

En Profundidad

Materiales cerámicos transparentes con aplicaciones en protección balística

Felipe Orgaz, Instituto de Cerámica y Vidrio-CSIC, Raúl López Unidad de Materiales, ITM, Pedro Poza y Jesús Rodríguez, DIMME, Departamento de Tecnología Mecánica. Universidad Rey Juan Carlos

Palabras clave: materiales cerámicos transparentes, protección balística.

Metas Tecnológicas relacionadas: MT 3.2.2; MT 4.3.2.

Introducción

A pesar de su marcada fragilidad, las propiedades de protección balística de los materiales cerámicos se conocen desde hace más de cien años. Si bien es cierto que su utilización como materiales de blindaje frente a impacto balístico se generalizó durante el último tercio del siglo XX, en especial desde las guerras de Corea y Vietnam [1].

El papel fundamental de un blindaje es evitar que el proyectil penetre en el blanco y reducir tanto como sea posible el trauma producido por el impacto. Las leyes de la mecánica aseguran que la cantidad de movimiento del proyectil se transfiere al blanco durante el impacto. Así, el papel del blindaje es extender, al máximo posible, la cantidad de material que absorba el impacto. Por este motivo son muy efectivos los materiales cerámicos que tienen una elevada rigidez específica, es decir, una relación módulo de elasticidad /densidad muy superior a la de los materiales metálicos. La velocidad de las ondas de tensión en los materiales cerámicos es muy alta y durante los primeros microsegundos tras el impacto extienden la región del blanco involucrada en la detención del proyectil. Debido a su extrema fragilidad, los materiales cerámicos no son efectivos de manera aislada sino como componentes de blindajes compuestos cerámica/metal o cerámica/material compuesto [2].

