

# POSIBILIDADES DE FUTURO DE LOS MATERIALES CERAMICOS DE ALTA TECNOLOGIA. ESTADO DE SU INVESTIGACION EN LA U.E.I. DE CERAMICA DEL I.C.V.(\*)

J. S. MOYA.

Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C. Arganda del Rey. Madrid.

## RESUMEN

Se hace un amplio análisis de las perspectivas de futuro de los nuevos materiales cerámicos avanzados en usos de alta tecnología, tales como herramientas de corte, componentes de motores Diesel, etc. Se aportan razones de naturaleza estratégica para su utilización como sustitutos de muchas aleaciones metálicas especiales y de naturaleza económica por su alto valor añadido. Se exponen las posibilidades de crecimiento del mercado, en un próximo futuro, de estos nuevos materiales sobre la base de previsiones hechas en el mercado japonés y americano. Finalmente se detalla el estado de la investigación sobre este tipo de materiales cerámicos de alta tecnología en la U.E.I. de cerámica del I.C.V.

## Future possibilities of high technology ceramic materials. State of the research in the I.C.V. Ceramics U.E.I.

A large analysis of the future possibilities of advanced ceramics in high technological use as cutting tools, adiabatic energy etc., is made.

Strategic as well as economic reasons are reported in order to explain the future role of advanced ceramics as an alternative for many special metallic alloys. On the basis of Japanese and USA markets data, a prediction for the early future market of these new advanced products is shown. Finally an overview of the research on advanced ceramics in the I.C.V. Ceramics U.E.I. is given.

## Possibilités de futur pour les matériaux céramiques de la haute technologie. Etat de leur investigation dans la UEI de céramique du I.C.V.

On fait un analyse détaillé des perspectives de futur des nouveaux matériaux céramiques avancés dans les pratiques de la haute technologie, tels les outils de coupage, composants des moteurs Diesel, etc. On fournit des raisons de nature stratégique pour leur utilisation comme substituts de beaucoup d'alliages méthodiques spéciaux et de nature économique par sa haute valeur ajoutée.

On expose les possibilités de croissance du marché, dans un futur proche, de ces nouveaux matériaux sur la base des prévisions faites dans le marché japonais et américain. Finalement, on détaille l'état de l'investigation sur ce genre de matériaux céramiques d'une haute technologie dans la UEI de céramique du I.C.V.

## Zukunftsmöglichkeiten der keramischen Materialien in der Hochtechnologie. Forschungszustand in der U.E.I. von Keramik des I.C.V.

Es werden die Zukunftsperspektiven der neuen keramischen Materialien analysiert, die in der Hochtechnologie fortgeschrittene Anwendungen haben, wie Schnittwerkzeuge, Bestandteile von Dieselmotoren, u.s.w. Man gibt strategische Gründe für ihre Benutzung als Ersatz wirtschaftliche Gründe wegen ihres hohen zusätzlichen Wertes. Man schildert die Marktmöglichkeiten von diesen neuen Materialien, in einer nächsten Zukunft, auf der Basis von Voraussetzungen, die in dem japanischen und nordamerikanischen Markt gemacht worden sind. Zuletzt wird der Forschungszustand über diesen keramischen Materialtyp von Hochtechnologie in der Keramikabteilung des I.C.V. beschrieben.

## 1. INTRODUCCION

Existe una total concordancia entre los diferentes analistas, tanto financieros como técnicos, en subrayar la enorme importancia que están adquiriendo los denominados materiales cerámicos avanzados en los nuevos procesos y nuevas tecnologías que conformarán el panorama industrial en los próximos años (1, 2).

Dos razones fundamentales pueden ser esgrimidas para justificar el creciente interés de los materiales cerámicos avanzados, a saber:

### a) Razones de naturaleza estratégica

Es bien conocido el hecho de que un posible corte en el suministro de algunos metales tales como cromo, manganeso, vanadio, titanio, etc., en los países del área occidental produciría unas consecuencias irreparables en sus respectivas economías. España en particular no podría sobreponerse a tal catástrofe. Este pequeño grupo de minerales se encuentra concentrado en un reducido número de países. De su importación dependen fuertemente las propiedades que hacen que los materiales metálicos que se utilizan en la manufactura de los principales productos de gran consumo puedan ser utilizables.

Veamos como ejemplo el caso del cromo.

(\*) Original recibido el 28 de marzo de 1984.

El cromo es el aditivo más ampliamente utilizado para endurecer, incrementar la resistencia al desgaste y a la corrosión de una gran variedad de aleaciones metálicas. También es utilizado como aditivo que incrementa la resistencia mecánica, a la deformación y a la oxidación de muchas aleaciones metálicas de alta temperatura. El cromo se usa en los aceros inoxidable, en las aleaciones para herramientas y en las superaleaciones.

Sin embargo, la práctica totalidad de los depósitos mundiales de este mineral se encuentran concentrados en sólo cuatro países: Sudáfrica, URSS, Rodesia y Turquía.

Se ve pues claramente la necesidad de buscar materiales alternativos que no requieran la presencia de estos minerales para su fabricación. En este punto, como veremos más adelante, los materiales cerámicos pueden desempeñar un importante papel.

