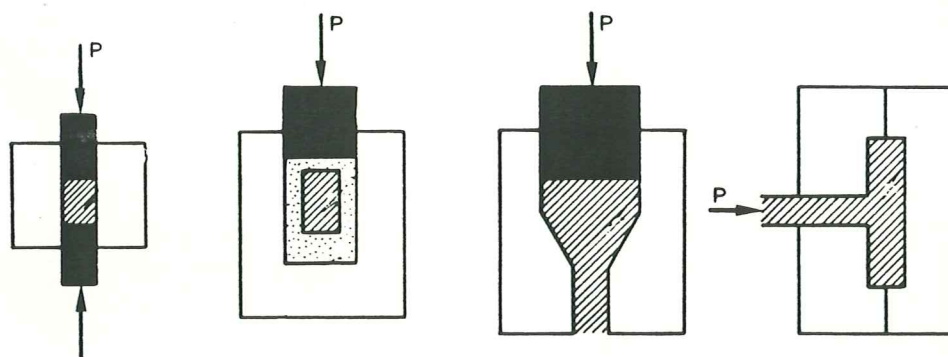


Nuevos Materiales Estructurales Ceramicos en Ingeniería

Sergio Oller



Nuevos Materiales Estructurales Ceramicos en Ingeniería

Sergio Oller

Publicación CIMNE Nº 2, Abril 1989

Centro Internacional de Métodos Numéricos en Ingeniería
Gran Capitán s/n, 08034 Barcelona, España

NUEVOS MATERIALES ESTRUCTURALES: "CERAMICOS EN INGENIERIA"

Sergio OLLER

prof. visitante en la ETSICCP
Universidad Politécnica de Cataluña
España
(Barcelona, Marzo de 1989)

PRESENTACION.

El presente trabajo tiene por objeto hacer una *revisión introductoria* sobre el estado actual de los *pulvimateriales* y en particular sobre los *nuevos cerámicos* ingenieriles. Sería interminable escribir una relación profunda sobre las distintas tipologías de cerámicos que existen en la actualidad; sin embargo es posible presentar conceptos que puedan delinear en forma general una respuesta a la pregunta: *¿ qué son los nuevos cerámicos en ingeniería ?*. Responder a esta pregunta es precisamente parte del trabajo que se presenta. Al final, en el capítulo 4, se desarrolla una idea para tratar en forma global el comportamiento mecánico térmico de los pulvimateriales. Es decir, desde su fabricación a la puesta en servicio.

Es conveniente resaltar, que esta primera presentación del tema solamente pretende introducir al lector en el conocimiento sobre el comportamiento mecánico de los pulvimateriales. Por lo tanto es mi esperanza que sirva de utilidad para aclarar las dudas básicas y permita iniciar estudios más profundos.

Previo a iniciar el tema del trabajo, quisiera resaltar la razón más importante que ha conducido a su desarrollo: "la inquietud e invalorable apoyo que he recibido de los profs. Eugenio Oñate y Javier Oliver, a quienes agradezco me hayan posibilitado iniciar la investigación en este nuevo tema". Además, quiero agradecer la colaboración de Carlos García Garino, Jean Baptiste Dalin y Alfredo Balmaceda.

INDICE

CAPITULO I : INTRODUCCION A LOS NUEVOS MATERIALES ESTRUCTURALES.

I.- INTRODUCCION	1
II.- PRODUCTOS CERAMICOS	2
II.1.- Cerámicos Tradicionales	2
II.2.- Cerámicos Especiales	3
III.- LA CERAMICA COMO MATERIAL ALTERNATIVO	5
IV.- LA INDUSTRIA CERAMICA	7
V.- TENDENCIAS EN LA UTILIZACION DE LOS CERAMICOS	8
VI.- DESARROLLO ACTUAL DE LOS NUEVOS CERAMICOS	9
VII.- MATERIAS PRIMAS	11
VIII.- MICROESTRUCTURA	14
IX.- PROCESOS DE FABRICACION DE LOS NUEVOS CERAMICOS	14
X.- INTROD. LAS PROPIEDADES MECANICAS DE LOS MATERIALES FRAGILES	20
XI.- DESCRICION Y PROPIEDADES DE ALGUNOS CERAMICOS AVANZADOS	22
XI.1.- Alúmina	22
XI.2.- Nitruro de Silicio	23
XI.3.- Carburo de Silicio	24
XI.4.- Zirconia	25
XI.5.- Nitruro de Boro	25
XI.6.- Carburo de Titanio y Carburo de Boro	26
XI.7.- Cerámicas compuestas	26
XII.- CONCLUSIONES	28

CAPITULO II : MATERIAS PRIMAS PARA LA FABRICACION DE CERAMICOS.

