriores ha tenido lugar una auténtica explosión de investigaciones sobre el  $Si_3N_4$ , encaminadas básicamente a superar los obstáculos mencionados. Fruto de dichas investigaciones ha sido el desarrollo de métodos de síntesis capaces de proveer polvos más finos y uniformes, con mayor pureza y, con un contenido de oxígeno menor y más controlado. Además, se han realizado notables esfuerzos en la obtención de productos con mejores propiedades intrínsecas, habiéndose incrementado en varios órdenes de magnitud, como es el caso de la respuesta a tensiones cíclicas. Sin embargo, en la mayoría de los casos se ha recurrido a técnicas de síntesis y procesos de conformado y/o sinterización muy sofisticados en los que el costo final es muy elevado, por lo que no se ha alcanzado un desarrollo paralelo a nivel de producción.

Entre estas dos grandes líneas de trabajo actuales (síntesis y caracterización de los polvos, por una parte, y uso de técnicas de procesamiento sofisticadas y costosas, como el HIP o el GPS, por otra) existe una gran laguna, que es la puesta a punto y



control de procesos convencionales de conformado y sinterización de  $Si_3N_4$ . De esta forma, el objetivo principal de este trabajo es establecer unas pautas generales para el estudio sistemático del procesamiento de materiales de  $Si_3N_4$  por técnicas de filtración coloidal y su posterior sinterización sin presión.

El planteamiento propuesto presenta varios puntos de interés por su carácter innovador. El primero de ellos se refiere a la necesidad de estudiar controladamente los distintos parámetros involucrados en la preparación de suspensiones estables y homogéneas que, en algunos casos, son completamente distintos a los

que se observan en sistemas oxidicos. El estudio de las propiedades electroforéticas de suspensiones de  $Si_3N_4$  ha sido abordado por numerosos autores, pero muy pocos trabajos establecen las pautas para su posterior conformado. Se ha pretendido a lo largo del trabajo establecer relaciones causa - efecto entre las características de la suspensión y las del material final obtenido.

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

Otro aspecto en el que se ha incidido con especial interés es el referente a las posibles transformaciones que puede sufrir el polvo de  $Si_3N_4$  a lo largo de los tratamientos a los que se somete durante las distintas etapas del procesamiento. Es frecuente encontrar, en la bibliografía más reciente, trabajos que estudian el estado de oxidación en superficie de distintos polvos, pero muy pocos han dedicado su atención al examen del estado de superficie que se genera en el procesamiento. Por ello, en el presente trabajo se ha planteado como objetivo fundamental, no solo el control de los procesos de conformado hasta la obtención de la pieza en verde, sino también la influencia de aquellos en el estado superficial de ésta.

Así pues, se han pretendido alcanzar condiciones de procesamiento sencillas y reproducibles, para lo cual se han utilizado métodos de filtración coloidal en medio acuoso, analizando en todo momento los posibles problemas derivados del uso de agua en la estabilidad y en la tendencia a la oxidación del  $Si_3N_4$ . Para ello, y a fines comparativos, se han hecho pruebas en paralelo con suspensiones preparadas en medio orgánico, recomendado por la mayor parte de los autores. Este ha sido otro objetivo de esta memoria: demostrar si el uso de medios



orgánicos es indispensable o si, por el contrario, se pueden encontrar condiciones adecuadas de procesamiento en medio acuoso.

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

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

De este modo se han optimizado las condiciones de preparación de suspensiones de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  estables y homogéneas con alto contenido en sólidos, teniendo en cuenta distintos parámetros de procesamiento, como la concentración y tipo de dispersante, el pH, el contenido en sólidos, la presencia de distintas concentraciones de aditivos de sinterización, la técnica de homogeneización y el tiempo de mezclado.

Se ha establecido un procedimiento sistemático para el estudio de las técnicas de colaje y colaje bajo presión de suspensiones acuosas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  donde la cinética de ambos procesos está directamente relacionada con la reología de la suspensión, que debe presentar un comportamiento cercano al newtoniano, sin punto de fluencia, independiente del tiempo y con bajos valores de viscosidad.

Mediante la técnica de colaje bajo presión se pueden obtener piezas de mucho mayor espesor en tiempos de colaje inferiores en, al menos, un orden de magnitud, lo que permite acelerar enormemente el ciclo productivo. De ahí el gran interés tecnológico de esta técnica de conformado.

Se han evaluado las modificaciones producidas durante las distintas etapas del procesamiento en la superficie del polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , haciendo uso de distintas técnicas de conformado. El procesamiento en medio acuoso, en general, produce una fuerte oxidación del polvo. Sin embargo, en las condiciones establecidas en el presente trabajo, se ha observado un nivel de oxidación sorprendentemente bajo. Esto es debido al uso del defloculante seleccionado, hidróxido de tetrametilamonio (HTMA), que forma una capa protectora alrededor de la partícula. Dicha capa actúa por un efecto de apantallamiento que evita la progresiva oxidación de la superficie.

Se han obtenido materiales de nitruro de silicio con densidades superiores a 95% de la teórica. Las mejores condiciones encontradas han sido las siguientes: temperatura de 1750°C por tiempos de 1 - 2 horas, en atmósfera de nitrógeno con una ligera sobrepresión, utilizando un crisol cerrado de BN con lecho protector de polvo de la misma composición que la de las muestras a sinterizar.

En este trabajo se han analizado dos composiciones promedio típicas del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y la evaluación de sus propiedades de muestra que se pueden usar satisfactoriamente en atmósfera oxidante a temperaturas de 1200°C. El presente trabajo ha establecido las bases para el diseño y procesado sistemático de materiales basados en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  utilizando rutas de procesamiento coloidal y sinterización sin presión. ♦

MESSE MÜNCHEN  
INTERNATIONAL

# Centro mundial de la tecnología cerámica



## ceramitec '97

VII Salón Internacional de Maquinaria, Aparatos, Instalaciones, Procesos y Materias Primas para **toda la Cerámica** y la **Pulvimetalurgia**

en combinación con EURO PM97

**Munich**

**14-18 de octubre de 1997**

Informaciones: FIRAMUNICH, S.L.,  
Paseo de Gracia, 60, 2ª planta, local C,  
Edificio "Palacio Elcano", 08007 Barcelona,  
Tel. (93) 488 17 20, Tfax (93) 488 15 83

Organizadora: Messe München GmbH,  
Messegelände, D-80325 München,  
Tel. (+ 49 89) 5107-410, Tfax (+ 49 89) 5107-176

Cupón ceramitec '97

Sírvanse enviar más informaciones para

expositores     visitantes

Nombre/Firma: \_\_\_\_\_

Calle: \_\_\_\_\_

Sigla nacional/C.P./localidad: \_\_\_\_\_