### b) Razones de naturaleza económica

La cerámica avanzada ofrece una buena conjunción entre oportunidad y necesidad, es decir la cerámica avanzada abre la posibilidad de fabricar una amplia gama de nuevos y sofisticados productos. Igualmente la cerámica avanzada da una certera respuesta a la fundamental y profundamente sentida necesidad de transformar industrias básicas con altos costos de producción en industrias de alta tecnología y alto valor añadido, premisas básicas para su reconversión industrial.

En este sentido, en un amplio análisis realizado por el J. of Japanese Trade and Industrie en su número de mayo de 1983, se concluye que la cerámica avanzada será la industria estrella en los años noventa con un brillante futuro.

Ante este panorama de próximo futuro, los países desarrollados están tomando medidas encaminadas a garantizar el suministro de materiales esenciales para el buen desarrollo de sus respectivas economías, de la seguridad nacional y de la producción industrial.

En Estados Unidos, por ejemplo, esta preocupación se recoge en la Ley Federal sancionada en octubre de 1980. En dicha ley se señalan objetivos tales como:

1. Mejorar los procesos para la más eficiente producción y uso de los recursos renovables y no renovables.
2. Mejorar los métodos de extracción, procesamiento, uso, recuperación y reciclado que conduzcan a la conservación de los materiales, la energía y el medio ambiente, y
3. Evaluar el nivel de conocimiento de los materiales actuales y nuevos, su procesamiento, sustitución y adaptabilidad a nuevos procesos industriales.

En similares términos se han pronunciado Alemania y el Reino Unido (3, 4).

En España, por el contrario, no parece existir inquietud en este sentido. Un plan estratégico de materiales se revela como una imperiosa necesidad nacional. Si no se pone remedio a tiempo, a la velocidad a la que camina el cambio tecnológico, dentro de muy pocos años habremos perdido definitivamente el tren del desarrollo.

## 2. OPORTUNIDAD PARA LA CERAMICA

Como se ha intentado esbozar en el apartado anterior, la política de materiales con altas cualidades tecno-

lógicas se ha venido enfocando principalmente sobre el área de los materiales metálicos. Ahora bien, a raíz de la crisis del petróleo del año 1973, factores tales como el costo energético, que hasta ese momento no tuvo un peso importante en los costos globales de producción, adquirieron valores críticos. Ello ha motivado que se produzca un giro copernicano en el diseño de los nuevos procesos industriales.

La cerámica aventaja claramente a los metales en este importante capítulo; el consumo energético para la fabricación de un producto cerámico en general, actualmente, es del orden del 50% del correspondiente al del acero.

Por otro lado más del 80% de los nuevos materiales cerámicos de alta tecnología están compuestos por alguno o algunos de los siguientes óxidos, que enumeramos a continuación por orden de importancia:  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $MgO$  y  $CaO$ .

Todos ellos se encuentran en mayor o menor proporción en nuestro suelo bien en forma de caolín, bauxitas, silimanita, circón, ilmenita, etc.

Queda claro, pues, que toda política encaminada a potenciar este campo debe comenzar por una seria evaluación de nuestros propios recursos naturales desde el punto de vista geológico y minero.

España es, sin duda, uno de los países europeos mejor dotado de depósitos de rocas y minerales no-metálicos. La evaluación, caracterización y posibilidades de explotación de estos recursos es un requisito, sin duda alguna, prioritario.

Es un error, cometido con demasiada frecuencia por algunos analistas, considerar que los materiales cerámicos avanzados necesitan para su fabricación materias primas de alta pureza. Este requerimiento que puede ser necesario para el caso de materiales cerámicos para la electrónica, no lo es en absoluto para la denominada cerámica estructural, que es aquella que se produciría en mayores tonelajes, como veremos más adelante.

La principal característica de los nuevos materiales cerámicos avanzados está en su procesamiento más que en la pureza de sus materiales de partida.

El interesante trabajo del Prof. Pask (5) expone claramente las premisas de este nuevo apartado de la ciencia cerámica.

Controlando el proceso con una metodología científica, hecho que hasta hace muy pocos años no había tenido lugar, de un sistema particulado convencional se puede conseguir una increíble mejora de las propiedades finales del producto. Buen ejemplo de ello lo constituye el trabajo de Aksay *ete al* (6), en el que conjugando una buena dispersión (alto potencial zeta) con la molienda y homogeneización en una mezcla de alúmina y circonia y utilizando una técnica de conformación convencional, como el colaje, obtienen los autores un material de densidad teórica, con unos valores de tenacidad y resistencia mecánica muy superiores a los obtenidos por procesos mucho más costosos, como el prensado en caliente.

Mediante un control científico del proceso y de la químico-física del equilibrio a alta temperatura es posible actualmente diseñar materiales cerámicos avanzados con densidades próximas a las teóricas, alta tenacidad y módulo de rotura, de tal suerte que pueden alcanzar y superar a muchas aleaciones metálicas en cuya fabricación intervienen metales estratégicos; tal es el caso de las

herramientas de corte y los troqueles de extrusión de metales.

Las herramientas de corte merecen especial mención ya que es bien conocida la relación que existe entre velocidad y productividad (17).

En la fig. 1, se representa la evolución de la velocidad de corte (mecanizado) desde el año 1800, como consecuencia de las mejoras en los materiales empleados. De esta figura se desprende que desde el advenimiento de los materiales cerámicos tenaces, tipo  $Al_2O_3/ZrO_2$ , circonia parcialmente estabilizada, etc., con menor índice de fricción, menor conductividad térmica y mayor estabilidad térmica, esta velocidad se ha multiplicado por un factor 10.