I.- MATERIAS PRIMAS PLASTICAS ARCILLOSAS	31
II.- MATERIAS PRIMAS PLASTICAS NO ARCILLOSAS	33
III.- MATERIAS PRIMAS NO ARCILLOSAS	34

CAPITULO III : TECNOLOGIA DEL CONFORMADO DE LOS PULVIMATERIALES.

I.- INTRODUCCION	39
II.- CONFORMADO DE PIEZAS MEDIANTE LA TECNICA DE LOS PULVIMATERIALES	40
III.- ACCION DEL CALOR Y LA PRESION SOBRE LOS POLVOS BASICOS	43
III.1.- Fases Químicas.	43
III.2.- Sinterización	45
III.2.a- Introducción	45
III.2.b- Descripción general del proceso de sinterización	45
III.2.c- Fuerza motriz de sinterizado	46
III.2.d- Mecanismos de sinterización	49
III.2.e- Presión en calinete y Presión isostática en caliente	57
III.2.f- Fenómenos secundarios	59
III.3.- Algunos comentarios sobre la sinterización de polvos	60
III.3.a- Infl. de altas pres. sobre componentes con ligaduras covalentes.	60
III.3.b- Metalurgia de polvos: Endur. de matri. metál. mediante disp. de óxidos.	
61	
IV.- MODELO MECANICO-NUMERICO PARA SIMULAR EL COMPORTAMIENTO DE UN SISTEMA DE POLVOS SOMETIDO A COMPACTACION ISOSTATICA EN CALIENTE.	63
IV.1.- Introducción	63
IV.2.- Ecuación constitutiva	63
IV.2.a- Presentación termodinámica del problema	65
IV.2.b- Definición de parámetros	65
IV.2.c- Definición de la ley constitutiva y la ley de fluencia plástica	66
IV.2.d- Caso part. de ley constitutiva para pequeñas deformaciones elásticas. ..	70
IV.2.e- Potencial plástico y energía libre	71
IV.2.f- Ecuación de conducción del calor	77
IV.2.g- Sinterizado por presión isostática en caliente	78

CAPITULO IV : COMPORTAMIENTO MECANICO TERMICO DE LOS PULVIMATERIALES.

I.- INTRODUCCION.	79
II.- NOCIONES FUNDAMENTALES SOBRE MECANICA DE FRACTURA	79
II.1.- Resistencia teórica.	79
II.2.- Trabajo de fractura - Resistencia teórica Modo-I	84
II.3.- Resistencia teórica al corte	85
II.4.- Razones para no considerar el comportamiento ideal de los materiales.	87
II.5.- Relación entre energía relajada y factor de intensidad de tensiones.	90
III.- COMPORTAMIENTO DE LOS PULVIMATERIALES RESPECTO A LA TEMPERATURA Y LOS FENOMENOS VISCOELASTICOS	91

III.1.- Resistencia de los cerámicos	91
III.2.- Efecto de la temperatura en la resistencia a fractura	92
III.3.- Mecanismo de deslizamiento en la red cristalina	93
III.4.- Mecanismo de dislocación en el plano superior	95
III.5.- Mecanismo de deformación difusional	95
III.6.- Mecanismos de deformación viscosa en general	96
IV.- PROPUESTA DE UN MODELO GENERAL PARA SIMULAR EL COMPORTAMIENTO DE LOS CERAMICOS DURANTE SU FABRICACION Y EN ESTADO DE SERVICIO	98
IV.1.- Introducción	98
IV.2.- Problema térmico desacoplado	98
IV.3.- Problema mecánico desacoplado	101
IV.4.- Interpretación del problema de densificación	110
IV.5.- Generalización a problemas viscoelásticos	110
IV.6.- Expresión de la función de fluencia plástica y variables internas plásticas	114
IV.7.- Ecuación de equilibrio del sólido para un estado termicamente estable.	120

ANEXO I : CINEMATICA EN GRANDES DEFORMACIONES.

I.- CINEMATICA DEL CONTINUO DEFORMABLE	123
I.1.- Definiciones básicas y transformaciones	123
I.2.- Descomposición polar de $\mathbf{F}$	124
I.3.- Medidas de la deformación	125
I.4.- Velocidad	126
I.5.- Tensiones	127
II.- FORMULACION ELASTO-PLASTICA	128
II.1.- Descomposición multiplicativa	128
II.2.- Descomposición aditiva	131

ANEXO II : PRINCIPIOS TERMODINAMICOS GENERALES.

