

## El procesado de polvos cerámicos manoparticulados

P. DURAN

Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), Departamento de Electrocerámica, 28500 Arganda del Rey, Madrid, España.

Los materiales cerámicos nanofásicos, caracterizados por un tamaño de grano ultrafino ( $< 100$  nm), han despertado un gran interés en los últimos años debido a sus inusuales propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas y magnéticas. Los polvos cerámicos nanoparticulados pueden prepararse mediante el uso de diversas rutas químicas como sol-gel, coprecipitación, hidrotérmica, etc., y rutas termofísicas como condensación en fase vapor, ablación láser, evaporación por bombardeo electrónico, etc. El autor cree que para la producción de grandes cantidades de polvos nanoparticulados con uno o varios componentes, las rutas de síntesis químicas sol-gel y/o gel-precipitación son las más adecuadas y, sobre esta base, se analizan las características más relevantes de los polvos nanoparticulados de Y-TZP así preparados, como tamaño de partícula y de aglomerados de los polvos calcinados, su morfología y comportamiento en la compactación, estructura de los compactos y su comportamiento mediante densificación convencional que conducen a la obtención de materiales densos ( $> 99\%$  densidad teórica), reteniendo el tamaño de grano dentro de la escala nanométrica. Después de hacer una breve revisión de algunas técnicas no convencionales como sinterización activada mediante plasma, forjado en caliente o prensado isostático en caliente, para la producción de materiales cerámicos densos y nanoestructurados, el autor concluye dando un resumen de las características que deben reunir los polvos cerámicos nanoparticulados para la fabricación de materiales cerámicos completamente densos y nanoestructurados de Y-TZP mediante sinterización convencional.

*Palabras clave:* Nanopartículas, polvos cerámicos, procesado.

### Processing of nanocrystalline ceramic powders

Nanophase materials, characterized by an ultra fine grain size ( $< 100$  nm) have created a high interest in the last years owing to their unusual mechanical, electrical, optical and magnetic properties. The nanoparticulate ceramic powders can be prepared using several chemical synthesis routes as for example, sol-gel, gel-precipitation, hydrothermal, etc, and other thermophysical ones as gas phase condensation, laser ablation, electron beam evaporation, etc. The author believes that for the production of sufficient quantities of nanocrystalline ceramic powders chemical synthesis routes as sol-gel and/or gel-precipitation are the most adequate and, on that basis, the characteristics of the as prepared Y-TZP nanocrystalline powders, as particle and agglomerate sizes, morphology and compaction behaviour, green compacts structure, and conventional densification behaviour leading to achieve almost fully dense ( $>99\%$  theoretical) ceramics with a grain size within the nanoscale, are evaluated. After reviewing briefly some non conventional techniques as plasma activated sintering, hot pressing, sinter-forging, etc, for processing nanocrystalline powders into nanostructured ceramics, a summary of the best nanocrystalline Y-TZP ceramic powder characteristics required to achieve nanostructured materials making use of traditional pressureless sintering is given.

*Keywords:* Nanoparticles, ceramic powders, processing

## 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos basados en circonia, fundamentalmente aquellos dopados con 3 moles%  $Y_2O_3$  y que se conocen en la literatura con las siglas Y-TZP, son una clase de materiales estructurales avanzados debido a su elevada resistencia mecánica y alta tenacidad si se les compara con otros muchos materiales cerámicos. La preparación de polvos muy finos de circonia y libres de aglomerados es uno de los más importantes problemas a resolver para obtener materiales densos de Y-TZP con microestructura controlada y, por tanto, con propiedades mecánicas y eléctricas mejoradas. Si cambiamos la escala de tamaños de partícula de micrómetros a nanómetros, entonces la fabricación de componentes cerámicos densos se hace especialmente dificultosa y su resolución debe tener en cuenta otros parámetros que están, probablemente, más allá de los límites de la ciencia clásica de los materiales. La incapacidad intrínseca de los materiales nanocrystalinos a retener su nanoestructura inicial después de su consolidación y densificación, es una de las más severas limitaciones que imponen

estos materiales para su estudio y posterior aplicación. Otra limitación adicional es la casi imposibilidad de producir materiales completamente densos, al menos mediante el uso de técnicas convencionales, reteniendo un tamaño de grano dentro de la escala nanométrica. Finalmente, la producción de cantidades suficientemente grandes de polvos cerámicos nanoparticulados para la fabricación de piezas cerámicas con las dimensiones que se requieran, es otro obstáculo importante y aunque algunos progresos en esta dirección ya se han hecho (1), sin embargo, puede valer como ejemplo que la producción de polvos cerámicos nanocrystalinos por evaporación mediante bombardeo electrónico u otras técnicas termofísicas, no es mayor de 8-10 gramos por día (2,3), por lo que la comercialización de tales procesos de producción es, hasta ayer, bastante problemática. Si, por otro lado, se aborda la preparación de sistemas de multicomponentes el problema es aún más complejo debido a las distintas presiones de vapor de cada componente. Recientemente, se ha indicado la posibilidad de producción

industrial de polvos nanoparticulados de varios óxidos, fundamentalmente  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , por condensación en fase vapor (4-7). En estos casos, se ha de tener en cuenta que se refieren a la fabricación de polvos nanocrystalinos, con lo que los problemas antes mencionados persistirán a la hora de abordar la producción de materiales completamente densos con tamaño de grano menor de 100 nm.

Sobre esta base, el propósito del presente trabajo, sin pretender ser exhaustivo, es hacer una evaluación de los aspectos más importantes del procesado de polvos cerámicos nanocrystalinos de Y-TZP, haciendo énfasis en etapas experimentales del mismo tales como preparación, características de los polvos nanoparticulados, compactabilidad, distribución de tamaño de poros, densificación y crecimiento de grano. También se darán algunos detalles de las estrategias que se han seguido para minimizar el proceso de crecimiento de grano.

## 2. DEFINICIÓN

Si se está involucrado en la investigación sobre materiales cerámicos avanzados, es muy corriente encontrar en la literatura la utilización del prefijo "Nano" para describir materiales que partiendo de polvos nanoparticulados su microestructura final es de tamaño de grano muy pequeño ( $< 1\mu\text{m}$ ), es decir, submicrónica. Por ello, se ha considerado que para evitar confusiones lo primero que habría de establecerse es la definición de "Material Nanocrystalino" y, así, hacer uso de esta terminología sin ambigüedades. La consulta de la bibliografía especializada en este campo (8-11), tratando de encontrar los términos más comunes utilizados en los trabajos dedicados al estudio de Materiales Nanocrystalinos, nos ha permitido conformar una definición de los mismos que podrían ser catalogados como "sólidos policristalinos constituídos por elementos estructurales, mayoritariamente cristalitos, cuyas señas de identidad son las de tener, en al menos una dimensión, un tamaño menor de 100 nanómetros".

## 3. CLASIFICACIÓN

Los materiales nanoestructurados (MNE) pueden ser monofásicos o multifásicos, tener distintas formas entre sí, poseer la misma composición química o ser diferente. Teniendo en cuenta todas estas características, Gleiter (10) proponía una clasificación de los mismos en varias categorías y familias tal como se muestra en la Fig.1. Por simplicidad consideraremos que los materiales nanocrystalinos están constituídos sólo por cristalitos de tamaño nanométrico. Según la forma de estos cristalitos se pueden distinguir tres categorías: la primera de ellas tiene básicamente forma de capas y se les denomina como nanoestructura laminar o unidimensional (1D), la segunda que tiene una estructura en forma de filamentos o nanoestructura bidimensional (2D), y la tercera que consiste fundamentalmente de cristalitos equiaxiales y se les denomina como nanoestructura de cristalitos o nanoestructura tridimensional (3D). Siegel (12) considera que átomos formando "clusters" o, incluso, agrupamientos de ellos podrían formar una cuarta categoría de nanoestructura con dimensión cero. Habitualmente, las dimensiones de longitud y anchura en la primera categoría suelen ser mayores que el espesor, y la longitud en el caso de la segunda categoría es mucho mayor que el diámetro.

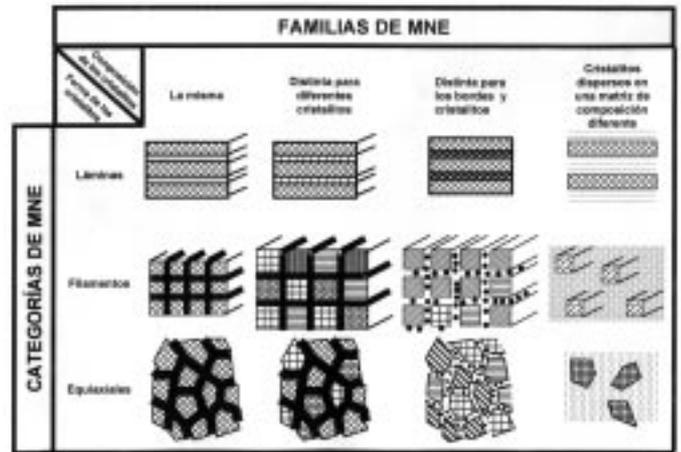


Fig. 1. Clasificación de los materiales nanoestructurados según su forma y composición. Adaptado de ref. (10).

Atendiendo a la composición química de los cristalitos, estas tres categorías se pueden agrupar en cuatro familias (10). En la primera de ellas, que es el caso más simple, todos los cristalitos y las regiones interfaciales tienen la misma composición. Cuando los cristalitos tienen entre sí diferente composición química se conforma la segunda familia de materiales nanocrystalinos. Si la variación en la composición se produce entre cristalitos y/o las regiones interfaciales, los materiales nanocrystalinos de estas características constituirían la tercera familia. En este caso se da como característica más sobresaliente la segregación preferencial de algún tipo de átomos a las regiones interfaciales. Finalmente, la cuarta familia está formada, generalmente, por cristalitos nanométricos (láminas, filamentos o cristalitos equiaxiales) dispersos en una matriz de composición química diferente. Un ejemplo representativo de esta familia es la nucleación y crecimiento de partículas nanométricas de circonia tetragonal en una matriz de circonia cúbica, como muestra la Fig. 2 (13).