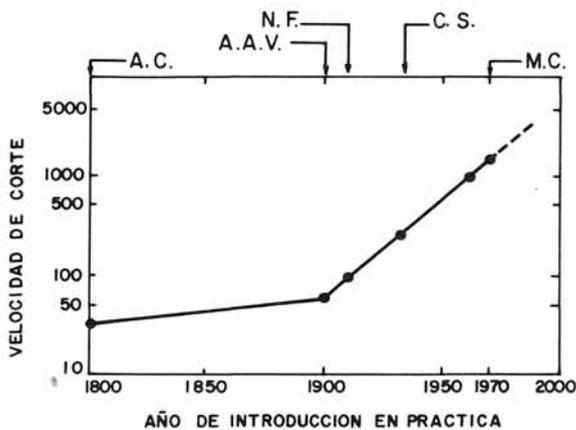


Fig. 1.—Velocidad de corte alcanzada por diferentes materiales en unidades (sfm) frente al año de introducción en práctica. (AC) acero de carbono; (AAV) acero de alta velocidad; (NF) fundición no-férrea; (CS) carburo de silicio y (MC) material cerámico avanzado.

Por ejemplo, con herramientas de corte cerámicas el disco de freno de un automóvil de turismo puede ser cortado y mecanizado en 10 sg. en una sola operación (8), frente a más de un min. con herramientas de corte de aleaciones metálicas duras. Este hecho, como puede comprenderse, tiene una enorme incidencia en la productividad.

Estas mismas razones pueden ser válidas para el campo de troqueles de extrusión de metales.

Dentro de la cerámica estructural el mayor interés se centra en los materiales cerámicos tenaces como componentes de motores de combustión, tales como pistones, cilindros, guías de válvulas, etc.

Los materiales cerámicos, al igual que los plásticos, debido a sus relativamente complejas estructuras cristalinas poseen una conductividad térmica mucho menor que la de los metales (tabla I). Sin embargo, su utilización en este tipo de usos ha sido prohibitiva dado su inherente fragilidad y baja resistencia mecánica.

El extraordinario desarrollo que ha tenido lugar en los últimos 10 años en el sentido de incrementar la tenacidad y la resistencia mecánica de los materiales cerámicos ha posibilitado su incorporación a estas nuevas aplicaciones industriales.

Para el caso de los motores Diesel la utilización de componentes cerámicos supondría conseguir que el proceso fuera adiabático, evitar la refrigeración y por consiguiente un incremento en su eficiencia del 50%. En la actualidad compañías japonesas y americanas tienen ya

TABLA I  
CONDUCTIVIDAD TÉRMICA A 100°C  
DE UNA SERIE DE MATERIALES

Material	Conduct. térmica ( $Wm^{-1} K^{-1}$ )	
Alúmina	30	Materiales cerámicos
Cordierita	3-5	
Silicoaluminato de litio	5	
Porcelana siliciosa	2	
Vidrio de sílice	1-5	
Carburo de silicio	85-100	
Nitruro de silicio	6-30	Materiales metálicos
Circonia	4	
Mullita	1-2	
Aleaciones de aluminio	110	Materiales metálicos
Hierro gris	50	
Acero	>40	

prototipos de motores Diesel con todos sus componentes cerámicos.

Tal es el caso de Kyocera (fig. 2), Ford/Garret y GM/Detroit Diesel Allison, quienes planean lanzar un

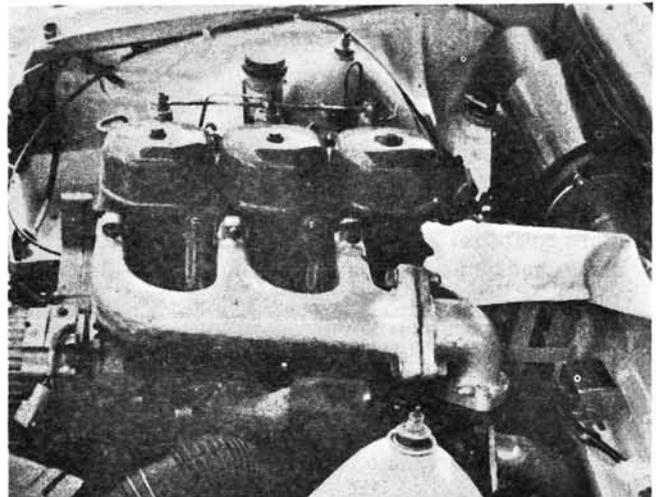


Fig. 2.—Automóvil fabricado por la firma Kyocera con el motor (fotografía superior) con todos sus componentes cerámicos.

modelo al mercado en 1985 con todos sus componentes cerámicos.

Las condiciones que han de soportar estos materiales para el caso de un motor Diesel de tamaño medio (9) (2-3 litros, 4 cilindros) se exponen en la tabla II.