I.- PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA	133
II.- SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA	136
III.- RELACION DE GIBBS	138
IV.- POTENCIAL TERMODINAMICO	139
V.- GENERALIZACION DE LA ENERGIA INTERNA Y LA FUNCION DE GIBBS PARA PROBLEMAS TERMO-MEANICOS-QUIMICOS	140
VI.- EXPRESIONES DEL PRIMER Y SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA EN FUNCION DE LA ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ	141
VI.1.- Forma tradicional de expresar la disipación	142
VI.2.- Otra forma de expresar la disipación	144

**ANEXO III :
PROBLEMAS VISCOELASTICOS.**

I.- DEFORMACION VISCOELASTICA Y RELAJACION DE TENSIONES	147
II.- MODELOS REOLOGICOS	149
II.1.- Modelo de Kelvin	150
II.2.- Modelo de Maxwell	152
III.- VISCOELASTICIDAD EN TRES DIMENSIONES	154
REFERENCIAS	147

INTRODUCCION A LOS NUEVOS MATERIALES ESTRUCTURALES: "CERAMICOS EN INGENIERIA"

I . INTRODUCCION : Nuevos Materiales Estructurales.

Tradicionalmente, el hierro y al acero han predominado como materiales estructurales, pero ellos se han encontrado con la reciente competencia de otros materiales, principalmente los polímeros y los cerámicos. Sin embargo, debido a sus excelentes cualidades y relativo bajo precio ⁴, el acero se mantendrá como material estructural en el futuro. De los metales no-ferrosos, el *titanio* y sus aleaciones, el *aluminio* y sus aleaciones y las *fibras compuestas de refuerzo de metales-livianos*, son probablemente los que más importancia industrial tendrán en el futuro, como consecuencia de su bajo peso específico, cualidad que hacen de ellos muy apropiados para la industria del transporte ⁴.

Los polímeros ofrecen muchas ventajas, desde el punto de vista de su manufactura, puesto que es posible producir complicadas piezas muy rápidamente y respetando exigentes márgenes de tolerancia con una alta calidad de acabado, evitando así el tratamiento de sus superficies con posteriores maquinados. Los plásticos encontraron gran aplicación como material estructural, con un marcado crecimiento debido a su reducido peso, facilidad de conformado, y posibilidad de intervenir en los compuestos de fibras de refuerzo.

Un grupo de materiales que ha comenzado a ser muy atractivo, es el denominado *cerámicas de altas prestaciones* o también *cerámicas finas* o *nuevas cerámicas*. Estos materiales se componen principalmente de *óxidos* de *Aluminio*, *Zirconio*, *Silicio*, *Berilio*, *Titanio*, *Magnesio*, etc.; de *Nitruros* de *Silicio*, *Boro*, *Aluminio*, etc.; y de *Carburos* de *Silicio* y *Boro*. Estos nuevos materiales tienen una gran potencialidad para ser aplicados en distintas industrias, y actualmente (a pesar que se encuentran en fase de investigación), se utilizan en partes de motores cuya temperatura de trabajo es muy alta, herramientas de corte y perforación donde se requiere dureza, inyectores, bujías, toberas, aspas para motores de turbina de avión, etc.

Entre los nuevos cerámicos se encuentran aquellos de *matriz compuesta* o *cerámicas compuestas* ⁷, cuyas cualidades son: la *tenacidad a la fractura* evitando fallos catastróficos, la *alta resistencia mecánica*, la capacidad de soportar altas temperaturas y resistir la oxidación, etc. Las aplicaciones potenciales de este material están orientadas a piezas de turbinas, motores de combustión interna, estructuras aeroespaciales y estructuras cuyo trabajo se desarrolla sometidas a altas temperaturas, etc.

Es posible identificar una serie de factores que han contribuido y actualmente promueven la expansión y desarrollo de estos nuevos materiales: 1) El primero y esencial, se debe a que estos materiales, para ciertos usos, mejoran considerablemente muchas propiedades de los materiales tradicionales. 2) La crisis energética de los años '70, que exigió el desarrollo de materiales cuya producción fuera más económica con respecto al gasto de energía, surgiendo así estos nuevos materiales estructurales. 3) Los requerimientos militares fueron también determinantes en la investigación de los nuevos materiales (las aplicaciones de alta tecnología en el campo militar, preceden a menudo a las aplicaciones civiles). 4) La investigación espacial, electrónica y los requerimientos energéticos, también han motivado nuevas líneas de investigación. Los factores anteriores, impulsan a los poderes del mercado, que son quienes discuten las más universales y fuertes razones para el desarrollo e investigación en esta área del conocimiento, con el fin de introducir estos nuevos productos al uso cotidiano. Por esto, es el mercado mismo el que exige a las industrias el desafío de la producción de alta calidad y bajo costo.

II . PRODUCTOS CERAMICOS ^{1,9,54} .