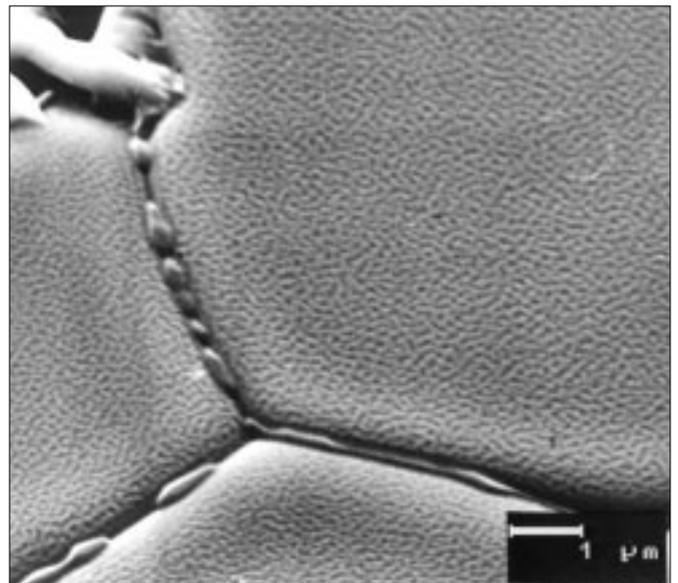


Fig. 2. Precipitación de circonia tetragonal en una matriz de circonia cúbica Mg-PSZ de distinta composición.

#### 4. ESTRUCTURA DE LOS MATERIALES NANOCRISTALINOS Y SU EFECTO SOBRE LAS PROPIEDADES.

Si se considera que los materiales nanocrystalinos están formados solamente por cristalitos equiaxiales con una sola clase de átomos, es decir, aquellos que corresponden a la tercera categoría de la primera familia en la Fig.1, entonces también podemos admitir que un material nanocrystalino de esta clase, como muestra la Fig.3 de una forma esquemática (10), está constituido estructuralmente por dos componentes, a) los cristalitos todos con idéntica estructura atómica, con ordenamiento de largo alcance y que sólo se diferencian entre sí por su orientación cristalográfica, que forman lo que se denomina como "componente cristalino", y b) una red de regiones inter-cristalitos, cuya estructura es diferente en cada región, y que se denomina como "componente interfacial". Este componente, dependiendo del enlace atómico, puede tener una densidad atómica promedio menor que la del componente cristalino de hasta un 30%. De la misma manera, el número de coordinación entre los átomos vecinos más próximos debe ser distinto al de los átomos en los cristalitos.

Ambos supuestos pudieron ponerse de manifiesto, el primero mediante microscopía electrónica de transmisión para el caso de NiO nanocrystalino (14). Se pudo observar cómo en el interior de una región entre dos cristalitos de NiO, la densidad atómica cambia fuertemente con respecto a la del interior del cristalito. En la intercara de dos cristalitos unidos, el desajuste que se produce es tal que los espaciados interatómicos en dicha región son totalmente distintos, y siempre menores, a los que correspondían a un monocristal o cristal perfecto. Esto, segundo supuesto, se pudo observar mediante difracción de rayos X en Pd metálico nanocrystalino y, como muestra la Fig. 4, todos los espaciados interatómicos presentan números de coordinación relativos menores que uno. De dicha figura se puede deducir que, al menos el 5% de los átomos de Pd nanocrystalino ocupan sitios fuera del espaciado de los cristalitos (15).

La reducción de la densidad atómica da lugar a una mayor disponibilidad de volumen libre y, por otro lado, la modifica-

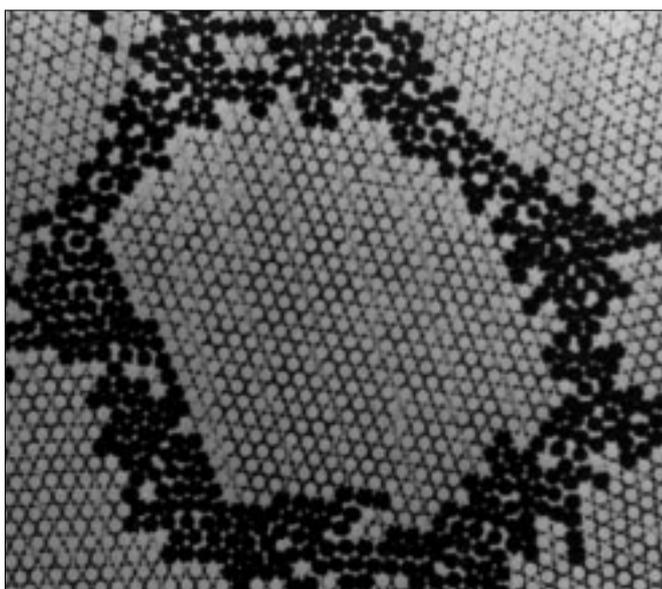


Fig. 3. Estructura atómica computerizada de un material nanoestructurado formado por cristalitos equiaxiales. Los círculos vacíos son átomos en el interior de los cristalitos y los círculos negros son átomos en el borde de los mismos. Adaptado de ref. (10).

ción del número de coordinación en el interior de las regiones interfaciales, tienen como consecuencia una fuerte desviación de las propiedades dinámicas de estos materiales nanocrystalinos con respecto a las que tendría un monocristal de la misma composición. Así por ejemplo, se encontró que la difusividad de la Ag en Cu nanocrystalino aumenta hasta ¡20 órdenes de magnitud! (8). También que, en aleaciones nanoestructuradas, la solubilidad en las regiones interfaciales puede variar con respecto a la de los cristalitos de una manera significativa. Así por ejemplo, la Ag y el Fe que no son miscibles ni en estado fundido, forman soluciones sólidas en las regiones interfaciales de nanocompuestos Ag-Fe (16).

Estudios mediante EXAFS y difracción de rayos X han permitido sugerir que el ordenamiento atómico en el componente cristalino de los materiales nanocrystalinos difiere poco del que corresponde a la red cristalina y, por tanto, lo que distingue a estos materiales nanocrystalinos es el componente interfacial que, al no presentar apenas ordenamiento de corto ni largo alcance, podría ser considerado como un nuevo tipo de estructura de estado sólido, ya que sería distinto de las otras dos estructuras de estado sólido ya conocidas, la de vidrios con ordenamiento de corto alcance y la de los cristales con orden de largo alcance (17).

Puesto que los materiales nanocrystalinos pueden ser considerados como un estado de no equilibrio de la materia condensada, entonces su estructura y propiedades dependerán no solamente de la composición química y del tamaño/forma de los cristalitos, sino también del método de preparación y de toda la historia previa de temperatura/tiempo a la que haya sido sometido el material nanocrystalino hasta su consolidación como material nanoestructurado (10,18).

#### 5. PREPARACIÓN DE POLVOS NANOPARTICULADOS

##### 5.1. Métodos de síntesis

La fabricación de cualquier tipo de piezas cerámicas o metálicas nanoestructuradas, exige la utilización de polvos nano-

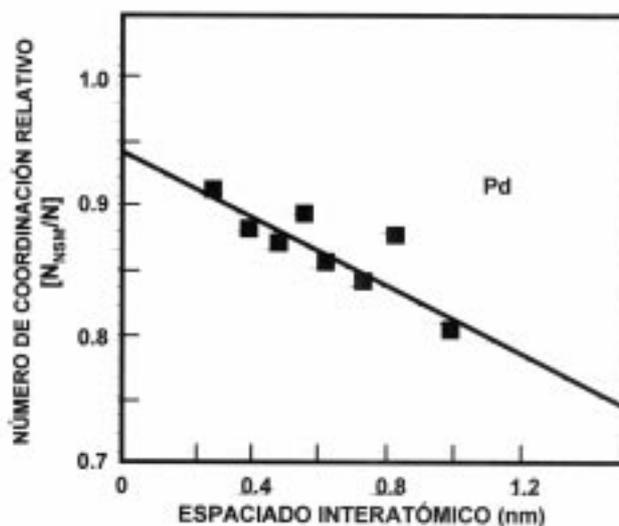


Fig. 4. Número de coordinación de Pd nanocrystalino con relación al de Pd monocristalino en función de los espaciados interatómicos (15).

particulados que únicamente se pueden conseguir mediante el uso de técnicas de síntesis de materias primas no convencionales. De entre ellas, consideramos como más interesantes las siguientes:

- \* Síntesis hidrotermal (200°C-300°C y 20-30 bar)
- \* Sol-Gel
- \* Gel-precipitación      Calcinación a ~ 500°C en aire
- \* Hidrólisis controlada de alcóxidos
- \* Deposición química en fase vapor (CVD)
- \* Pulverización y pirólisis
- \* Ablación-láser
- \* Condensación en fase vapor (oxidación a 300-350°C)
- \* Descomposición térmica de precursores

Cualquiera de ellas puede conducir a la obtención de polvos nanoparticulados con las siguientes características:

- \* Distribución muy estrecha de tamaños de partícula
- \* Alta superficie específica
- \* Elevada sinterabilidad a baja temperatura
- \* Tamaño de partícula muy pequeño
- \* Bajo estado de aglomeración ?

## 5.2. El/los problema/s

Si bien se han realizado grandes progresos en la producción de polvos nanoparticulados para un gran número de composiciones (7), el procesado de éstos para fabricar materiales completamente densos, manteniendo el tamaño de grano dentro de la escala nanométrica, es muy difícil. Ello es consecuencia de la combinación de diversos problemas, de entre los que destacamos los siguientes:

- \* Alta superficie específica / Alto nivel de gases quimisorbidos
- \* Estado de aglomeración elevado
- \* Fuerte fricción entre partículas, es decir, baja compactabilidad
- \* Sinterización heterogénea de los compactos en verde
- \* Crecimiento exagerado de grano (> 100 nm) en la sinterización.

## 5.3. Características de los polvos

De las primeras y más importantes características que se deben conocer del polvo cerámico son el tamaño, forma de las partículas y el estado de aglomeración de las mismas. De ellas depende su comportamiento durante el prensado, las características microestructurales de los compactos en verde y, finalmente, su comportamiento en la sinterización.

Para ilustrar el tema hemos tomado como referencia dos tipos de polvos cerámicos de Y-TZP, uno de ellos preparado por coprecipitación de los hidróxidos de  $Zr^{4+}$  y  $Y^{3+}$ , partiendo de  $Zr(C_4H_9O)_4$  y  $Y(NO_3)_3$ , respectivamente, y otro comercial (Tosoh) que, de acuerdo con las referencias que se tienen de él, fue preparado por coprecipitación de los hidróxidos partiendo de  $ZrCl_4$  y  $YCl_3$ . La Tabla I recoge las características más importantes de los mismos (19). El tamaño de los cristalitas primarios de los polvos cerámicos preparados es de 8 nm, mientras que los polvos comerciales tienen cristalitas de hasta 34 nm. La superficie específica de los primeros es tan alta como  $140 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  mientras que la de los segundos es menor de  $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . El análisis de las fases presentes mediante difracción de rayos X puso de manifiesto que aquéllos están constituidos funda-

TABLA I. CARACTERÍSTICAS DE LOS POLVOS CERÁMICOS DE Y-TZP

CARACTERÍSTICAS	PREPARADA	TOSOH
Superficie Específica (BET) ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	140	20
Tamaño de cristalito (DRX) (nm)	6	34
Tamaño de cristalito (BET) (nm)	7	50
Tamaño de cristalito (MET) (nm)	8	
Tamaño de aglomerados (MEB) (nm)	100	$42 \cdot 10^3$
Tamaño de aglomerados (MET) (nm)	80	
Densidad de los compactos en verde (%)	43	53
Tamaño promedio de poro (nm)	3.5	37
Parámetros de red (nm)	a=0.5897 b=0.5174	
Densidad teórica ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	6.08	6.10

mentalmente por una sola fase con estructura tetragonal, mientras que los polvos de Tosoh contienen cristalitas con estructuras monoclinica y cúbica. La Figura 5 muestra la morfología de los polvos obtenidos por precipitación (a) y después de la calcinación (b).