<b>TABLA II</b> <b>CARACTERISTICAS DE LOS MATERIALES CERAMICOS COMPONENTES DE UN MOTOR DIESEL(9)</b>	
Tamaño	2-3 litros (4 cilindros)
Potencia	375-750 kW
Eficiencia térmica (sin refrigeración)	50%
Temp. pico en la superficie	850-1.100°C
Presión pico en los cilindros	15-20 MPa
Máxima resistencia mecánica:	
Placa caliente de la cabeza del cilindro	—240 MPa
Cabeza del pistón	—100 MPa
Tensiones térmicas	—50 MPa
Vida media	5.000-8.000 h

Los requerimientos generales que han de satisfacer los componentes cerámicos de un motor Diesel adiabático se pueden concretar en los siguientes puntos:

1. Baja conductividad térmica ( $\ll 50 \text{ Wm}^{-1} \text{ k}^{-1}$ ).
2. Alta resistencia mecánica a temperaturas del orden de 600-800°C.
3. Bajo costo, precisión y capacidad de producción.
4. Bajo coeficiente de expansión térmica ( $-5 \text{ Mk}^{-1}$ , valor óptimo).
5. Resistencia a la corrosión.
6. Bajo calor específico.

Dichas condiciones las satisfacen y superan ampliamente una serie de nuevos materiales avanzados fruto de la investigación llevada a cabo en los últimos 8 años.

### 3. POSIBILIDADES DE DESARROLLO FUTURO

Que en un futuro inmediato la producción e importancia de los materiales cerámicos avanzados alcanzaría niveles que hace unos años hubiera parecido imposible, es hoy un hecho incontrovertible.

El Japón, seguido de cerca por EE.UU., es el país que actualmente posee los niveles más altos tanto en la tecnología como en la producción de estos nuevos materiales cerámicos.

La innovación en este campo ha sido tan considerable que, en una encuesta realizada entre los jefes de división de las 100 más importantes empresas japonesas, sobre las más importantes innovaciones tecnológicas que han aparecido desde la crisis del petróleo del año 73, la cerámica avanzada ocupaba el quinto lugar después del LSI, biotecnología, fibras ópticas y los robots industriales.

En la figura 3 se representan las previsiones de mer-

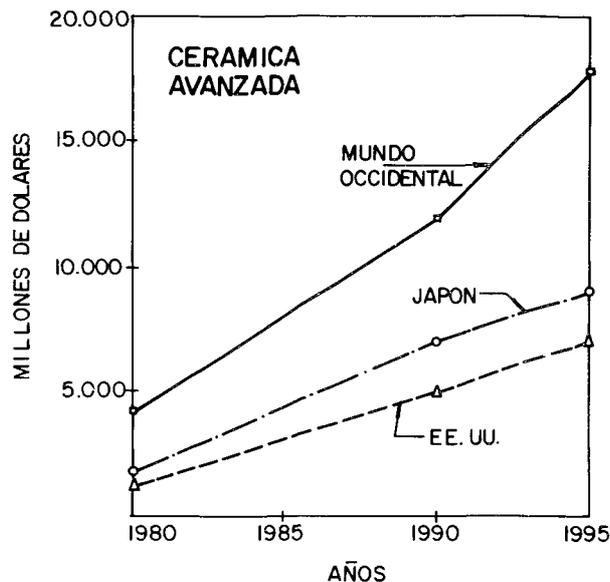


Fig. 3.—Previsiones de crecimiento del mercado de materiales cerámicos avanzados según Bowen (10).

cado de los materiales cerámicos avanzados según Bowen (10) para Japón, Estados Unidos y Mundo Occidental.

Estas previsiones pueden ser consideradas como muy conservadoras si las comparamos con las aportadas por el extenso y bien documentado estudio del mercado japonés para los materiales cerámicos avanzados realizado por Yano Research Institut Ltd en agosto de 1982. En la fig. 4, se representa la evolución del mercado de refractarios avanzados (buzas sumergidas, tubos de soplado en convertidores, válvulas de corredera, etc.), así como el correspondiente al mercado de materiales cerámicos par usos de ingeniería hasta el año 1990, solamente para el mercado japonés. Como puede apreciarse

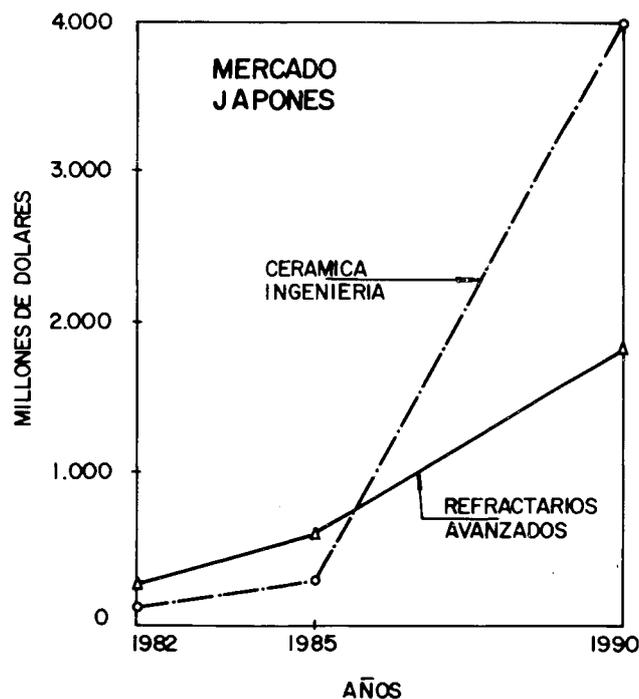


Fig. 4.—Previsiones de crecimiento del mercado de algunos tipos de materiales cerámicos avanzados según ref. (11).

en dicha gráfica, el crecimiento esperado en el último quinquenio de los 80, es espectacular. Merece especial mención el hecho de que, mientras el consumo de refractarios convencionales para la industria siderúrgica (silicio-aluminosos, alta alúmina, etc.) se encuentra estancado y con tendencia a decrecer desde hace 10 años, el mercado de los refractarios avanzados muestra un crecimiento anual superior al 100%.