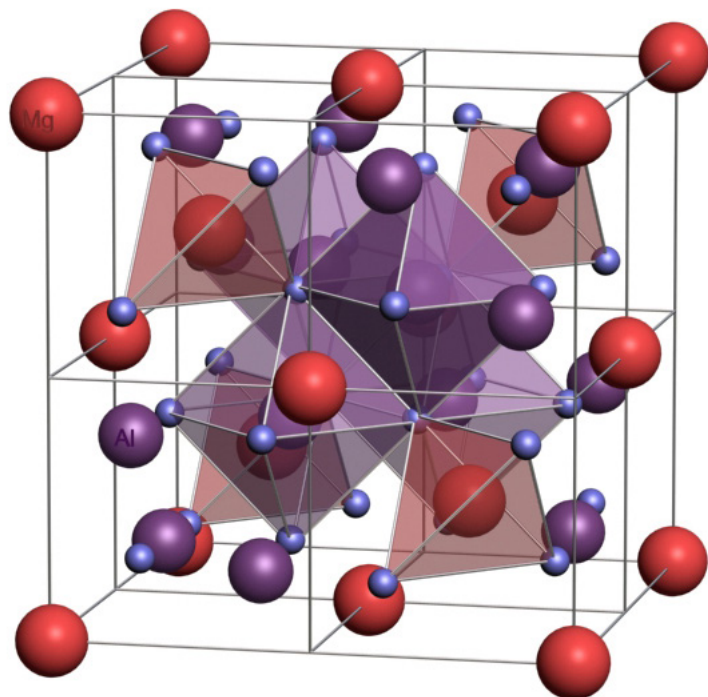
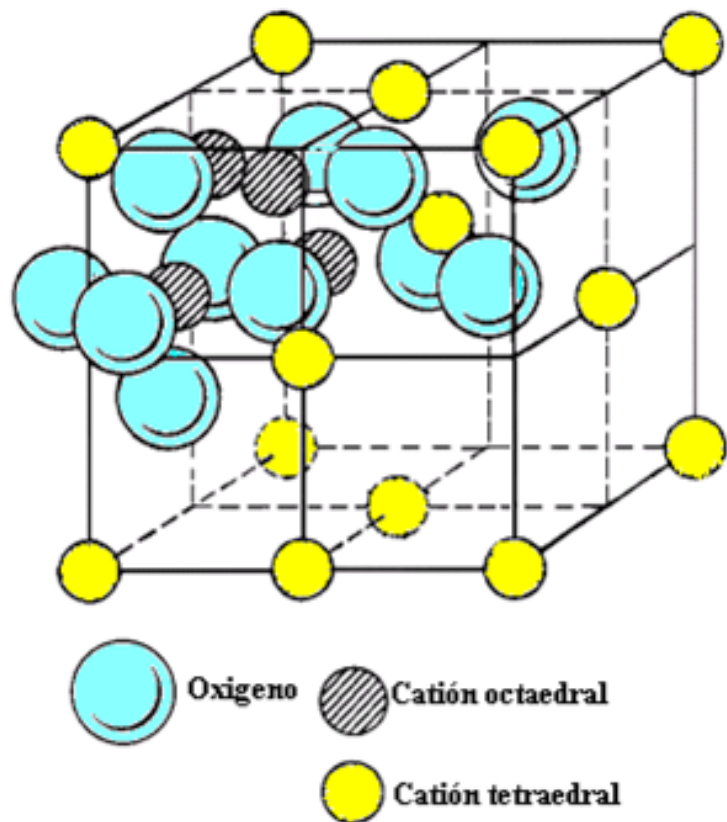
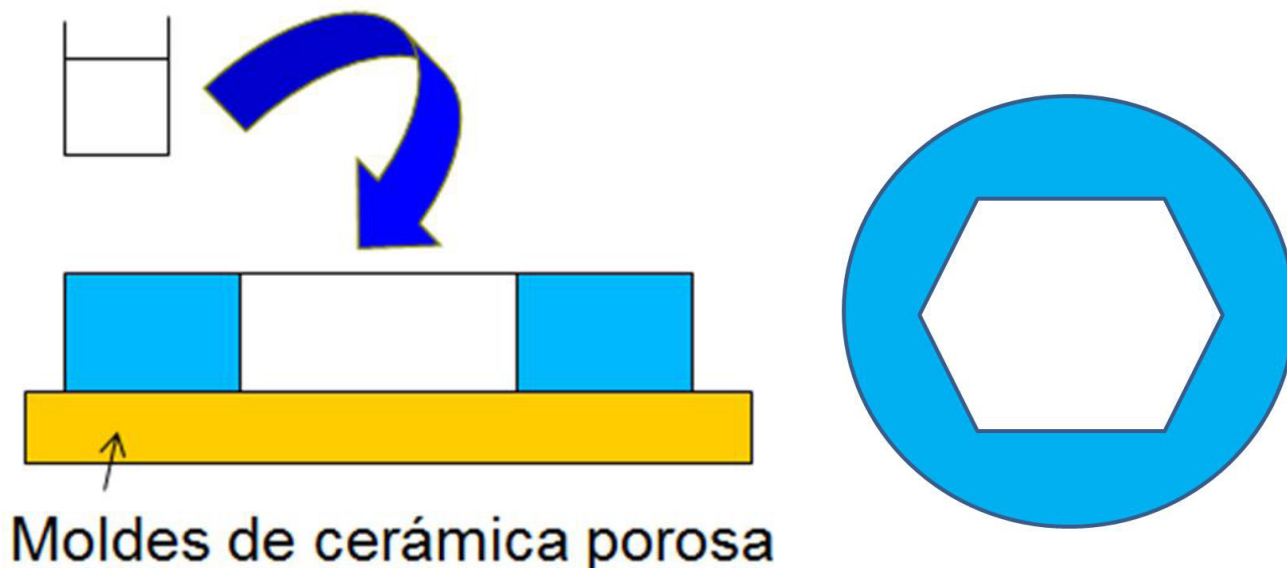


Fig. 1. Celda unidad de la espinela. (Fuente: http://mim-us.es/estructuras_cristalinas/espinela.html)



Moldes de cerámica porosa

Fig. 2. Moldeo de la suspensión. (Fuente: González-Marcos, A.P. (coord.)).

La necesidad de mejorar la eficiencia balística ha conducido al desarrollo de nuevos materiales cerámicos que no sólo aporten mejoras en la eficiencia balística sino que contribuyan con otro tipo de propiedades. El desarrollo de materiales cerámicos transparentes permitiría extender su uso a nuevas aplicaciones como ventanas transparentes para misiles, visores o blindajes de vehículos militares y civiles.