Para la preparación de materiales libres de defectos es importante tener en cuenta tanto el tamaño de los aglomerados como su forma y porosidad. Por comparación, los polvos de Tosoh tienen aglomerados tan grandes como  $40 \mu\text{m}$ , mientras que los preparados son del orden de 100 nm. Por otro lado, la forma de los aglomerados determina en gran medida la capacidad de compactación del polvo cerámico. Parece evidente que aglomerados con forma esférica tendrán menos problemas de fricción durante el prensado que otros con forma más irregular y, por tanto, presentarán una microestructura más homogénea después de la compactación. La forma de los aglomerados de los polvos de Y-TZP preparados es irregular aunque con cierta apariencia esférica. Por el contrario, los aglomerados del polvo comercial Tosoh son esféricos y con una morfología bastante homogénea (20). La Figura 6 muestra claramente la forma de los mismos.

## 5.4. Comportamiento en la compactación

La mayoría de los polvos cerámicos nanocristalinos no están formados simplemente por cristalitas individualizados, es decir, por lo que llamamos partículas nanométricas. Tales partículas tienden a agruparse y, dependiendo de la fuerza de unión entre ellas, se les denomina "aglomerados" o "agregados". La diferencia entre ellos es que en los agregados las partículas están más fuertemente unidas entre sí y tienen menos porosidad intercristalitas. Sin embargo, una idea más clara de la fortaleza de estos grupos de partículas se puede tener a través de su comportamiento en la compactación, de tal manera que cuando se representa la densidad relativa de los compactos en verde en función de la presión de compactación aplicada, se obtienen curvas del tipo de las mostradas en la Fig. 7, en la que muchas de ellas presentan dos partes lineales con un punto de intersección a una presión de compactación determinada (21). La segunda parte lineal, es decir, la que corresponde a presio-

nes altas, se puede describir por la ecuación empírica:

$$\rho - \rho_j = m \ln(P/P_j) \quad [1]$$

donde  $m$  es una constante,  $\rho$  es la densidad y  $P$  la presión de compactación. El valor de  $P_j$  en el punto de intersección da idea de la resistencia mecánica de los grupos de partículas. Por encima del valor de  $P_j$  todas las formaciones de partículas se rompen y por debajo se produce sólo una acomodación entre ellas. Por tanto, cuanto mayor sea  $P_j$  mayor será la fortaleza de los aglomerados o agregados de partículas y nos da una idea del grado de concentración de estos en el polvo cerámico.

El valor de  $m$  está relacionado con el comportamiento del polvo cerámico durante la compactación. Un valor alto de  $m$  indica un crecimiento rápido de la densidad con la presión de compactación, y puede estar indicando un cambio considerable en la densidad promedio del compacto. Dado que la distribución de tensiones a lo largo del compacto no es uniforme debido a las fuerzas de fricción entre las partículas, entonces con altos valores de  $m$  pequeñas desviaciones de tensiones pueden dar lugar a grandes variaciones en la densidad lo cual puede dar lugar a la formación de defectos durante el desmoldeo, sobre todo en piezas de gran tamaño. Por lo tanto,

como indicación del buen comportamiento en la compactación sería obtener bajos valores de  $P_j$  y  $m$  (22). Sin embargo, como veremos más adelante, esto sólo no será suficiente. También se puede decir que el estado de aglomeración de un polvo cerámico se puede conocer comparando el tamaño de cristalito medido por difracción de rayos X con el medido por sedimentación o técnicas de dispersión de luz. Si la diferencia entre estos dos tamaños es muy grande, se podría decir que el polvo cerámico está muy aglomerado o agregado, ver la Tabla I.

### 5.5. Estructura de los compactos en verde

En el caso de polvos cerámicos aglomerados, lo que es el caso más común, la distribución de poros entre los cristales y entre los aglomerados debe estar presente, y ello se puede poner de manifiesto mediante la aparición de dos picos en la curva de porosimetría de mercurio y, por tanto, este dato también serviría como señas de identidad del estado de aglomeración. Un material muy aglomerado puede presentar una curva con varios picos que se solapan o no entre sí y dan una idea de los distintos niveles de aglomeración del mismo.

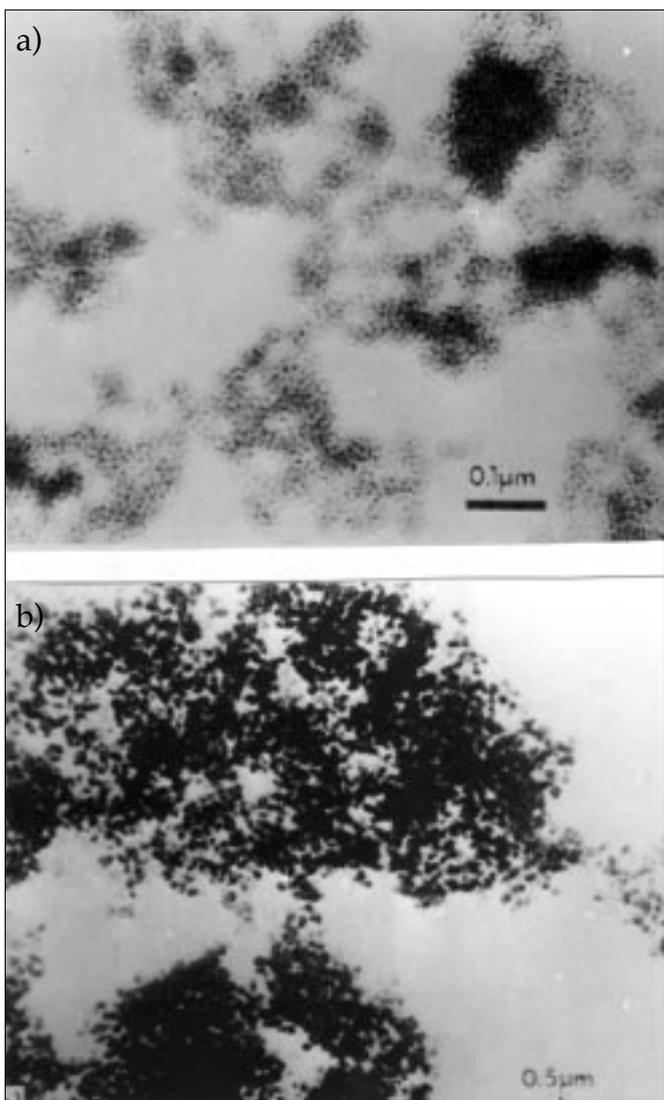


Fig. 5. Tamaño de partícula en polvos de Y-TZP coprecipitados (a) y calcinados (b) (19).

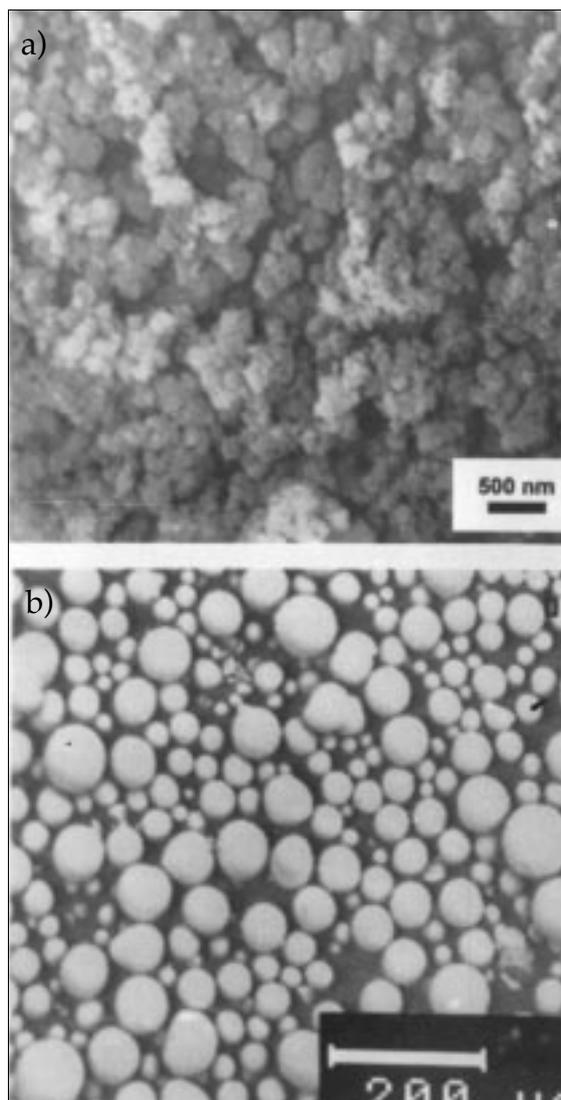


Fig. 6. Morfología de los aglomerados de Y-TZP preparada (a) y comercial Tosoh (b) (20).

El caso menos común, es decir, el de un material no aglomerado, su curva de porosimetría presentará un sólo pico centrado en poros de radio pequeño, indicando la sola presencia de poros muy pequeños intercrystalitos. La figura 8 muestra la distribución de tamaños de poros de la muestra preparada y de la comercial Tosoh, la primera presenta un tamaño de poros promedio de 8 nm mientras que en la otra es del orden de 30 nm. La Fig. 9 muestra la superficie de fractura de los compactos en verde de ambas muestras y, como se puede ver, en el primer caso la microestructura es muy uniforme, lo cual indica que si existían algunos aglomerados se han roto durante la compactación, y en el caso de la muestra comercial aparecen gránulos que permanecen inalterados después de la compactación (19).

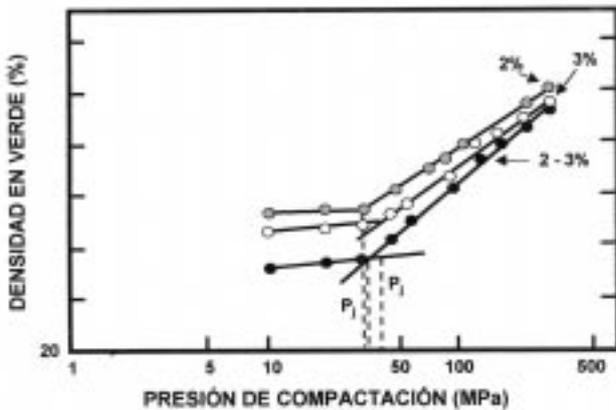


Fig. 7. Comportamiento en la compactación de polvos de Y(Er)-TZP calcinados (20).