Otro nuevo mercado que se abre con un crecimiento superior al 100% anual y con un alto valor añadido es de los soportes de catalizadores para el control de emisión de los automóviles tipo «honeycomb» o en forma de «pellets». Actualmente son de alúmina, pero se prevé que puedan ser de otros materiales tales como mulita, wollastonita, etc.

Sin embargo, el mercado más voluminoso y prometedor para los años 90 será el de los componentes de los motores de explosión.

Según las previsiones de las grandes fábricas cerámicas del Japón (11), para los años 90 la etapa de desarrollo de los nuevos motores cerámicos habrá finalizado y comenzará la etapa de fabricación a nivel generalizado. Con estos motores se incrementará la eficacia, ligereza y ahorro de energía (>30%).

El precio del motor cerámico se estima del orden de una cuarta parte del precio total del automóvil y se espera que el volumen de mercado alcance la fabulosa cifra de 80.000 millones de dólares sólo en el mercado japonés (11).

En este análisis forzosamente apretado el autor ha excluido de forma intencionada los materiales cerámicos para la electrónica y los materiales biocerámicos, los cuales merecen un estudio aparte dadas sus especiales características y su diversidad. Asimismo, no se han considerado en este estudio los denominados materiales cerámicos tradicionales, tales como las porcelanas, refractarios, ladrillos de construcción, etc.

#### 4. ESTADO DE LA INVESTIGACION SOBRE MATERIALES CERAMICOS AVANZADOS EN LA U.E.I. DE CERAMICA DEL I.C.V.

En la U.E.I. de Cerámica del Instituto de Cerámica y Vidrio se viene desarrollando desde hace unos 8 años una línea de investigación básica sobre diagramas de equili-

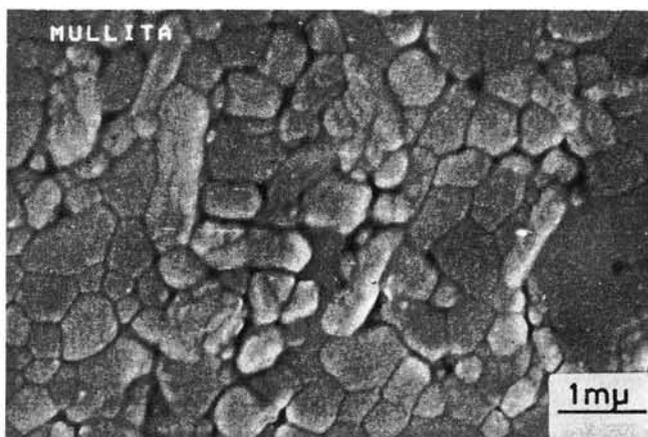


Fig. 5.—Microfotografía de MEB de un cuerpo denso de mullita obtenido a partir de premullita.

brio ternarios y cuaternarios con los óxidos de mayor interés cerámico ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ). Fruto de esta investigación ha sido una serie de tesis doctorales (12-14) y más de 20 publicaciones. Paralelamente se han llevado a cabo proyectos de investigación sobre procesamiento, microestructura y propiedades mecánicas de materiales cerámicos obtenidos a partir de materias primas naturales (arcillas, caolín, carbonatos, etc.), trabajos que se han realizado bajo la dirección de los Profs. García Verduch, Alvarez-Estrada y Aza.

Toda esta labor previa ha hecho posible que en la actualidad se pueda abordar de forma directa el estudio de los nuevos materiales cerámicos avanzados. Esta investigación se viene desarrollando desde hace 3 años en dos líneas fundamentales:

#### 4.1. Mejoras en el procesamiento de las materias primas

##### a) Obtención de un material premullítico térmicamente activo a partir de kanditas

A partir de una nueva interpretación de la serie de reacciones de la caolinita, se ha eliminado el exceso de sílice gel que se produce después del primer pico exotérmico  $-980^\circ\text{C}$ , mediante ataque con una solución de sosa. Después del proceso de lixiviación y lavado se obtiene un material particulado de alta superficie específica ( $-300\text{ m}^2/\text{sg.}$ ) con una composición química idéntica a la de la mullita. A partir de este polvo se han obtenido por sinterización en estado sólido ( $1.550^\circ\text{C}$ ) cuerpos de mullita de densidad próxima a la teórica y con una fina microestructura (fig. 5) (15).

##### b) Obtención de materiales de tipo porcelánico con muy alta resistencia mecánica a partir de una arcilla sericítica

Utilizando como base una arcilla sericítica de la zona occidental del territorio español y teniendo en cuenta las relaciones de equilibrio de fase del sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  se han formulado composiciones que procesadas por extrusión y calcinadas a temperaturas comprendidas entre  $1.350$  y  $1.550^\circ\text{C}$  dan cuerpos con  $-70\%$  de mullita que conforma un esqueleto rígido de cristales columnares (fig. 6). Esta especial microestructura hace que estos materiales posean un elevado módulo de rotura ( $-230\text{ MPa}$ ) incluso superior al de los materiales policristalinos de mullita pura (16).