La palabra *cerámica* deriva del griego *Keramos*, que significa alfarero y se utiliza para denominar a los productos fabricados a partir de componentes inorgánicos, en principio no-metálicos, que permiten ser modelados y posteriormente endurecidos mediante una reacción química o por calor externo. Esta definición es muy amplia y comprende tanto a los productos fabricados a base de silicatos, como así también a los nuevos materiales cerámicos.

Una de las características que distingue a los cerámicos de los materiales metálicos y de los polímeros orgánicos, es el tipo de enlace químico, es decir la estructura electrónica que los caracteriza. Los cerámicos presentan comunmente enlaces *iónicos* y en menor grado *covalentes* y *metálicos*, en tanto los polímeros presentan enlaces de *van der Waals* y *covalentes*, y los metales solamente presentan el típico enlace *metálico*.

Otra característica de los cerámicos es que pueden tener estructura cristalina o amorfa, en tanto los metales siempre tienen estructura cristalina, y los polímeros orgánicos únicamente presentan estructura amorfa.

II.1 . Cerámicos Tradicionales ^{1,9,10} .

Se puede definir la cerámica tradicional, como aquella comprendida dentro de la industria del silicio (definición de la American Society - 1899), es decir principalmente los productos de arcilla, cementos y vidrios de silicio.

Las cerámicas datan de por lo menos 6500 años a.C (período neolítico), que fue cuando se encontraron los primeros utensilios de arcilla cocida, y se estima que se extendió como un producto comercial alrededor del 4000 a.C.

También datan de muy antiguas las manufacturas a base de vidrio de silicio. Así se encuentran rastros de su uso durante la edad de piedra (ej.: la *Obsidiana*), y se estableció como

una industria en Egipto por los años 1500 a.C.. Su desarrollo prosiguió en China y se distribuyó por todo Oriente durante las primeras centurias de la era Cristiana; introduciéndose en Occidente hacia la edad media por Marco Polo.

En contraste, las primeras manufacturas en cemento hidráulico se desarrollaron por los años 100 d.C., cuándo los romanos combinaron la caliza cocida con cenizas volcánicas, para hacer el cemento hidráulico normal. Por el año 1750 se redescubrió en Inglaterra las propiedades hidráulicas de las cales ligeramente cocidas, y durante los siguientes 100 años se desarrolló el cemento Portland que hoy se conoce en la industria de la construcción.

También se debe incluir dentro de las cerámicas tradicionales a las denominadas *cerámicas blancas*, como las *porcelanas* (combinación de Caolín y Feldespato) y otros productos de grano fino similares a las porcelanas. La invención y desarrollo de este tipo de cerámica se debe a los Chinos (alrededor del 205 a.C.), quienes inventaron también la técnica de horneado para conseguir el vidriado a temperaturas cercanas a los 1300°C .

Otra cerámica tradicional es la *porcelana esmaltada*, constituida basicamente de silicios del tipo del vidrio cocidos.

Otro grupo distinto de cerámicas tradicionales son los productos estructurales compuestos de arcilla, por ej.: ladrillos, tejas, tuberías esmaltadas, etc.

También hay que recordar otros grupos cerámicos como los refractarios fabricados a partir de la arcilla cocida. Entre ellos se encuentran los refractarios pesados no-arcillosos, tales como la *magnesita*, *cromita* y composiciones similares.

II.2 . Cerámicos Especiales o Nuevos Cerámicos ^{9,10,54} .

A pesar de la antigüedad de la industria cerámica, el transcurso de los años no ha extinguido la inquietud por su desarrollo, al punto que hoy despierta un nuevo interés. Actualmente están las *nuevas cerámicas*, con menor volumen de producción respecto de las cerámicas tradicionales. Estos nuevos materiales no reciben una definición exacta, pero por oposición a los cerámicos tradicionales han recibido el nombre de *nuevos cerámicos*. Se las considera ambas bajo el mismo nombre genérico, a pesar del heterogéneo grupo que envuelve este concepto, debido a que cumplen con la definición general de los cerámicos (ver apart. II).

Estos nuevos materiales, no habían conseguido desarrollarse lo suficiente años atrás debido a su fragilidad y baja resistencia al choque térmico, pero ahora se les brinda mayor atención. En los últimos veinte años ha crecido considerablemente su volumen de producción, gracias a sus propiedades excepcionales como la resistencia a la oxidación, corrosión, baja fricción y desgaste, alta resistencia, baja fluencia lenta, etc.

Estas nuevas cerámicas se desarrollaron en principio para cubrir el requerimiento de la industria en usos a altas temperaturas bajo rigurosas condiciones mecánicas, también en usos eléctricos especiales, en situaciones donde se exigía gran resistencia a los agentes químicos, etc.