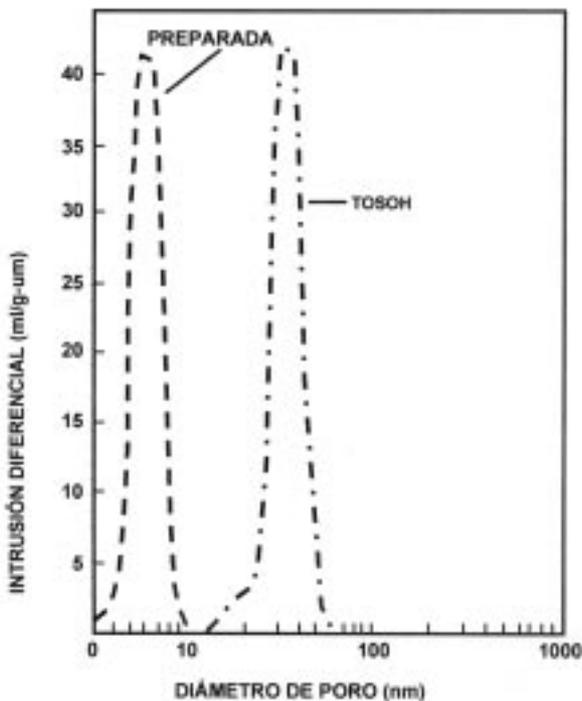


Fig. 8. Distribución de tamaños de poro en los compactos de Y-TZP preparados y en los de Y-TZP comercial Tosoh (19).

## 5.6. Sinterización convencional

Para la obtención de un material cerámico denso y nanocristalino, el polvo cerámico debe ser, después de la compactación, sinterizado a una temperatura determinada. En nuestro caso, hemos utilizado para sinterizar el material el método más común por ser el más utilizado y de mayor aplicación en la fabricación de materiales, es decir, el de sinterización en aire y sin presión. Durante dicho proceso tienen lugar, de una manera simultánea, dos fenómenos que son inseparables. Estos son la densificación y el crecimiento de grano. Ambos se producen por difusión y, por tanto, se hace muy difícil potenciar uno sin favorecer el otro.

El proceso de densificación tiene lugar, tal como pone de manifiesto la Fig.10, en tres etapas. En la primera se forman cuellos entre las partículas sin que se produzca apenas densificación. En la segunda se produce una red de canales porosos

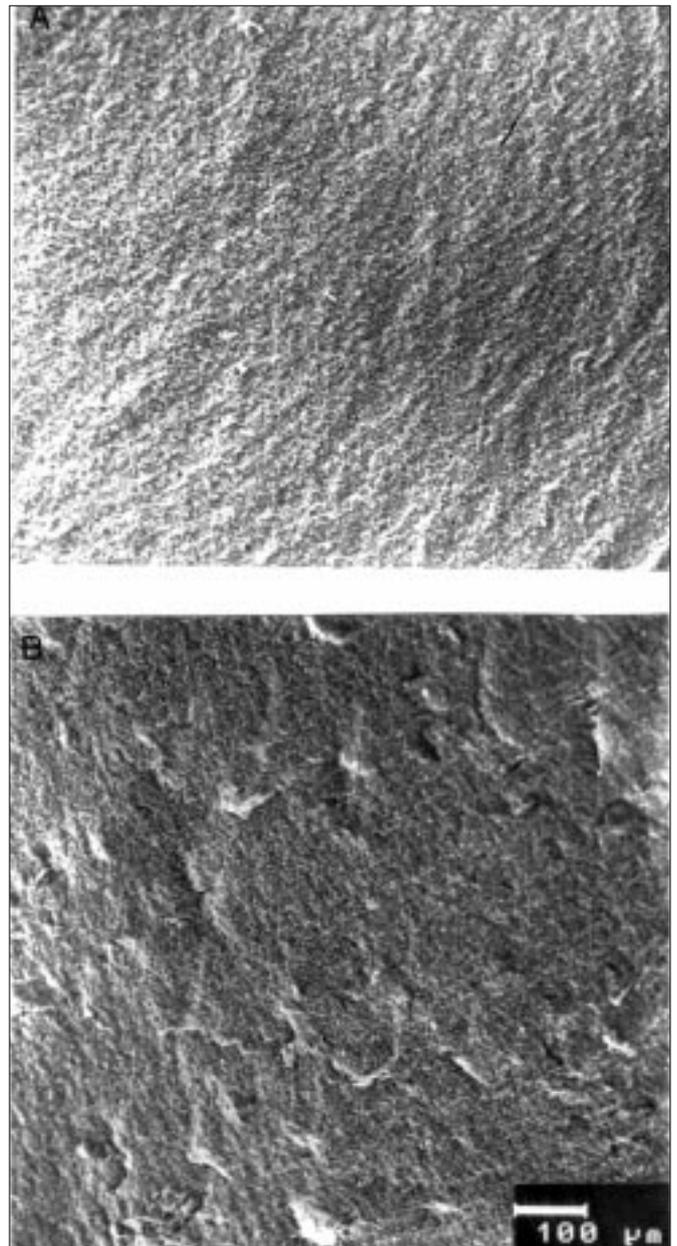


Fig. 9. Superficie de fractura de los compactos en verde de Y-TZP preparada (a), en los de Y-TZP comercial (b).

interconectados y abiertos a la superficie, al mismo tiempo que tiene lugar una fuerte contracción del material cerámico. Se podría decir que la mayor parte de la densificación del cuerpo cerámico ocurre en esta segunda etapa, alcanzándose densidades del orden del 85-90% de su valor teórico, es decir, el material tiene aún poros abiertos. En la tercera etapa estos poros se cierran y, en lo posible, se eliminarán hasta alcanzar la densificación completa.

A través de los diferentes estadios de la sinterización, la densificación es, por tanto, un proceso de contracción y movimiento de poros. De una manera general se puede decir que la eliminación de los poros más grandes necesita temperaturas más altas o tiempos más largos que para eliminar los poros más pequeños. Esto significa que los polvos aglomerados serán muy difíciles de densificar debido a que el empaquetamiento de grandes aglomerados lleva consigo la formación de poros interaglomerados. Esto tan es así, que en estos casos no importa cual sea el tamaño de los cristalitas dentro de los aglomerados, sino que es el tamaño de los aglomerados quien determina el tamaño de los poros entre ellos y, finalmente, el comportamiento en la densificación del material cerámico nanocrystalino. Este fenómeno se puede ver claramente en la Fig. 11, en la que tres tipos de polvos cerámicos nanocrystalinos de TiO<sub>2</sub>, obtenidos por el mismo procedimiento de hidrólisis de alcóxidos, tienen un comportamiento diferente durante la sinterización. De acuerdo con las características de cada uno de ellos se podría esperar, sin el conocimiento de otros parámetros, que las temperaturas de sinterización más bajas estarían en aquellos polvos cuyo tamaño cristalino fuese el más pequeño, sin embargo, esto no ocurre así (23-25). Es decir, que la temperatura de sinterización está fuertemente relacionada con el tamaño de los aglomerados, de tal manera que cuanto mayor sea el tamaño de éstos más alta será la temperatura de sinterización.

La alta contribución de la energía interfacial en polvos cerámicos nanoparticulados conduce a un sistema con un elevado nivel de energía libre, el cual mejora significativamente la fuerza conductora para los procesos de sinterización y crecimiento de grano. El primero de ellos, que depende fuertemente del tamaño inicial de grano, puede ver favorablemente afectada su cinética que, por otra parte, se podría cuantificar si se tiene en cuenta la ecuación desarrollada para la velocidad de densificación (26), aplicable para todas las etapas de la sinterización:

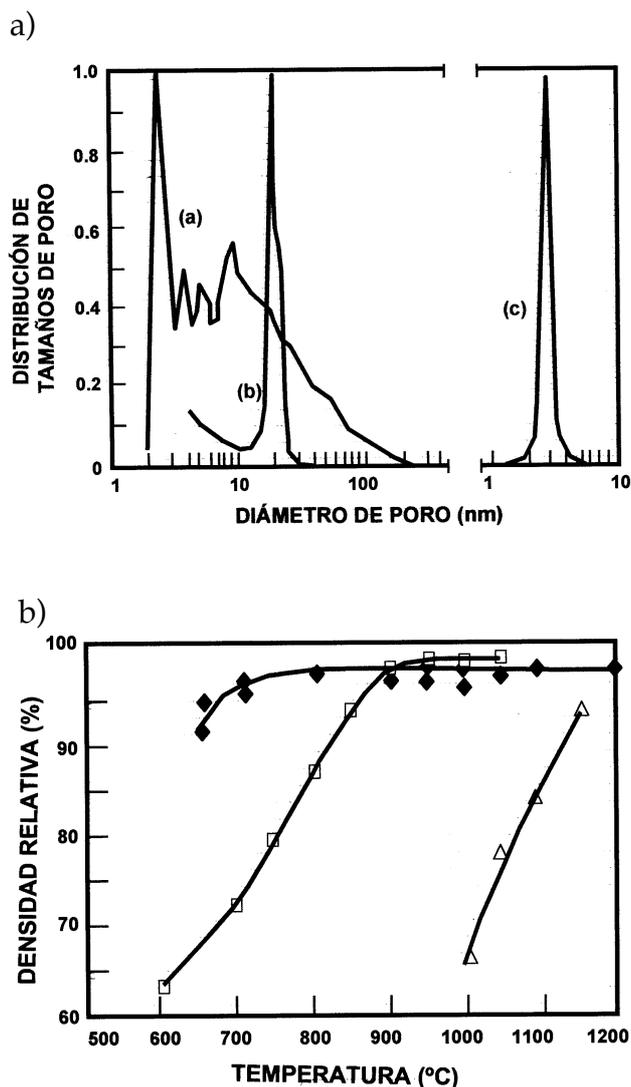


Fig. 11. Distribución de tamaños de poro (a) y comportamiento en la sinterización (b) de polvos nanocrystalinos de TiO<sub>2</sub> con distintos niveles de aglomeración (11).