##### c) Procesamiento de materiales bauxíticos

Tomando como base una serie de bauxitas refractarias de distinta procedencia se ha estudiado el efecto combinado de las impurezas  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  sobre su comportamiento a alta temperatura. Se han determinado para ello las relaciones de equilibrio de fases en el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Paralelamente se ha estudiado el efecto del tipo de procesamiento de la bauxita natural (molienda convencional, molienda de atrición, etc.) sobre las propiedades mecánicas a alta temperatura. Mediante el control de ambos efectos se consiguen cuerpos densos con una resis-

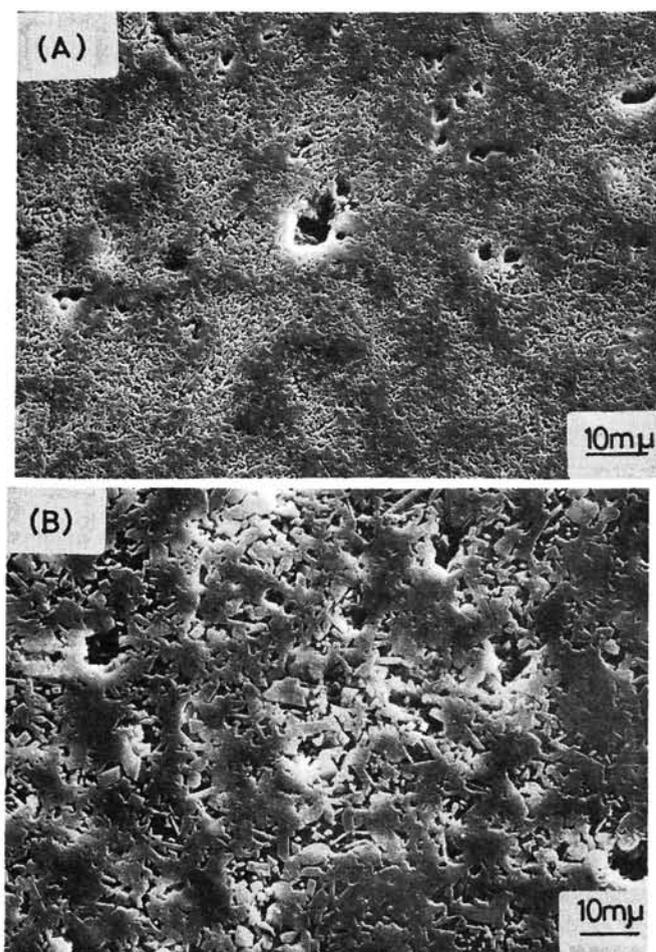


Fig. 6.—Microfotografía de MEB correspondientes (A), cuerpo denso de mullita con fase líquida, (B) cuerpo denso de mullita, titanato de aluminio con fase líquida, obtenidos a partir de una arcilla sericitica. Microfotografías obtenidas sobre superficie pulida y atacada con HF al 10%. Ambos materiales se obtuvieron por calcinación a 1.450°C-2h.

tencia a la compresión a altas temperaturas (1.500-1.600°C) de hasta 3 veces superior a las obtenidas mediante el procesamiento convencional (17).

#### 4.2. Obtención de materiales cerámicos tenaces multifásicos mediante sinterización reactiva

El objetivo fundamental de esta investigación ha consistido en obtener materiales cerámicos tenaces con una matriz principalmente mullítica y una fase dispersa de circonia, ya que la mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) posee bajo coeficiente de dilatación ( $4\text{-}5 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ), baja conductividad térmica ( $<2\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) y gran estabilidad térmica (P.f.  $\sim 1.800^\circ\text{C}$ ).

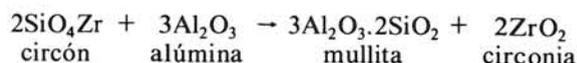
En la etapa inicial y básica, la investigación se ha centrado en determinar el mecanismo de endurecimiento en los materiales compuestos mullita/circonia, para lo cual se ha tomado como material de partida premullita y óxido de circonio comercial.

Se ha podido comprobar que la adición de  $\text{ZrO}_2$  enaltece la sinterabilidad de la mullita y por STEM se ha determinado la existencia de una amplia y metaestable solución sólida continua a través del borde de grano mullita- $\text{ZrO}_2$ . Esta solución sólida metaestable es la responsable del incremento de tenacidad ( $>50\%$ ) y del módulo

de rotura ( $>80\%$ ) en los materiales compuestos mullita/ $\text{ZrO}_2$  (18). Este nuevo mecanismo de endurecimiento, frente a los establecidos hasta ahora en la literatura (endurecimiento por transformación martensítica de la  $\text{ZrO}_2$  o por microgrietas) abre una nueva vía para diseñar nuevos materiales cerámicos tenaces mediante formación de soluciones sólidas metaestables en borde de grano.