Actualmente se tiende a su estudio global, para diferentes aplicaciones, con el fin de que pueda ocupar un importante lugar en la industria en general. Para ello se requiere estudiar nuevos diseños que exploten al máximo sus cualidades.

Con el sentido de indicar el estado actual de los nuevos cerámicos, es importante presentar brevemente algunos de los distintos tipos y sus principales variedades de uso:

Cerámicas de matriz pura de óxidos: Se han desarrollado en las últimas décadas para alcanzar ciertas propiedades especiales y un altísimo grado de uniformidad. Sus principales utilizaciones son como herramientas de corte, resistencia al desgaste, refractarios y componentes eléctricos. Una propiedad importante es la alta resistencia a altas temperaturas. Los óxidos más comunes son: Alúmina u óxido de aluminio (Al_2O_3), Zirconia u óxido de zirconio (ZrO_2), Toria u óxido de torio (ThO_2), Berilia u óxido de berilio (BeO), Magnesia u óxido de Magnesio (MgO), etc.. La fabricación de estos cerámicos requiere cuidados en la composición química y uniformidad en los polvos de materia prima (requerimientos de pureza y medida de los granos componentes).

Cerámicas para Combustible Nuclear: Esta cerámica está basada en el dióxido de uranio (UO_2), y su cualidad resaltante es mantener sus propiedades iniciales luego de un largo tiempo de uso (ver Ref. ⁵⁴).

Cerámicas para uso óptico: Tales como ($LiNbO_3$) y ($PLZT$) (esta última denominada cerámica piezoeléctrica), de utilización en ordenadores para almacenaje de imágenes y transformación de información eléctrica en óptica, o viceversa. También están los materiales traslúcidos como el óxido de yodo (Y_2O_3), el óxido de torio (ThO_2) y el óxido de aluminio (Al_2O_3). Existen también otros compuestos que forman parte de los cerámicos traslúcidos y están orientados al reemplazo del cristal natural. También están aquellas con aplicaciones al Laser, tubos de zafiro y cristales de cuarzo que se hacen crecer por métodos hidrotérmicos.

Cerámicas para uso magnético: Se han desarrollado con distintas composiciones, para diversos usos. Se subdividen en cerámicas blandas como el espinel ($NiFe_2O_4$) y el garnet ($Y_3Fe_5O_{12}$), y en cerámicas duras como la plumbita ($BaFe_{12}O_{12}$). Su característica más destacada, es que presentan lazos de histéresis del tipo de los ferromateriales, llegando en algunos casos a ser casi cuadrados, condición muy deseable en las memorias de los ordenadores. Por esta razón, entre sus principales usos está el de participar en la configuración de la memoria de los grandes ordenadores, y en micro-ondas de alta frecuencia.

Cerámicas de Nitruros: Junto con los carburos, sulfuros, boruros, etc. conforman un grupo de cerámicas sin óxidos. Con propiedades únicas por su alta resistencia inclusive en altas temperaturas gracias a sus ligaduras covalentes, han cobrado gran desarrollo en los últimos años. Este grupo incluye el nitruro de aluminio (AlN), nitruro de silicio (Si_3N_4), nitruro de titanio (TiN), nitruro de zirconio (ZrN), el ($SiAlON$), etc. También se caracterizan por su bajo coeficiente de dilatación térmica, su excelente resistencia a los agentes corrosivos y

su alto punto de fusión. Su aplicación se realiza en motores, en aquellas las zonas sometidas a muy altas temperaturas, (pistones, cilindros, valvulas, etc.) ⁵⁴.

Cerámicas de Carburos: Sus principales características son su extremada dureza y su altísimo punto de fusión, pero al igual que los nitruros, tienen el problema de la oxidación en condiciones ambientes. La única excepción la constituye el carburo de silicio (SiC) cuya resistencia a la oxidación es muy buena. Como representativos de este grupo, además del carburo de silicio, está el carburo de boro (B_4C), carburo de titanio (TiC), carburo de zirconio (ZrC), carburo de vanadio (VC), carburo de tántalo (TaC), carburo de tungsteno o wolframio (WC), carburo de molibdeno (Mo_2O), etc.

Cerámicas de Boruros: Tiene como cualidad la capacidad de mantener su alta resistencia a altas temperaturas, y ser muy resistente a la oxidación.

Cerámicas para Funciones Eléctricas: Las cerámicas tienen distintas aplicaciones en el campo eléctrico; como ejemplos de aisladores están: (Al_2O_3 , BeO , MgO), como material ferroeléctrico están: ($BaTiO_3$, $SrTiO_3$) y como semiconductores se encuentran ($BaTiO_3$, ZrO_2 , SiC , etc.).