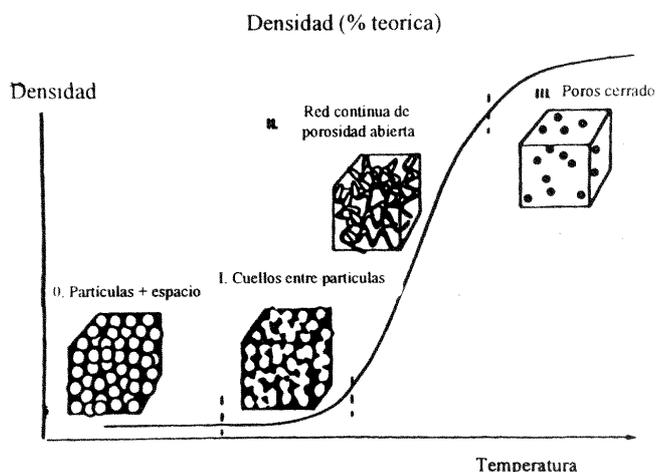


Fig. 10. Diagrama esquemático ilustrando las etapas del proceso de sinterización (adaptado de ref. 28).

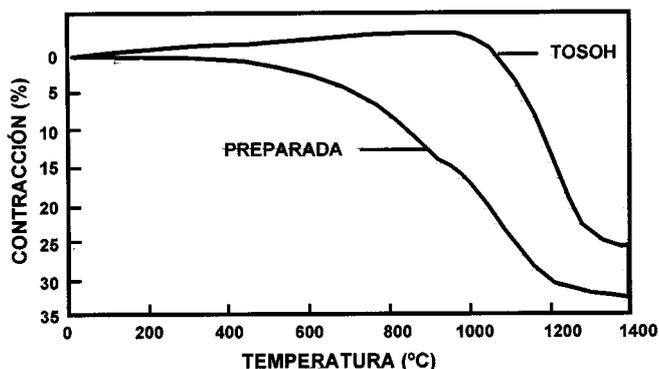


Fig. 12. Comportamiento en la sinterización de compactos de Y-TZP preparada y de los de Y-TZP comercial Tosoh (20).

$$-\frac{dL}{Ldt} = \frac{\gamma\Omega}{kT} \left( \frac{\delta D_b T_B}{d^4} + \frac{D_v T_V}{d^3} \right) \quad [2]$$

donde  $\gamma$  es la energía superficial,  $\Omega$  es el volumen atómico,  $kT$  tienen el significado habitual,  $\delta$  es la anchura del borde de grano,  $D_b$  y  $D_v$  son las difusividades en borde de grano y en volumen,  $T_B$  y  $T_V$  son funciones de la densidad y  $d$  es el tamaño de grano. De dicha ecuación se deduce que un simple cambio del tamaño de grano de  $\mu\text{m}$  a  $\text{nm}$ , es decir, tres órdenes de magnitud, podría aumentar la velocidad de densificación en doce órdenes de magnitud!. Ello significa que el comienzo de la densificación en polvos nanoparticulados tendrá lugar a temperaturas mucho más bajas que en polvos micronizados.

Este mismo fenómeno se pone de manifiesto en el material preparado de Y-TZP cuando se compara con el material comercial Tosoh, ambos obtenidos por coprecipitación de los hidróxidos. Como muestra la Fig. 12, era de esperar, por una simple razón de mayor relación de área superficial/volumen, que el material preparado empezara a densificar a temperaturas más bajas que el material comercial Tosoh. Como se puede ver, los compactos del material preparado, comienzan a contraer a una temperatura tan baja como  $400^\circ\text{C}$  frente a los  $1000^\circ\text{C}$  en que comienzan los de Tosoh. El motivo de este comportamiento hay que buscarlo en que los poros de la muestra preparada son mucho más pequeños, es decir, están como porosidad intercrystalitos y son eliminados rápidamente en los primeros estadios de la sinterización. Esta porosidad intercrystalitos es mucho mayor que en el material comercial Tosoh y, por ello, el comienzo de la densificación en ésta se demora hasta casi  $1100^\circ\text{C}$ . En ambos materiales se da un punto final en la contracción, pero ésta es mucho mayor en la muestra preparada. Este hecho puede tener alguna repercusión en el estado final de la densificación.

La Fig. 13 pone de manifiesto el comportamiento en la sinterización, en función de la temperatura para un tiempo cons-

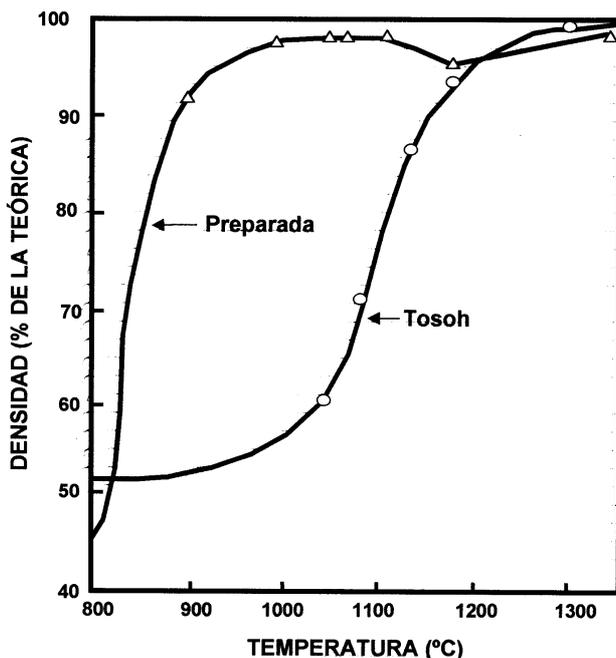


Fig. 13. Comportamiento en la sinterización de los compactos de Y-TZP preparada y de la comercial Tosoh en función de la temperatura (20).

tante de 5 horas, de ambos tipos de materiales. En el caso del material preparado se puede observar una elevada densificación ( $\sim 92\%$ ) a temperaturas tan bajas como  $900^\circ\text{C}$ . A  $1050^\circ\text{C}$  ya se alcanza casi la densificación completa ( $\geq 99\%$ ). Entre esta temperatura y  $1200^\circ\text{C}$  la densificación baja ligeramente y por encima de ella nuevamente vuelve a subir hasta alcanzar el nivel de densificación anterior. La densificación total no fue conseguida a temperaturas más elevadas. La muestra comercial, con tamaño promedio de poros más grande, desplaza su densificación hacia temperaturas más altas, si bien el nivel de máxima densificación se alcanza, finalmente, en la misma temperatura que el material preparado. Aunque diversas causas pueden contribuir a este fenómeno de densificación anormal, nosotros consideramos que contracciones diferenciales producidas como consecuencia de fluctuaciones en la densidad de los compactos en verde, pueden ser el motivo fundamental de esta anomalía.

Del comportamiento en la densificación del material preparado, se pueden hacer las siguientes consideraciones: a) El pequeño tamaño de partícula del material preparado acelera la cinética de densificación en los primeros estadios de la sinterización, consiguiéndose materiales casi completamente densos a muy baja temperatura. b) La presencia de grandes aglomerados pero con pequeños poros y con una distribución unimodal de tamaños de poro en los compactos en verde, como es el caso del material comercial Tosoh, desplaza la consecución de alta densificación hacia temperaturas más elevadas, y c) La existencia de pequeñas fluctuaciones de la densidad en los compactos en verde en el material preparado, puede ser perjudicial para conseguir materiales completamente densos a baja temperatura.

El comportamiento de sinterización, aparentemente anormal, del material preparado por encima de  $1100^\circ\text{C}$ , se podría explicar si se tiene en cuenta la relación crítica de tamaño de poro/tamaño de grano postulada por Kingery y Francoise (27). Por debajo de  $1100^\circ\text{C}$ , el comportamiento en la densifica-

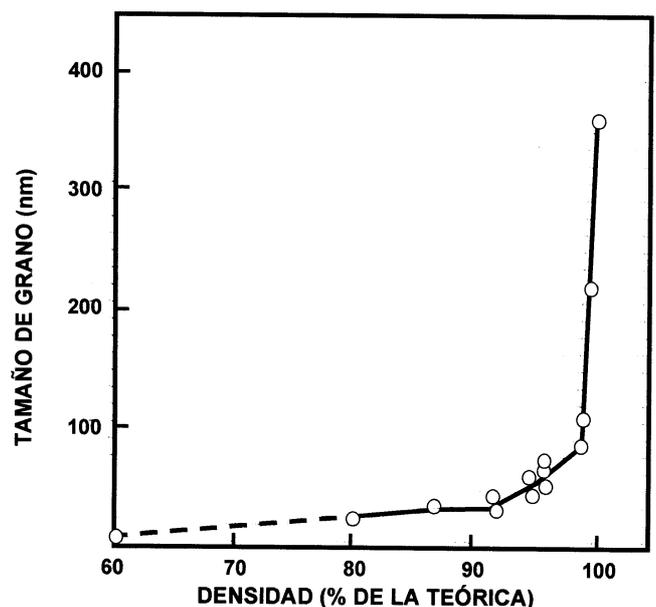


Fig. 14. Proceso de crecimiento de grano en compactos sinterizados de Y-TZP preparada en función de la densidad (20).

ción se puede justificar porque el tamaño de la mayoría de los poros es muy pequeño con respecto al tamaño de grano y, por tanto, su relación está por debajo del valor crítico (~1.5). A dicha temperatura o por encima de la misma, se produce una cierta coalescencia de poros y, entonces, la relación tamaño de poro/tamaño de grano será mayor que el valor crítico, con lo que los poros no contraen y el material no densifica, es decir, la densidad disminuye ligeramente. Por encima de 1200°C se produce un sustancial crecimiento de grano, con lo que nuevamente la relación tamaño de poro/tamaño de grano estará por debajo del valor crítico, los poros contraen y la densidad aumenta otra vez.

Según estos resultados, se puede concluir que para facilitar la densificación a baja temperatura, lo mejor es tener un material no aglomerado o, equivalentemente, un compacto en verde con sólo poros muy pequeños. Más claro todavía, si se conoce la relación tamaño de poro/tamaño de grano inicial, se puede decir que se obtendrá una densificación óptima si los poros en el compacto en verde son más pequeños que el valor crítico de dicha relación. Por tanto, la distribución de tamaños de poro tomada sobre el compacto en verde puede ser una herramienta muy útil para saber si el material densificará bien o no. Para el caso de materiales cerámicos no conductores esto se puede hacer de una forma visual. Si un compacto en verde nanocrystalino, no muy grueso, es translúcido quiere decir que sus poros son mucho más pequeños que la longitud de onda de la luz en el visible (< 400 nm) y, así, el material podrá ser considerado favorablemente para densificar. Si éste es opaco, alguno/s de los poros es mayor de 400 nm que conjuntamente con un tamaño de grano, presumiblemente menor de 100 nm, daría una relación mayor que la crítica establecida por Kingery y Francoise (27). Por tanto, ese material tendrá dificultades para densificar completamente sin crecimiento de grano. En estos casos, el material parece alcanzar una "densidad límite" y nunca alcanzará la densificación completa aunque se prolongara por mucho tiempo la sinterización (24).