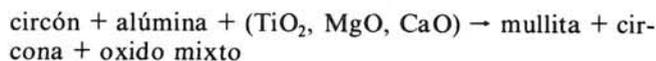
En una segunda etapa la investigación se ha enfocado hacia la obtención de materiales cerámicos multifásicos a partir de circonón ( $\text{SiO}_4\text{Zr}$ ), materia prima natural con un precio unitario  $\sim 20$  veces inferior al del óxido de circonio.

Se ha utilizado el concepto de sinterización reactiva, partiendo de la reacción:



Es decir, según esta ecuación, partiendo de una mezcla homogénea de circonón y alúmina, después de sometida a apropiado tratamiento térmico, se obtiene un material compuesto con una matriz mullita y una fase dispersa de circonia. Sin embargo, para lograr densidades próximas a la teórica, y la reacción acabada, se requieren procesos altamente energéticos y alta temperatura de tratamiento ( $\geq 1.600^\circ\text{C}$ ).

Al objeto de aumentar la eficacia de la reacción anterior, se ha estudiado el efecto que ejercen ciertos aditivos tales como  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{TiO}_2$ , a la luz de los diagramas cuaternarios:  $\text{Si}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MgO}$ ;  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-CaO}$  y  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ . Se ha estudiado dentro de estos sistemas cuaternarios, las proyecciones desde el vértice de la circonia y los puntos invariantes que pueden afectar a la cinética y temperatura de la sinterización reactiva de una serie de composiciones seleccionadas, de forma que reacciones del tipo:



se completen a temperaturas del orden de los 1.400-1.500°C, dando cuerpos con densidad próxima a la teórica (19).

Hasta el momento presente se han conseguido materias tenaces multifásicas del tipo mullita (SS) /  $\text{ZrO}_2$  (SS); mullita (SS) / espinela/ $\text{ZrO}_2$  (SS); mullita (SS) /  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ti}$  /  $\text{ZrO}_2$  (SS) y mullita (SS) / anorita /  $\text{ZrO}_2$  (SS).

Las características generales de estos nuevos materiales multifásicos se exponen en la tabla III.

Comparando los datos de la tabla III con los de la tabla II, se observa que estos materiales, que han sido obtenidos a partir de materias primas baratas, siguiendo procesamientos sencillos y a temperaturas convencionales en la industria cerámica tradicional, satisfacen ampliamente los requerimientos para poder fabricar componentes de motores de combustión.

Estos materiales pueden ser también utilizados en la fabricación de materiales refractarios avanzados (buzas, tubos, válvulas de corredera, etc.), herramientas de corte y en troqueles de extrusión de metales, entre otros muchos posibles usos de alta tecnología.

En el momento presente está en proceso de elaboración, un proyecto de investigación encaminado a estudiar el efecto que ejerce el tratamiento térmico sobre la microestructura, microquímica del borde de grano y

**TABLA III  
PRINCIPALES CARACTERISTICAS DE LOS  
MATERIALES CERAMICOS TENACES  
MULTIFASICOS**

Tenacidad ( $K_{Ic}$ )	4-6 MN m <sup>-3/2</sup>
Mód. de rotura ( $\sigma_f$ )	250-550 MPa
Conductividad térmica	2-4 Wm <sup>-1</sup> k <sup>-1</sup>
Dilatación térmica ( $\alpha$ )	5-6 x 10 <sup>-6</sup> k <sup>-1</sup>
Procesamientos	Atomización o molienda de atricción
Prensado	Isostático (200 MPa)
Temperatura de cocción	1.400-1.550°C
Densidad	>96% teórica

propiedades mecánicas de esta amplia serie de materiales cerámicos tenaces multifásicos.

### AGRADECIMIENTOS

El autor quiere manifestar su agradecimiento a E. Criado por la ayuda prestada en la recopilación de datos para la realización del presente estudio.

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto de la CAICYT No. 0079/81.