Los espesores necesarios para detener las amenazas habituales hacen difícil mantener niveles adecuados de transparencia. Los esfuerzos de investigación están dirigidos hacia el desarrollo de nuevos materiales o nuevas técnicas de fabricación que generen conocimiento sobre los factores más relevantes en el objetivo de una mayor transparencia manteniendo la eficiencia balística. La transparencia depende de que no existan en el material elementos que distorsionen el paso de la radiación. Sólo es posible conseguir una alta transparencia cuando existe un extremado control de la porosidad y del tamaño de grano. Porosidades de solo un 0,1% son suficientes para reducir la transparencia a niveles inaceptables [3].

En este artículo se presentan resultados obtenidos en espinela de magnesio ($MgAl_2O_4$) en el proyecto CERTRANS, financiado por el Ministerio de Defensa dentro del Progra-

ma COINCIDENTE. Este material es uno de los que ofrece un mejor balance de propiedades ópticas y mecánicas. A continuación se repasan las características del polvo de partida, las estrategias de fabricación que mejor resultado han dado, las principales características microestructurales y las propiedades finales del material.

Naturaleza y características de la espinela de magnesio

Las espinelas son en general óxidos de fórmula ideal AB_2O_4 , donde A es un catión divalente y B es un catión trivalente. El óxido $MgAl_2O_4$, la espinela, da nombre a esta familia de compuestos. La estructura de la espinela está constituida esencialmente por una serie de iones oxígeno situados en los vértices de una subred cúbica centrada en las caras (FCC). La celda unidad primitiva tetraédrica de espinela se ilustra en la figura 1. Esta celda se compone de dos unidades moleculares AB_2X_4 y está representada por dos octantes con posiciones atómicas como se indica en el diagrama. Cuatro celdas unitarias primitivas, dispuestas como se muestra en la figura 1, se combinan para formar la celda convencional, unidad cúbica de espinela. Por consiguiente, hay $Z=8$ unidades de fórmula por celda unidad cúbica, cada uno de los cuales consta de 32 aniones y 24 cationes, para un total de 56 átomos.

Procesos de fabricación

Resulta muy complicado fabricar materiales cerámicos transparentes sin la ayuda de técnicas asistidas por presión. No obstante el estudio de las técnicas de sinterización¹ sin presión tiene un alto grado de interés pues el avance en estas técnicas, mucho más simples y baratas supondría un avance tecnológico de primer nivel.

Procesado de materiales transparentes de espinela de magnesio mediante colado-vaciado.

Los polvos de partida de espinela pueden ser sinterizados por varias rutas químicas, usando típicamente soluciones de nitratos de Mg y Al o sulfatos, seguido por co-precipitación y calcinación.

En el caso del material fabricado en este proyecto, las barbotinas se han preparado a partir de polvo de espinela de magnesio cuya pureza es superior al 99% y el tamaño de partícula medio es inferior a 200 nm.

El polvo de espinela se disuelve en agua destilada, ya que se dispersa en este medio mejor que en otros disolventes (etanol, propanol, acetona, etc.). Para mejorar los resultados de transmisión se añadieron distintas proporciones de aditivos que

¹ Se entiende por sinterización de cerámicas aquellos procesos de obtención de productos a partir de polvos.