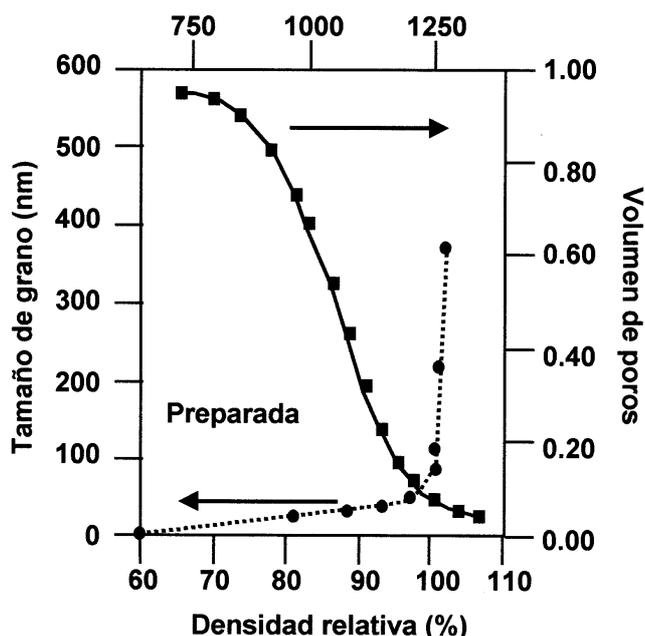


Fig. 15. Correlación entre porosidad abierta y comienzo del proceso exagerado de crecimiento de grano en Y-TZP preparada.

### 5.7. Crecimiento de grano

Los materiales cerámicos nanocrystalinos, por su propia naturaleza, poseen una gran área de bordes de grano y, por tanto, una energía de bordes de grano como conductora del proceso de crecimiento del mismo también muy alta. Sin embargo, es sorprendente encontrar en la literatura algunas referencias a que el crecimiento de grano en materiales nanocrystalinos es muy lento(28).

Las cinéticas del proceso de crecimiento de grano se suelen evaluar estudiando la evolución del tamaño de grano en función del tiempo. De lo que hasta hoy se conoce, dicho proceso se ajusta a la teoría clásica, de acuerdo con la ecuación siguiente (29,30):

$$D^n - D_0^n = kt \tag{3}$$

donde D es el tamaño de grano para un tiempo t, D<sub>0</sub> es el tamaño de grano inicial, k es una constante de velocidad que contempla una dependencia del tipo Arrhenius [k = k<sub>0</sub> exp (-R/RT)] y n es el exponente de crecimiento de grano. Según esta teoría, n puede variar desde 2 para un proceso de crecimiento normal de grano en un sistema monofásico, 3 cuando el proceso tiene lugar en presencia de otras fases, y 4 en presencia de poros (31). Experimentos en materiales nanocrystalinos monofásicos indican que n puede variar desde 3 a temperaturas moderadas hasta >4 a bajas temperaturas (32,33). Un hecho que parecía estar presente, fundamentalmente en el segundo estadio de la sinterización, es que los poros abiertos juegan un papel clave en limitar el crecimiento de grano (34,35).

La Fig. 14 muestra la dependencia del tamaño de grano con la densidad para el material preparado. Como se puede ver, existe una amplia zona en la que el tamaño de grano apenas crece pero a partir de un determinado valor de ésta, ligeramente superior al 90% de la densidad teórica, se produce un

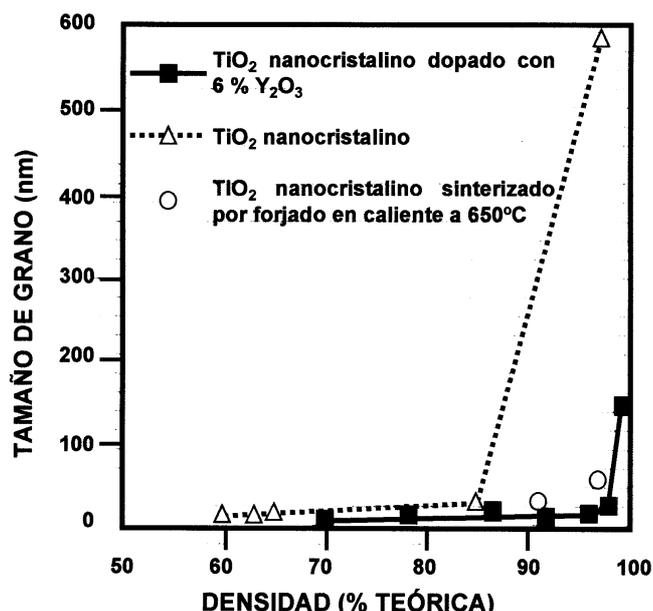


Fig. 16. Influencia de adiciones de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre el proceso de crecimiento de grano de TiO<sub>2</sub> nanocrystalino (36).

exagerado crecimiento de éste. Dicho cambio tiene lugar justamente cuando la porosidad pasa de ser abierta a cerrada y coincide, además, con la transición del estadio II al III del proceso de sinterización, lo cual parece estar indicando que los poros abiertos están impidiendo el movimiento de los bordes de grano y, por tanto, el crecimiento de los mismos. Para confirmar que esto es así la Fig. 15 muestra la variación del tamaño de grano en función del volumen de poros abiertos y, efectivamente, el cambio brusco se produce cuando la porosidad abierta es prácticamente nula, es decir, cuando los poros existentes son cerrados (19). Por tanto, parece razonable pensar que los poros abiertos inhiben el crecimiento de grano y que éste comenzará tan rápidamente como éstos se cierren o desaparezcan. En el control de este proceso descansa la gran dificultad en la fabricación de Materiales Densos Nanoestructurados.

Ya se han planteado algunas estrategias para minimizar dicho proceso en materiales cerámicos nanocristalinos. Entre otras, el uso de dopantes o la introducción de segundas fases parece que han ayudado razonablemente a mantener un crecimiento de grano lento más allá del "valor crítico" del 90% de la densidad. Por ejemplo, en el caso del  $\text{TiO}_2$  nanocristalino (36,37) se ha experimentado con adiciones de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y se ha conseguido mantener el régimen de crecimiento lento de grano hasta aproximadamente el 95% de la densidad como pone de manifiesto la Fig. 16. El papel del  $\text{Y}_2\text{O}_3$  en inhibir el crecimiento de grano en  $\text{TiO}_2$  no está claro si lo hace como segunda fase o como solución sólida, pero lo que sí está claro es que su presencia influye fuertemente en la velocidad de deformación del  $\text{TiO}_2$  nanocristalino cuando se usa en operaciones de conformado superplástico. Este hecho ha puesto en cuestión la validez del uso del  $\text{Y}_2\text{O}_3$  como aditivo inhibidor del crecimiento de grano en el caso concreto del  $\text{TiO}_2$  nanocristalino.

A la vista de todo lo expuesto anteriormente, se podría establecer que si bien no es fácil caracterizar de una manera clara el proceso de crecimiento de grano en los estadios inicial e intermedio de la sinterización, sí parece claro el papel de los poros abiertos en retardar dicho proceso, al menos, por debajo

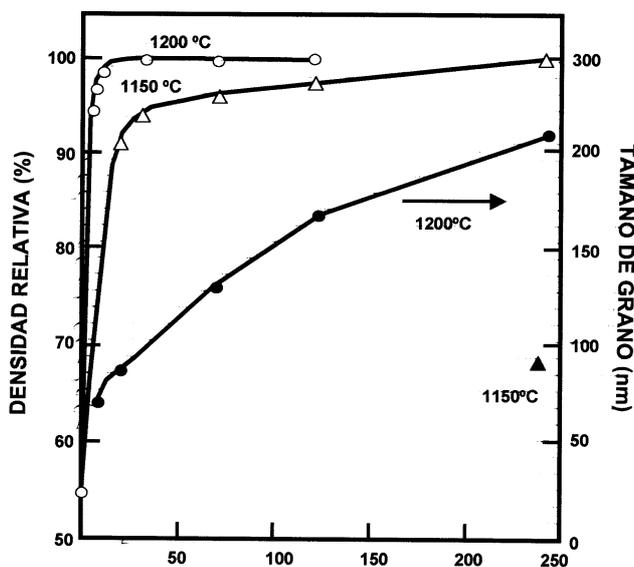


Fig. 17. Influencia del tiempo de sinterización sobre el proceso de densificación-crecimiento de grano, de Y-TZP nanocristalina preparada (38).

de un nivel de densificación del 90%, es decir, hasta que todos los poros se cierran. Por tanto, si no se requieren densidades más altas, la producción de materiales cerámicos con un tamaño de grano nanométrico es relativamente fácil. De hecho, hasta hoy pocos materiales cerámicos completamente densos y con tamaño de grano dentro del rango nanométrico, se han podido fabricar.

Otra forma de conseguir el mismo resultado es sinterizar a una temperatura más alta para tiempos muy cortos o a otra temperatura más baja a tiempos más largos, como se puede ver en la Fig. 17. En ambos casos, el crecimiento de grano no es muy fuerte en el tiempo que se consigue la densificación completa (38). Estos resultados indican que el tamaño inicial de los poros en los compactos en verde fija las velocidades de densificación, y esto es así no sólo porque el tamaño de poro sea pequeño sino porque permanece pequeño a lo largo del proceso de densificación. Por tanto, se podría concluir que una manera de separar las cinéticas de densificación y crecimiento de grano es partir de compactos en verde que tengan una distribución unimodal de tamaños de poro y que, además, estos sean muy pequeños.

## 6. OTRAS ESTRATEGIAS PARA MINIMIZAR EL CRECIMIENTO DE GRANO

Aunque con resultados diferentes, se han intentado aplicar varias técnicas para controlar el proceso de crecimiento de grano durante la sinterización de materiales cerámicos nanocristalinos, de entre ellas, las más importantes son las siguientes: 1) Sinterización rápida sin presión; 2) Sinterización mediante microondas; 3) Sinterización activada mediante plasma; 4) Sinterización por prensado en caliente; 5) Sinterización por forjado en caliente y 6) Sinterización por prensado isostático en caliente.