### BIBLIOGRAFIA

- EL MUELLER, J.I.: Handicapping the world's derby for advanced ceramics. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 61 (1982) 588-590.
- WARCHMAN, J.R. J.B. Ceramic fever. Advanced ceramics in Japan. *Ceramic Industry* 121 (1983) 24-33.
- GOELLER, H.E.: Ceramic raw materials and their management. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 61 (1983) 497-505.
- THOMPSON, J.K.L.: British policies and activities to assist trade and technology in materials. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 61 (1982) 1.202-1.205.
- PASK, J.A.: Ceramic Processing-A ceramic Science. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 58 (1979) 1.163-1.166.
- AKSAY, I.A.; LANGE, F.F. y DAVIES, D.I.: Uniformity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> composites by colloidal filtration. *Comm. J. Amer. Ceram. Soc.* 66 (1983) C-190-C192.
- WACHTMAN, Jr. J.B. National materials policy: critical materials and opportunities. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 61 (1982) 214-220.
- REED, W.J. y WHITNEY, E.D.: Ceramic tools chip away at productivity problema. *Machine and Tool Blue Book*, 74 (1979) 110-127.
- KAMO, R. y BRYZIK, W.: Cummins. TARADCOM adiabatic turbocompound engine programme. Society of Automotive Engineers, Tech. paper 810070 (1981).
- KENNEY, G.B. y BOWEN, H.K.: High tech Ceramics in Japan: current and future marketes. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 62 (1983) 590-596.
- Yano Research Institute Ltd. Report: «New Ceramics market in Japan». Tokio, Japón, 1982.
- PENA, M.P.: Relaciones de fases en sistemas de óxidos refractarios de interés tecnológico, Sistetma ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Tesis Doctoral, Univ. Complutense. Madrid, 1979.
- MARTÍNEZ CÁCERES, R.: Estudio y desarrollo de cementos refractarios en los sistemas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Tesis Doctoral, Univ. Complutense. Madrid, 1983.
- CRÍADO, E.: Refractarios a base de hexaluminato cálcico. Relaciones de fase y microestructurales. Tesis Doctoral. Será presentada en la Univ. Complutense. Madrid, 1984.
- MOYA, J.S. y VALLE, F.J.: Procedimiento de obtención de premullita muy reactiva a partir de kandas. Pat. n.º 504-410. España (1981).
- LIBANO, M.E.: Evolución microestructural y propiedades de materiales mullíticos obtenidos a partir de una arcilla sericítica. Efecto de la adición de TiO<sub>2</sub>. Tesina. Univ. Complutense. Madrid (1982).
- CABALLERO, A.: Bauxitas refractarias. Constitución y comportamiento térmico. Interpretación en base al sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tesis Doctoral. Será presentada en la Univ. Complutense. Madrid (1984).
- OSENDI, M.I.: Materiales cerámicos tenaces compuestos de mullita-circonia. Tesis Doctoral. Será presentada en la Univ. Autónoma. Canto Blanco. Madrid (1984).
- MOYA, J.S.; AZA, S.; PENNA, P.; ANSEAU, M.; CAMBIER, F. y LEBLUD, C.: Procédé de fabrication d'alliages céramiques polyphasés par frittage réactif, et alliages céramiques polyphasés obtenu. Pat. N.º 211-716. Europa (1983).

# PUBLICACIONES EDITADAS POR LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO

## **Materiales Refractarios y Siderurgia**

(Jornadas de Arganda del Rey, 4-5 mayo 1984)

### CONTENIDO:

#### **I. Experiencias y perspectivas de la utilización de materiales refractarios en la industria siderúrgica.**

D. Ernesto Badía Atucha, Jefe de obras y refractarios de Altos Hornos de Vizcaya, y D. Ignacio Larburu Ereño: *Refractarios para hornos altos en AHV.*

D. Gabino de Lorenzo y D. Francisco Egea Molina: *Revestimientos refractarios en Horno Alto de ENSIDESA.*

D. Jesús María Valerio, de S.A. Echevarría: *Cucharas de tratamiento secundario de acero.*

D. Jesús Valera, ENSIDESA-Veriña: *Evolución de la duración de revestimientos en las acerías de ENSIDESA.*

D. J.A. Pérez Romualdo, Jefe de Colada Continua de Altos Hornos del Mediterráneo: *Refractarios en cucharas de acero y colada continua de slabs.*

#### **II. Investigaciones en el campo de materiales refractarios en el Instituto de Cerámica y Vidrio.**

Prof. Dr. Salvador de Aza, Director del ICV: *El Instituto de Cerámica y Vidrio. Estructura y objetivos.*

D. Emilio Criado Herrero: *El sector español de refractarios y la industria siderúrgica. Evolución y perspectivas.*

Dr. Francisco José Valle Fuentes: *Tendencias en el análisis de materiales refractarios.*

Dr. Serafín Moya Corral: *Materiales cerámicos tenaces basados en mullita-circón.*

Dra. Pilar Pena Castro: *Materiales refractarios basados en circón.*

D. Angel Caballero Cuesta: *Evolución de las propiedades refractarias y termomecánicas de las bauxitas.*

Dr. Rafael Martínez Cáceres: *Cementos refractarios.*

**160 PAGINAS DE TEXTO**

**PRECIO: 4.500 PESETAS**

### **Materiales refractarios y siderurgia.**

Número de ejemplares  Adjunto talón.  
 Giro Postal.

Empresa .....

Domicilio .....

Ciudad .....

Fecha ..... Firma y sello

D.P. ....

## **Vocabulario para la Industria de los Materiales Refractarios**

ISO/R 836-1968

### CONTENIDO:

#### **I. Terminología general.**

#### **II. Materias primas y minerales.**

#### **III. Fabricación.**

#### **IV. Tipos de refractarios.**

#### **V. Los hornos y la utilización de productos refractarios:**

- Metalurgia.
- Industria del coque y gas.
- Generadores de vapor. Calderas.
- Industria vidriera.
- Cales y cementos.
- Cerámica.

#### **VI. Características y métodos de ensayo.**

- **Contiene 4 índices alfabéticos en castellano, francés, inglés y ruso; con un código numérico que permite la localización de cada uno de los términos en los otros tres idiomas.**
- **Incorpora más de 1.100 términos relativos a la industria de refractarios e industrias consumidoras.**

**190 PAGINAS, 50 FIGURAS.**

**PRECIO: 4.500 PESETAS**

### **Vocabulario para la industria de los materiales refractarios.**

Número de ejemplares  Adjunto talón.  
 Giro Postal.

Empresa .....

Domicilio .....

Ciudad .....

Fecha ..... Firma y sello

D.P. ....

La reserva de ejemplares y los pedidos deben dirigirse a: **SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO**  
 Ctra. Valencia, Km. 24,300  
 ARGANDA DEL REY (Madrid)