Entre otros tipos cerámicos se encuentran los vidrios silícicos desarrollados para la transmisión infrarroja; los coladores moleculares cuya función es separar componentes de distintas medidas moleculares; los esmaltables para aluminios; etc.

Existen muchos otros cerámicos con distintas aplicaciones, y se espera un gran cambio en los próximos años.

III . LA CERAMICA COMO MATERIAL ALTERNATIVO ^{1,5,6} .

Habiendo tantos materiales para uso industrial, cabe la pregunta: ¿ qué razones motivan el desarrollo y uso de los cerámicos como material alternativo?. A continuación, se tratará de responder algunas de las tantas razones que permiten pensar en los cerámicos.

Entre los nuevos materiales estructurales, a los cerámicos le corresponde un lugar muy importante debido a la amplia gama de propiedades físicas y químicas que presentan. Muchos cerámicos no sufren los efectos de la oxidación, otros son muy estables durante su comportamiento a altas temperaturas: por ej.: la temperatura de fusión del carburo de hafnio (HfC) es de $3930^\circ C$, es decir $250^\circ C$ más elevada que la del wolframio W (verfig.(1)).

Por lo que respecta a los materiales cerámicos más extendidos (óxido de aluminio o alúmina Al_2O_3 , óxido de magnesio o magnesia MgO , óxido de torio o toria ThO , etc.), su estabilidad ante procesos térmicos con altas temperaturas, supera a los aceros y a la mayoría de las aleaciones metálicas. El módulo elástico en estos cerámicos, es de un orden de magnitud superior a los metales.

Material	formula	temp. de fusi. °C
óxido de Aluminio	(Al_2O_3)	2054
dióxido de Silicio		1726
dióxido de Zirconio		2740
carburo de Silicio	(SiC)	2540
nitruro de Silicio	(Si_3N_4)	1900
nitruro de Titanio	(TiN)	2950

fig.(1) : || Punto de fusión de algunos cerámicos ingenieriles ⁶ .

El coeficiente de dilatación en los materiales cerámicos puede variar ampliamente de valores negativos a positivos. Así también se encuentra una amplia variedad de propiedades eléctricas, pasando de los superconductores a los superaisladores.

La perspectiva de los cerámicos como material de futuro está determinada por muchos factores, entre los cuales se pueden mencionar los siguientes ⁵ :

1.- El material cerámico se caracteriza por su amplia gama de propiedades y su polifuncionalidad en comparación a otros grupos de materiales (metales y polímeros). Entre la gran variedad de cerámicos, siempre se puede encontrar uno que sustituya con éxito a un dado metal o polímero, mientras que lo contrario no siempre es posible. La polifuncionalidad de los cerámicos, se puede ilustrar con el óxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3) , que gracias a sus propiedades térmicas y químicas sirve para la fabricación de piezas de motores de combustión interna ⁵⁴ , parte de motores de turbinas de alta temperatura, crisoles, recubrimientos resistente a los ácidos de los reactores químicos y posee también propiedades bioprotectoras, mecánicas, ópticas, eléctricas, etc.

2.- La cualidad más importante en los cerámicos es que dispone de una materia prima muy accesible, incluso para aquellos cerámicos sin oxígeno como los carburos y nitruros de silicio, zirconio y aluminio. Por ejemplo, la fabricación de herramientas de corte a base de wolframio exige cantidades enormes de este metal, cuyas reservas de materias primas hace tiempo que han quedado limitadas en algunos países y completamente agotadas en los más industrializados. Mientras tanto, como alternativa, se puede utilizar con éxito el sialon $(Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x})$ (solución sólida de: $Si_3N_4 - Al_2O_3 - AlN - SiO_2$), cuyas materias primas se encuentran en abundancia.

3.- La tecnología de fabricación de las nuevas cerámica, requieren menor volumen energético que la alternativa que presentan los materiales metálicos ¹⁹ . Por ejemplo, el consumo de energía para la fabricación de una cerámica no oxigenada del tipo del nitruro de silicio (Si_3N_4) , es inferior al consumo de energía que exige la fabricación tradicional de la mayoría de los metales (ver fig.(2)).