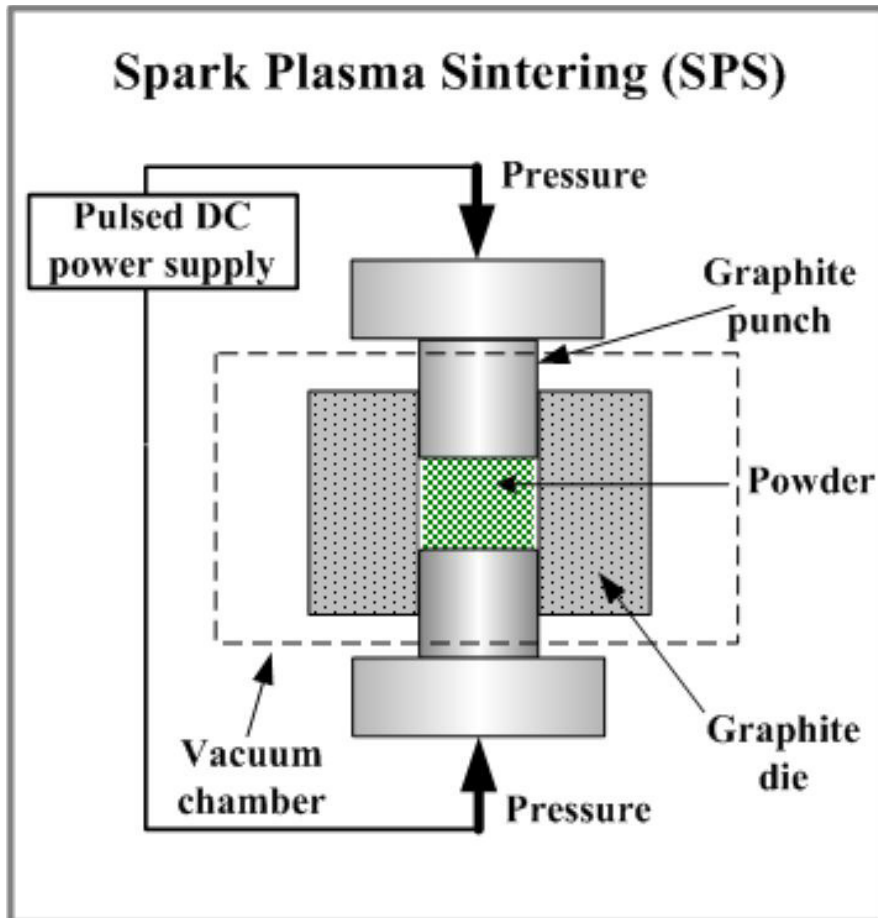


Fig. 3. Esquema de un sistema SPS. (Fuente: http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=spark_plasma_sintering).

pel tan importante o más que el tamaño de grano y para su eliminación se requiere aumentar la temperatura o aplicar presión. Por este motivo se sometió a las muestras a presión utilizando una sinterización por descarga de plasma (SPS *Spark Plasma Sintering*) que permite reducir la porosidad casi totalmente sin necesidad de alcanzar temperaturas muy elevadas [4].

La idea básica de sinterización con corriente eléctrica a través del molde es muy antigua. No obstante, este método ha experimentado un renovado interés, denominándose *Spark Plasma Sintering* (SPS). La razón de la reutilización del SPS como nueva técnica de consolidación es que combina presión uniaxial y corriente de pulso directo para densificar a bajas temperaturas y tiempos cortos un amplio rango de materiales. En este proceso de prensado en caliente directo, el molde es conectado directamente a la potencia eléctrica. Además, esto conduce a un significativo incremento de la actividad de sinterización para polvos cerámicos que acorta el ciclo de sinterizado a unos pocos minutos. También, el proceso baja el umbral de temperatura de sinterización y presión comparado a lo requerido para un proceso de sinterización convencional.

En el caso de SPS, una corriente eléctrica pulsada pasa a través de un molde de grafito, que actúa como fuente directa de calentamiento del compacto en verde. Esto permite un rápido calentamiento y enfriamiento durante el proceso de SPS. El mecanismo de densificación y crecimiento de grano, subyacente a este proceso, está aún por explorar si bien se han propuesto muchos mecanismos hipotéticos para explicar la cinética de sinterización. Entre ellos, el controvertido efecto de plasma o los efectos de campo eléctrico, que se considera que limpian las superficies de las partículas o límites de grano, facilitando la sinterización reduciendo las energías de activación. El proceso es similar al prensado en caliente en que los precursores son cargados en un molde y una presión uniaxial es aplicada durante la sinterización. Sin embargo, en vez de usar una fuente externa de calentamiento, se aplica una corriente eléctrica pulsada a través del molde y también a través de la muestra. Esto implica que el

mejorasen la sinterabilidad de la espinela como LiF, CaO o TiO₂. La suspensión de espinela y agua se somete en primer lugar a agitación magnética y, posteriormente, se introduce en un molino de bolas para lograr una buena dispersión. Se llevaron a cabo diferentes pruebas para mejorar la calidad de la dispersión, ya que tiene una influencia directa sobre la transparencia de las piezas finales. Tras estas etapas se procedió a colar la suspensión sobre moldes hexagonales fabricados en resina epoxi y colocados sobre soportes porosos de alúmina (figura 2). Se deja secar la suspensión a temperatura ambiente, tras lo cual se separa la pieza del molde y se introduce en la estufa a 110°C durante 2 horas, para eliminar la humedad remanente.