Salvo en los dos primeros casos, la consolidación del polvo nanoparticulado en un material completamente denso y nanoestructurado necesita de la aplicación de altas temperaturas y/o presiones por un tiempo determinado que, dependiendo de las condiciones de trabajo, da lugar a que se produzca un cierto crecimiento de grano. Por tanto, la optimización de los parámetros de consolidación de polvo nanoparticulado es uno de los objetivos a conseguir a la hora de utilizar cualquiera de las técnicas antes mencionadas. En la primera de ellas, los resultados experimentales obtenidos sobre materiales convencionales conformados como  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  (39-41), no han sido tan buenos como se esperaban, sin embargo, sí se obtenían excelentes resultados en láminas delgadas de los mismos. La explicación más plausible a este comportamiento es la de su baja conductividad térmica que no permite un rápido calentamiento del material de una manera uniforme. Otro tanto se puede decir de la sinterización por microondas, por lo que ambas técnicas no son buenas estrategias para evitar el crecimiento de grano a la vez que una densificación completa, al menos en materiales con baja conductividad térmica. De las demás estrategias para minimizar el crecimiento de grano, cuyo pleno desarrollo no se ha alcanzado todavía, sólo se dará una breve reseña tal como se describen a continuación.

### 6.1. Sinterización Activada mediante Plasma

Es éste un nuevo proceso que proporciona un medio por el que un compacto cerámico puede ser sinterizado rápidamente

TABLA II. CARACTERÍSTICAS DE LOS MATERIALES SINTERIZADOS

Muestra	AlN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (submicrónico)	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (nano)
Temperatura (°C)	1730	1150	1400
Tiempo (min)	5	10	6
Densidad (%)	99.3	99.2	99.9
Tamaño grano (μm)	0.4-0.7	0.5-0.65	1

hasta su densidad teórica. Es similar al prensado en caliente en un troquel de grafito y va acompañado de microdescargas eléctricas entre las partículas durante la sinterización bajo presión, pudiendo reducir significativamente la temperatura y tiempo de sinterización (42). Esta técnica permite sinterizar compactos a densidades bastante altas (>98% de la teórica) a temperaturas relativamente bajas y tiempos de sinterización mucho más cortos, velocidades de calentamiento de hasta 600°C min<sup>-1</sup>, que en la sinterización convencional. La Tabla II da idea de algunos de los resultados obtenidos (11).

Si bien no está claro cual es el mecanismo por el que se acelera la densificación, parece que debe existir una estrecha relación entre las propiedades dieléctricas y la sinterabilidad del material. Así, materiales con alta constante dieléctrica y baja resistencia a la rotura dieléctrica, como el AlN, se sinterizan más fácilmente por esta técnica que otros materiales como BN y Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> que, con propiedades dieléctricas contrarias al anterior, sinterizan con dificultad. Esta técnica, hasta este momento, no está aún bien desarrollada, sin embargo, por los tiempos tan cortos de sinterización podría considerarse muy prometedora para suprimir el crecimiento exagerado de grano, como se ha puesto de manifiesto en el caso del BaTiO<sub>3</sub> (43).

### 6.2. Sinterización por Prensado en Caliente

La presión en esta técnica es uniaxial y, por tanto, se utiliza un troquel de grafito o cerámico, dependiendo de la atmósfera de trabajo, para contener la muestra a la cual se le aplica la presión que suele ser, en algunos casos, de hasta GPa. En el caso concreto de la sinterización de TiO<sub>2</sub> nanocristalino, se han conseguido densidades mayores del 95% y tamaños de grano de ¡15 nm!. Ello puede ser así si se parte inicialmente de rutilo para evitar la transformación anatasa-rutilo que conlleva un aumento exagerado de grano. También se han conseguido materiales completamente densificados de Y-TZP con tamaños de grano de 80-90 nm, con presiones relativamente bajas (11, 44).

### 6.3. Sinterización por Forjado en Caliente

En esta técnica se produce simultáneamente la densificación y deformación de un compacto bajo una presión determinada y temperatura elevada, es decir, se trata de un proceso de compresión uniaxial y, por tanto, es similar al prensado en caliente solo que ahora no se usa troquel, por lo que el compacto está libre para deformarse lateralmente.

Realmente, tanto ésta como las otras técnicas no convencionales de sinterización, surgen de las dificultades que presenta el proceso de sinterización convencional para conseguir mate-

riales completamente densos y con tamaños de grano nanométricos. En este caso concreto se pueden conseguir materiales nanoestructurados a temperaturas tan bajas como aquéllas que corresponden a los primeros estadios de la sinterización convencional y a presiones mucho más bajas que las utilizadas en prensado en caliente o en prensado isostático en caliente. Las microestructuras obtenidas están libres de grietas, por lo que las propiedades mecánicas pueden ser mejoradas. Además, al tener menos contaminación de bordes de grano, también las propiedades eléctricas pueden ser mejores. Esto se ha conseguido, fundamentalmente, en materiales de titania, alúmina y circonia tetragonal estabilizada.

El éxito de esta técnica radica en que la tensión aplicada ayuda a la tensión intrínseca necesaria para la difusión de vacantes fuera de los poros y dentro de los bordes de grano (11). Parece ser que cuando la tensión aplicada está por debajo de la intrínseca para la difusión de vacantes, no se debe producir ningún efecto, y ello sólo se producirá cuando ésta sea superior a la intrínseca para la sinterización (45,46). Esta hipótesis, aunque es consistente con los dos tipos de comportamiento que se observan durante el proceso, sin embargo, siendo la tensión intrínseca para la difusión en nanoporos pequeños del orden de 400 MPa, se encontró que ésta es mucho más baja en los experimentos exitosos que se han realizado, y que es menor de 100 MPa (46).

La explicación para la rápida eliminación de los poros y elevada densificación está en el comportamiento "superplástico" de algunos materiales cerámicos, del tal manera que durante el proceso, a tensiones y temperaturas moderadas, la matriz se deforma y los poros grandes son aplastados y, así, eliminados más fácilmente. Se ha establecido que la mejor relación densidad/tamaño de grano conseguida mediante sinterización convencional, se puede alcanzar por esta técnica con altas velocidades de deformación en las que los poros grandes son los primeros en cerrarse, con lo que la densificación es rápida. De esta manera, los poros más pequeños impiden el movimiento de los bordes de grano y éstos no crecen. Todo lo contrario de lo que ocurre en la sinterización convencional. Esto permitiría superar el problema permanente de la aglomeración en los polvos nanocristalinos y, por tanto, ser usados sin problemas aunque estén aglomerados (47).

### 6.4. Sinterización por Prensado isostático en Caliente

En este proceso, el material cerámico poroso primeramente se encapsula en un vidrio, y entonces se le calienta a la temperatura de sinterización deseada a la vez que es isostáticamente comprimido mediante un gas (11). Dado que los materiales de encapsulamiento deben reblandecer a las temperaturas de trabajo, y que las temperaturas de reblandecimiento de los

mismos son más bien bajas, entre 800 y 1200°C, de ahí que muchos experimentos de sinterización de materiales cerámicos nanocristalinos no puedan ser llevados a cabo mediante esta técnica, sobre todo en materiales como SiC o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cuyas temperaturas habituales de sinterización son del orden de 1700°C o mayores. En algunos casos lo que se hace es presinterizar el material hasta porosidad abierta nula y, después, sinterizar directamente hasta densificación completa. Previsiblemente, por las razones que ya se dieron antes, este proceso no conduzca a mantener el tamaño de grano dentro de la escala nanométrica. Todos estos condicionamientos hacen que no se disponga de datos, al menos en materiales cerámicos nanocristalinos, de la aplicación fiable de esta técnica. A nivel de laboratorio algunos experimentos se están llevando a cabo porque se cree que un mecanismo como el de deslizamiento de granos, similar al operativo en forjado en caliente, podría darse también aquí, sin embargo, hasta hoy este extremo no se ha aclarado (48,49).

## CONSIDERACIONES FINALES

En el campo de los metales nanocristalinos, se han realizado grandes esfuerzos en el estudio de su estructura encaminados a la búsqueda de nuevas y mejores propiedades, sobre todo aquellas que puedan derivarse del componente interfacial de la misma, es decir, de las regiones entre los granos cuya estructura puede ser diferente a la de éstos. Hasta tal punto esto es así, que hoy ya se puede hablar de una nueva clase de materiales con estructura tridimensional a escala de nanómetros y que se denominan, comúnmente, "Materiales Nanoestructurados", que por sus características estructurales, fundamentalmente su componente interfacial, no pueden ser considerados meramente como materiales policristalinos con tamaño de grano muy reducido. La alta difusividad presente en estos materiales puede dar lugar a la formación de fases estables o metaestables a temperaturas muy bajas. Por la misma razón, la sinterización ocurre a temperaturas mucho más bajas que las requeridas en materiales de tamaño de grano micrométrico. Por tanto, todas aquellas propiedades que dependen fuertemente del tamaño de grano, como densificación o velocidad de deformación bajo presión en caliente (creep), pueden ser alteradas en varios órdenes de magnitud. La mayor dificultad que presentan los polvos cerámicos nanoparticulados es la de que, por su pequeño tamaño de partícula (grano), muestran una fuerte tendencia a la aglomeración y, como consecuencia, se hace muy difícil mantener sus características iniciales nanoestructurales a través de su conformación y posterior sinterización.

Nuestra experiencia sobre procesado de polvos cerámicos nanoparticulados nos permite afirmar, que los problemas no están tanto en el método de preparación utilizado sino en las diferentes etapas por las que han de pasar los mismos para conseguir materiales completamente densos y nanoestructurados. Para alcanzar este objetivo, se considera que éstos deben reunir las siguientes características: a) Alta sinterabilidad a baja temperatura; b) Partículas esféricas (muy baja fricción entre ellas); c) Aglomeración-desaglomeración reversible, es decir, aglomerados blandos; d) Distribución de tamaño de partícula homogénea; e) Compactación uniforme (aunque la densidad en verde sea moderadamente baja); f) Tamaño de poro pequeño y g) Distribución de tamaño de poros muy estrecha, es decir, número de coordinación de poros bajo. Los polvos cerámicos nanoparticulados con estas características podrían

conducir, mediante sinterización convencional, a la obtención de materiales densos y nanoestructurados (19,38).

Conseguir materiales cerámicos completamente densos manteniendo el tamaño de grano por debajo de 100 nm, es bastante difícil por sinterización convencional. El uso de técnicas de sinterización asistida con presión como el prensado en caliente y/o forjado en caliente, han permitido la fabricación de pequeñas piezas cerámicas, completamente densas y nanoestructuradas, de muchos materiales cerámicos que no serían posibles de obtener por procesos convencionales. Las ventajas de estos nuevos procesos de conformación en caliente son que la deformación plástica de los materiales cerámicos nanocristalinos, a temperaturas y presiones moderadas, permite, en la primera etapa del proceso, el cierre de los poros más grandes lo cual no es posible por sinterización convencional a temperaturas más altas y tiempos de sinterización más prolongados. Este comportamiento superplástico, deslizamiento de unos granos sobre otros, ha permitido obtener materiales basados en TiO<sub>2</sub> e Y-TZP con tamaños de grano nanométricos y casi completamente densos, mediante las mencionadas técnicas de conformación en caliente bajo presión (11).