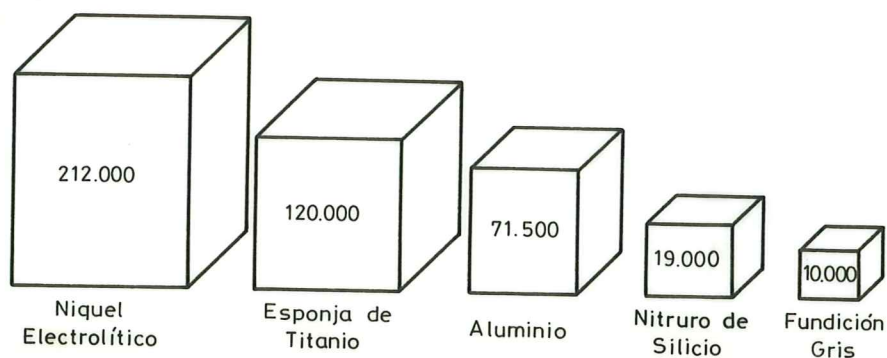


fig.(2) : Consumo comparativo de energía en (kw/h) , para la fabricación de una tonelada de distintos materiales.

4.- La fabricación de cerámicos, por regla general, no contamina el medio ambiente en la misma medida que lo hace cualquier industria metalúrgica. Además, los materiales cerámicos permiten adoptar distintas soluciones tecnológicas para su fabricación, con distintos grados de peligrosidad en la contaminación al medio ambiente.

5.- Los materiales cerámicos, en comparación con los metales, poseen una resistencia a la corrosión más elevada y una mayor estabilidad ante efectos radiactivos.

6.- Los materiales cerámicos, poseen una mayor compatibilidad biológica que los metales y polímeros, característica que permite su utilización en la bioingeniería.

7.- Los cerámicos, además de presentarse puros permiten aleaciones con metales, dando lugar a los denominados *cermets* .

IV . LA INDUSTRIA CERAMICA ^{9,54} .

Las razones mencionadas en el apartado anterior, justifican que la industria cerámica ocupe una importante lugar entre las principales industrias de los países desarrollados, prometiendo mejores posiciones en los próximos años.

Una característica de la industria cerámica, es de servir como base de producción para muchas otras. Así , los cerámicos abrasivos, los cerámicos duros y aquellos de alta resistencia, son esenciales en la industria de las herramientas y automotriz. Los vidrios tienen amplia utilización en innumerables industrias. Los aisladores, semiconductores y superconductores se utilizan en la industria eléctrica y electrónica, dentro de esta última en la fabricación de

partes para los ordenadores. El óxido de uranio como combustible nuclear en la generación de energía. Los cementos en la industria de la construcción. Ciertos cerámicos de alta resistencia y tenacidad se utilizan en las industrias aeronáutica y bélica, dentro de éstas se aplica particularmente a la fabricación de motores de cohetes, narices de misiles, etc. En general, se encuentran partes cerámicas, cumpliendo distintas funciones en casi todas las industrias de producción en serie.

A las aplicaciones industriales antes mencionadas, hay que agregar otras relacionadas con la utilización de las denominadas cerámicas tradicionales. Estas industrias tienen un altísimo volumen de producción, siendo muy superior al de los nuevos cerámicos.

V . TENDENCIAS EN LA UTILIZACION DE LOS CERAMICOS ⁵ .

El marcado interés por el desarrollo y utilización de los nuevos cerámicos que se ha manifestado en el apartado anterior, ha crecido enormemente en los últimos años; al punto que hay investigadores que hablan del *renacimiento del cerámico*. Esta *tendencia* actual a investigar y desarrollar nuevos materiales cerámicos, configura uno de los ámbitos de mayor vanguardia en el estudio de los materiales modernos. Los motivos de este renacimiento están marcados por una serie de circunstancias: entre ellas se encuentra *la posibilidad de creación de materiales con las propiedades necesarias para las funciones que exija su uso*. Entre una muy amplia gama de posibilidades, se puede conseguir cerámicos plásticos, maleables, fibrosos, extra duros, resistentes al impacto térmico, con propiedades cortantes, eléctricas, magnéticas, etc. Esta posibilidad de diseñar el material que se necesite, convierten al cerámico en el denominado *material de la nueva generación*.

Otra tendencia esta orientada al diseño de nuevos tipos de aparatos y mecanismos que antes no podían desarrollarse, tales como algunas piezas de los motores de cohetes, turbinas de avión, motores térmicos, detectores electroquímicos, etc.

La tercera tendencia esta relacionada con la utilización de los cerámicos como parte de las aleaciones con otros materiales, metálicos o no. Como ejemplo, se puede mencionar la fabricación de aleaciones duras (ver tabla I), o fabricación de aleaciones antidesgaste, superiores en tres veces respecto de las existentes, ej.: el carburo o nitro carburo de titanio.

Tabla I: Dureza en *GPa*. obtenidas por microindentación ⁶ .