Las piezas así obtenidas no han sido aún sinterizadas, por lo que son frágiles y su densidad y dureza son bajas. Por esta razón es necesario someterlas a distintos tratamientos de temperatura y/o presión para conseguir una densificación y resistencia ade-

cuadas. Todas las muestras obtenidas mediante los procesos descritos anteriormente se sometieron a varios ciclos de sinterización en atmósfera de aire. A pesar de que con el método de colado-vaciado no se consiguen malos materiales, no se alcanza una alta transmisión óptica, por lo que se hizo necesario buscar alternativas de procesado de la espinela de magnesio basadas en la sinterización asistida por presión. En este trabajo se ha estudiado la técnica de sinterización por descarga de plasma (SPS *Spark Plasma Sintering*).

Sinterización asistida por presión a alta temperatura mediante SPS.

La transmisión óptica y la resistencia mecánica de las cerámicas están íntimamente relacionadas con la porosidad y el tamaño de grano de las muestras. Un tamaño de grano pequeño mejora las propiedades mecánicas. Por esta razón es importante que la temperatura de sinterización sea lo más baja posible. No obstante, la porosidad juega un pa-



Fig. 4. Equipo de SPS del Instituto de Cerámica y Vidrio utilizado en este trabajo. (Fuente: González-Marcos, A.P. (coord.)).

molde actúa como una fuente de calentamiento y que la muestra es calentada desde dentro y desde fuera, como se indica en la figura 3.

De este modo, las únicas características del proceso diferenciadas son las posibilidades de usar velocidades de calentamiento muy altas y tiempos de permanencia muy cortos (minutos) para obtener muestras totalmente densas. Tres son los factores que contribuyen al proceso de densificación rápida: a) la aplicación de presión mecánica; b) el uso de velocidades de calentamiento rápido y c) el uso de corriente directa pulsada, implicando que todas las muestras son expuestas al campo eléctrico. Es generalmente aceptado que la aplicación de presión mecánica es útil para eliminar los poros de los compactos y aumentar la difusión. La transferencia de calor desde el molde al compacto es un proceso muy eficiente, ya que el propio molde actúa como elemento calefactor. Sin embargo, se argumenta frecuentemente que la mejora de la densificación procede de la aplicación de pulsos eléctricos de alta energía. Durante el proceso inicial de sinterización, la descarga eléctrica limpia las superficies de especies adsorbidas. En la última parte del proceso, esta limpieza aumenta los procesos de difusión en límite de grano los cuales, junto a los procesos de descarga, promueve la transferencia de material y, consecuentemente, la densificación.

Ahora bien, si bien el proceso SPS ha

demostrado ser capaz de producir la consolidación de cerámicas en minutos, el uso de procesos de rápida densificación no siempre garantiza que se evite crecimiento de grano extensivo. Por tanto, es importante analizar las diferentes condiciones de sinterización para que esto se produzca y su efecto sobre la densificación, la velocidad de crecimiento de grano y las propiedades ópticas y mecánicas resultantes.

Resultados y discusión

A pesar de haber analizado diversas técnicas de fabricación, solamente los materiales preparados mediante sinterización asistida por presión con la técnica de SPS han alcanzado unos niveles de transparencia que puedan considerarse suficientes para aplicaciones reales. Los resultados que se muestran a continuación se refieren exclusivamente a estos materiales.

Caracterización de los polvos de partida

Para determinar los tamaños de las partículas individualmente y la existencia de aglomerados, analizando la unión entre las distintas partículas, se estudió la dispersión de partículas de espinela, haciendo uso de microscopía electrónica de transmisión (TEM). En las imágenes de la figura 5 se observan partículas de una muestra dispersa de $MgAl_2O_4$ con un 0,2% de LiF sometida a un proceso de molienda. Aparecen aglomerados formados por muchas partículas de tamaño que os-

cila entre los 20 nm y los 120 nm.

La posterior preparación de los materiales ha llevado a una microestructura muy fina con porosidades limitadas. Se ha comprobado que conviene asegurar que el tamaño de poro en verde no supera valores del orden de los 30-40 nm, ya que por encima de esos valores se generan porosidades tras el proceso de sinterización que condicionan la transparencia.