Aunque de cara al futuro parece que los procesos no convencionales de conformación en caliente serán los más utilizados, en casos de mayores exigencias a los materiales fabricados, sin embargo, por su versatilidad y menor costo de producción debería profundizarse en cómo hacer uso, de una manera fiable, de los procesos más convencionales, tanto de preparación de polvos cerámicos nanoparticulados como de su posterior conformación y sinterización para la obtención de materiales cerámicos completamente densos y nanoestructurados.

## AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido realizado dentro de los proyectosw CICYT MAT-97-0679-CO2-01 y MAT-97-0694-CO2-01.

Igualmente se agradece a los Dres. F. Capel y M. Villegas su colaboración en el desarrollo del mismo.

## BIBLIOGRAFÍA

1. J.A. Eastman, Y.X. Liad, A. Narayanasamy y R.W. Siegel, "Processing and properties of nanophase oxides". *Mat. Res. Soc. Sym. Proc.*, **155**, 255-66 (1989).
2. R.S. Averbach, H.J. Hofler y R. Tao, "Processing of nano-grained materials". *Mater. Sci. & Eng. A* **166**, 169-77, (1993).
3. H. Hahn, J. Logas y R.S. Averbach, "Sintering characteristics of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>". *J. Mater. Res.*, **3**, 609-14(1990).
4. H. Hahn, J.A. Eastman, R.W. Siegel, "Processing of nanophase ceramics". *Ceramic Trans. Vol. 18*, Ceramic Powder Science II, pp.1115-18. Ed. G.L. Messing, E.R. Fuller y H. Hausner, Am. Ceram. Soc., Westerville, Ohio (1988).
5. H. Gleiter, "Nanocrystalline materials", *Prog. Mater. Sci.*, **33**, 223-315 (1989).
6. G. Skandan, H. Hahn, M. Roddy y W.R. Cannon, "Ultrafine-grained dense monoclinic and tetragonal zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **7**, 1706-10 (1994).
7. G. Geiger, "The nano Explosion". *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **4**, 83-86, (1999).
8. S. Schumacker, R. Birringer, R. Straub y H. Gleiter, "Diffusion of silver in nanocrystalline copper between 303 and 373°K". *Acta Metall.* **37**, 9, 2485-88 (1989).
9. C. Suryanarayana, "Nanocrystalline materials". *Intern. Mater. Rev.* **40**(2), 41-64 (1995).
10. H. Gleiter, "Nanostructured materials: State of the art and perspectives". *Nanostructured Mater.*, **6**, 3-14, (1995).
11. M.J. Mayo, "Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles". *Intern. Mater. Rev.* **41**(3), 85-115 (1996).
12. R.W. Siegel, "Synthesis and properties of nanophase materials". *Mat. Sci. & Eng. A* **168**(2), 189-97 (1993).

13. F.Capel y P. Durán, Trabajo no publicado.
14. K.L. Merkle y D.J. Smith, "Atomic structure of symmetric tilt grain boundary in NiO". *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2887-90 (1989).
15. J. Löffler, Diplom Thesis Universitas des Saarlandes, FB, **15**, 66041. Saarbrücken, Germany (1994).
16. U. Herr, J. Jing, U. Gonser y H. Gleiter, "Alloy effects in consolidated binary nanostructured crystals investigated by mossbauer spectroscopy". *Solid State Comm.* **76**, 197-202 (1990).
17. X. Zhu, R. Birringer, U. Herr y H. Gleiter, "X-ray diffraction studies of the structure of nanometer sized crystalline materials". *Phys. Rev.* **B35**, 9085-90 (1987).
18. J.Y. Ying, G.H. Wang, H. Fuvhs, R. Laschinski y H. Gleiter, "STM/AFM study of grain boundary migration in nanostructured solids". *Materials Letters* **15**, 180-85 (1992).
19. P. Durán, M. Villegas, J.F. Fernández, F.Capel y C. Moure. "Theoretically dense and nanostructured ceramics by pressureless sintering of nanosized Y-TZP powders". *Mat. Sci. & Eng., A* **232**, 168-76 (1997).
20. P. Durán, J. Tartaj, J.F. Fernández, M. Villegas y C. Moure, "Crystallisation and sintering behaviour of nanocrystalline Y-TZP powders obtained by seeding-assisted chemical coprecipitation". *Ceramics Intern.*, **25**, 125-35 (1999).
21. M.A.C.G. van der Graaf y A.J. Burggraaf, "The wet-chemical preparation of zirconia powders", en *Advances in Ceramics*. Vol. **12**, Science and Technology of Zirconia II, edit por N. Claussen et al. The Am. Ceram. Soc. Inc., Columbus, Ohio, 744-651 (1994).
22. P. Durán, P. Recio, J.R. Jurado, C. Pascual y C. Moure, "Y(Er)-doped tetragonal zirconia polycrystalline solid electrolyte, Part 1 Powder processing". *J. Mat. Sci.*, **23**, 4349-56 (1988).
23. D.C. Hague, "Chemical precipitation, densification and grain growth in nanocrystalline titania system". S, Thesis, The Pennsylvania State University, 1992.
24. J. Rubio, J.L. Oteo, M. Villegas y P. Durán, "Characterization and sintering behaviour of submicrometric titanium dioxide spherical particles obtained by gas-phase hydrolysis of titanium tetrabutoxide", *J. Mat. Sci.*, **32**, 643-52 (1997).
25. E.A. Barringer, R. Brook y H.K. Bowen, en "Sintering and heterogeneous catalysis". Ed. G.C. Knzynski et al. pp.1-21. New York, Plenum Press, (1984).
26. D.J. Hansen, R.P. Rusin, M.H. Teng y D.L. Johnson, "Combined-stage sintering model", *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(5), 1129-35 (1992).
27. W.D. Kingery y B. Francoise, "Sintering of crystalline oxides, 7, Interactions between grain boundaries and pores" en *Sintering and related phenomena*. Ed. G.C. Knzynski et al, Gordon and Breach, New York, pp. 471-98, (1967).
28. M.J. Mayo, D.C. Hague y D.J. Chen, "Processing nanocrystalline ceramics for applications in superplasticity". *Mater. Sci. & Eng. A* **166**, 145-159 (1993).
29. J.E. Burke, "Some factors affecting the rate of grain growth in metals". *Trans. Metall. Soc., AIME*, **180**, 73-91 (1949).
30. P.A. Beck, J.C. Kremer, L.H. Perner y M.L. Holzworth, "Grain growth in high-purity aluminium and in aluminium-magnesium alloy", *Trans. Metall. Soc. AIME*, **175**, 372-95 (1948).
31. R.J. Brook, en "Treatise on materials science and technology", vol. **9**. Ed. F.F.Y. Wang, New York, Academic Press, pp. 33-44 (1976).
32. G.S.A.M. Theunissen, A.J.A. Winnubst y A.J. Burggraaf. "Sintering kinetics and microstructure development of nanoscale YTZP ceramics", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **11**, 315-324 (1993).
33. D.J. Chen, "Densification and microstructural evolution in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia ceramics". MS Thesis, The Pennsylvania State University, (1994).
34. M.J. Mayo, en "Mechanical properties and deformation behaviour of materials having ultrafine microstructures". Ed. M. Nastasi et al, Dordrecht, The Netherlands, Kluwer, pp. 361-80 (1993).
35. C.P. Cameron y R. Raj, "Grain growth transition during sintering of colloidal prepared alumina powders compacts". *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 1031-35 (1988).
36. R.S. Averback, H. Hahn, H.J. Höfler, J.L. Logas y T.C. Shen, en "Interfaces between polymers, metals and ceramics" en *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. **153**. Ed. B.M. de Koven et al, Pittsburg, PA, Materials Research Society, pp. 3-12 (1989).
37. H. Hahn, R.S. Averback, H.J. Höfler y J.L. Logas, en "Clusters and cluster-assembled materials", en *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. **206**. Ed. R.S. Averback et al, Pittsburg, PA, Materials Research Society, pp. 569-80 (1991).
38. P. Durán, M. Villegas, F. Capel, P. Recio y C. Moure, "Low temperature sintering and microstructural development of nanocrystalline Y-TZP powders". *J. Europ. Ceram. Soc.*, **16**, 945-52 (1996).
39. H. Mostaghaci y R.J. Brook, "Production of dense and fine grain size BaTiO<sub>3</sub> by fast-firing". *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **82**, 167-70 (1983).
40. M.P. Harmer y R.J. Brook, "Fast-firing. Microstructural benefits". *J. Br. Ceram. Soc.*, **80**, 147-48 (1981).
41. H. Mostaghaci y R.J. Brook, "Fast firing of non stoichiometric BaTiO<sub>3</sub>". *J. Br. Ceram. Soc.*, **80**, 148-49 (1981).
42. I. Kondoh, T. Tamaka y N. Tamari, "Usefulness of spark plasma sintering on densification and mechanical properties of alumina whisker/zirconia composites". *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102**, 505-507 (1994).
43. T. Takeuchi, M. Tabuchi, H. Kageyama y Y. Suyama, "Preparation of dense BaTiO<sub>3</sub> ceramics with submicrometer grains by spark plasma sintering". *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 939-43 (1999).
44. D.L. Bourell, A. Parimal y W. Kaysser, "Sol-gel synthesis of nanophase Y-TZP and densification behaviour below 1600°K". *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 705-11 (1993).
45. A.J.A. Winnubst, Y.J. He, P.M.V. Bakker, R.J.M. Olde Scholtenhuis y A.J. Burggraaf, "Sinter forging as a tool for improving the microstructure and mechanical properties of Zirconia toughened alumina", en "Science and Technology of Zirconia V". Ed. S. Badwal et al, Lancaster, PA, Technomic. Publ., pp. 284-91 (1993).
46. M.M.R. Boutz, A.J.A. Winnubst, A.J. Burggraaf, M. Nauer y C. Carry, "Low-temperature sinter forging of nanostructured Y-TZP", *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 121-28 (1995).
47. D.C. Hague, "Sinter-forging of nanocrystalline ceramics", Ph. D Thesis, The Pennsylvania State University, 1995.
48. H. Mizuta, K. Oda, M. Maheda, Y. Shibasaki, M. Machida y K. Ohshima, "Preparation of high-density and high-strength alumina by HIP". *Rep. Gov. Ind. Res. Inst., Nagoya*, **39**, 284-91 (1990).
49. H. Mizuta, K. Oda, Y. Shibasaki, M. Maheda, M. Machida y K. Ohshima, "Preparation of high-strength and translucent alumina by hot isostatic pressing". *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 469-73 (1992).