Propiedades de transmisión óptica

Para la caracterización óptica se ha utilizado un espectrofotómetro UV-VIS-IR Lambda 950 de Perkin/Elmer que puede realizar medidas de alta precisión hasta longitudes de onda de 3300 nm. En la figura 6 se presenta, a título de ejemplo, la transmitancia de dos muestras sinterizadas por SPS a 1350°C. El resultado supera el 70% para longitudes de onda del espectro visible. Muestras similares pero fabricadas sin técnicas de sinterización con presión, apenas alcanzan un 40% de transmitancia.

Propiedades mecánicas

El ensayo de indentación instrumentada se ha utilizado en este trabajo con el propósito de medir las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos fabricados. Se ha considerado la técnica más adecuada, dada la dificultad de disponer de grandes cantidades de material. Con esta técnica puede determinarse el módulo de elasticidad, la dureza del material [5]. La indentación instrumentada se diferencia de los métodos de indentación en el registro continuo que se efectúa de la carga aplicada frente a la profundidad de penetración. El equipo de indentación instrumentada utilizado en este proyecto ha sido un Nanoindenter XP de la empresa MTS con resoluciones de carga y desplazamiento, $P = 50$ nN y $h = 0.1$ nm, respectivamente. El equipo permite la captura de datos de carga y desplazamiento, que pueden ser registrados y analizados a través de un ordenador. La tenacidad de fractura ha sido también determinada, esta vez mediante indentación convencional [6].

Un resumen de las propiedades mecánicas medidas en las espinelas fabricadas se incluyen en la tabla 1. Los resultados obtenidos son una muestra de la calidad de los materiales fa-

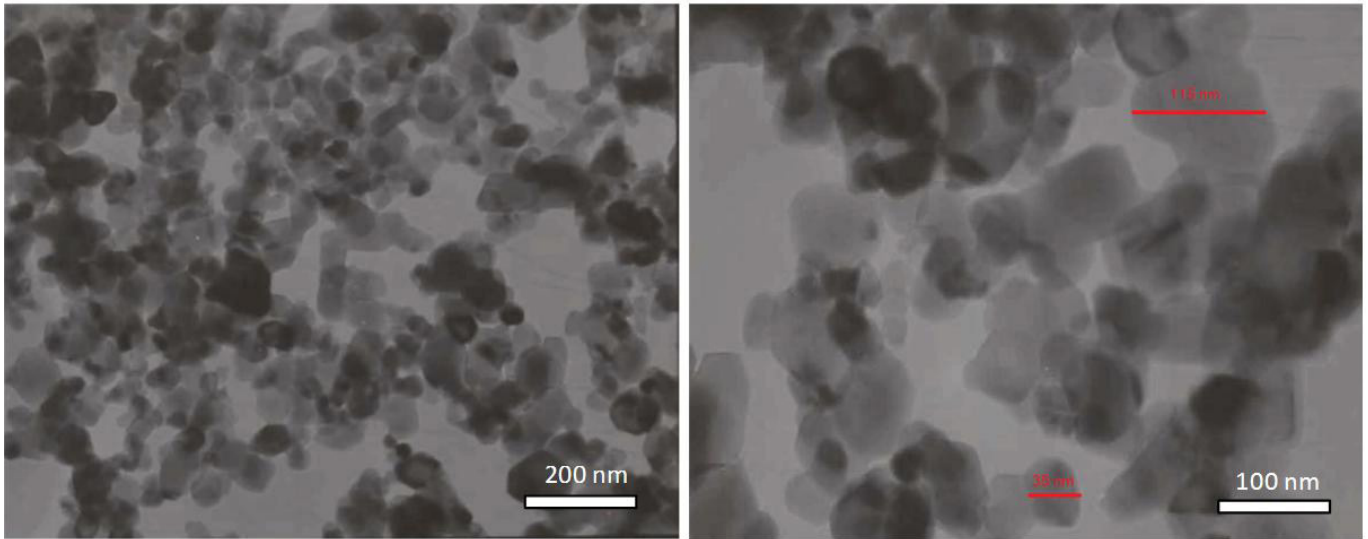


Fig. 5. Partículas de MgAl₂O₄ vistas mediante TEM. (Fuente: González-Marcos, A.P. (coord.)).

bricados. Las necesidades de transparencia dan lugar a microestructuras que conllevan materiales con muy buenas propiedades mecánicas. Esto se manifiesta en valores altos de módulo, dureza y tenacidad de fractura.

Conclusiones

El trabajo realizado en el proyecto CERTRANS permite establecer una serie de conclusiones sobre los materiales y las técnicas de fabricación necesarias para conseguir materiales cerámicos transparentes que puedan ser utilizados en protección balística:

- Es posible obtener materiales con una alta transmitancia óptica, partiendo de polvos de espinela cúbica de magnesio, siempre que se

pueda utilizar un polvo de partida con tamaños de partícula en el entorno de los 100 nm. Es también necesario dispersar homogéneamente las partículas mediante procesos de agitación mecánica o técnicas químicas de repulsión electrostática.

- La porosidad es probablemente el factor más determinante en el grado de transparencia. Conviene reducir el tamaño de poro en verde a valores inferiores a 30 nm, ya que un poro de mayor tamaño tiende a crecer durante la sinterización y perjudicar la transmitancia.
- Con los procedimientos desarrollados se han fabricado materiales

con valores de transmitancias óptica superiores al 70% en la zona de la radiación visible y muy buenas propiedades mecánicas. Estas propiedades hacen prever un buen comportamiento balístico y sitúan a estos materiales como candidatos para su utilización en blindajes transparentes.

Referencias

1. Walley, S. M. High strain rate and shock properties of ceramics. *Advanced in Applied Ceramics*, 2009.
2. Medvedowski, E. Ballistic performance of armour ceramics. *Ceramics International*, 2010, 36, 2103–2115.
3. Wang, S. F. et al.. Transparent ceramics: processing, materials and applications. *Progress in Solid State Chemistry*, 2013, 41, 20–54.
4. Morita, K. et al. Spark plasma sintering conditions optimization for producing transparent MgAl₂O₄ spinel polycrystal. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92 [6], 1208–1216.
5. Oliver, W.C. Pharr, G.M. *Journal of Materials Research*, 1992, 7, 1564.
6. Lawn, B. R.; Cook, R. F. Probing material properties with sharp indenters: a retrospective. *Journal of Materials Science*, 2012, 47, 1–22.
7. González-Marcos, A.P. coord.) *Actas: Congreso Nacional de I+D en Defensa y Seguridad DESEI+d - Madrid*, 6-7 de noviembre de 2013. Madrid

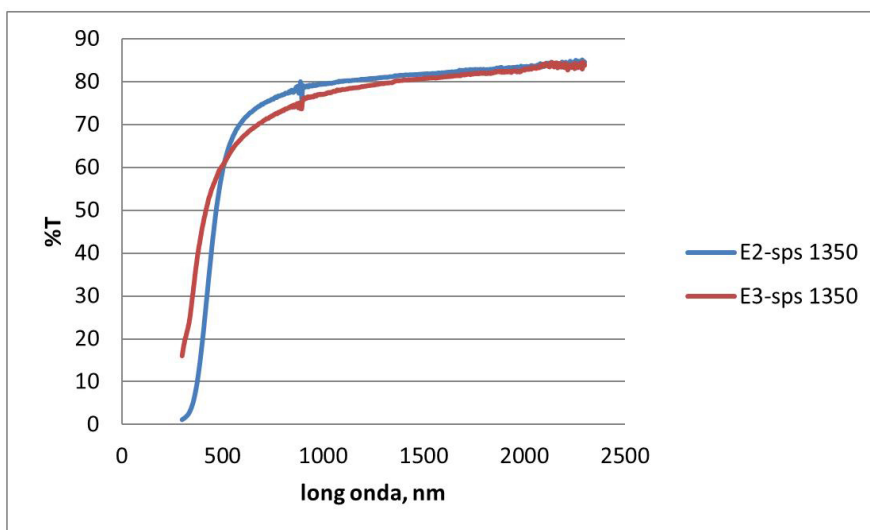


Fig. 6. Valores de transmitancia en muestras sinterizadas por SPS. (Fuente: González-Marcos, A.P. (coord.)).