Material	formula química	dureza
Oxido de Aluminio	(Al_3O_2)	25
Carburo de Silicio	(SiC)	25
Carburo de Boro	(B_4C)	35
Nitruro de Boro	(BN)	50
Diamante		85

VI . DESARROLLO ACTUAL DE LOS NUEVOS CERAMICOS ^{6,7,19} .

Tradicionalmente se ha caracterizado a los materiales cerámicos, por su alta estabilidad química y resistencia a la oxidación, como así también por su baja resistencia a las acciones mecánicas y golpes térmicos. Durante miles de años, ha sido utilizada por su dureza y durabilidad al desgaste. Actualmente, existe en forma muy generalizada la idea de que los cerámicos tienen baja resistencia mecánica. Este conflicto de creencia, no se debe en realidad a un problema de resistencia, sino de fragilidad (o baja ductilidad), que surge de observar a menudo el comportamiento de cerámicos tradicionales y compararlo con el comportamiento de algunos metales dúctiles y materiales termoplásticos (polímeros orgánicos). La fractura frágil y la baja resistencia al impacto son las cualidades más observadas durante el manejo diario de utensillos de vidrio, cerámica tradicional y porcelanas. No obstante estas apreciaciones cualitativas, existen parámetros cuantificados que muestran que la resistencia a tracción de la cerámica tradicional alcanza valores muy respetables (un máximo de $100 MPa. = 1019.36 kg/cm^2$) ⁶ . Frente a sollicitaciones a compresión a bajas temperaturas, se obtienen valores de resistencia más altos que a tracción, con ausencia de deformaciones plásticas instantáneas y deformaciones inelásticas diferidas en el tiempo. No obstante, tanto la resistencia a tracción S_T^0 , como la tenacidad a fractura* K_{IC} , son más bajas que en las aleaciones metálicas comunes y nuevos compuestos cerámicos (ver tabla II).

Tabla II: Resist. a tracción de materiales policristalinos ⁶ y su tenacidad de fractura

Tipo de Material	Material	S_T^0 [kg/cm ²]	K_{IC} [MPa.m ^{1/2}]
Metálico	Aluminio LM27	1529	
Metálico	Hierro fundido	2650	15 – 50
Metálico	Acero Templado EN32	5973	30 – 100
Cerámico Puro	(Al ₂ O ₃)	2038	5
Cerámico Puro	(SiC)	3050	3
Cerámico Puro	(S ₃ N ₄)	3567	6
Cerámico Puro	(ZrO ₂)	5097	9

Debido al contenido de vidrio que se presenta en la matriz de los cerámicos tradicionales, se encuentra que para temperatura medias a altas, se desarrolla un fenómeno de ablandamiento (pérdida de resistencia), acompañado de un problema de deformación viscosa en el tiempo. La combinación de estos dos fenómenos deben tenerse en cuenta al momento de modelizar el comportamiento de dichos materiales. Si luego de alcanzar altas temperaturas, se deja

* Nota: la "tenacidad a fractura", considerada una propiedad del material, es el valor límite que alcanza el factor de intensidad de tensiones. Se utiliza para estudiar la estabilidad de una fractura por el método de la tensión circunferencial máxima ⁸ .

enfriar violentamente, se produce un choque térmico que genera severos estados de tensión muy significativo para estos materiales.

Durante la segunda guerra mundial, en los primeros intentos por producir aspas cerámicas (Al_2O_3) para turbinas de avión, se encontró una buena resistencia del material a altas temperaturas, pero sucumbía violentamente por efecto de enfriamiento brusco en las caras de las aspas, cuando se inyectaba repentinamente el combustible. Para solucionar este problema, se mejoró la resistencia al choque térmico en desmedro de otras propiedades mecánicas (ej.: aumentando la porosidad, lo que hacía disminuir la conductividad térmica del material y su resistencia). En resumen, hasta ese momento solamente se había conseguido utilizar los cerámicos, satisfactoriamente, como un material refractario.

De estos esfuerzos de investigación y desarrollo, llevados a cabo en los últimos cincuenta años, surgieron los *nuevos cerámicos*, cuyas propiedades mejoraban considerablemente, respecto de los tradicionales.

En el año 1970, dos nuevos materiales (el nitruro de silicio (Si_3N_4) y el carburo de silicio (SiC)), alcanzaron un alto grado de desarrollo. Estos nuevos cerámicos se estudiaron con el fin de alcanzar altas resistencias (más de $700 MPa. = 7135.52 kg/cm^2$) en tracción por flexión, y una buena resistencia al choque térmico. Puesto que los motores de turbina utilizados en aviones operan a muy altas temperaturas, por la necesidad de alcanzar un alto rendimiento con bajo consumo, y además se requiere que sus materiales componentes tengan un menor peso específico, se comenzó a utilizar con resultados satisfactorios el nitruro de silicio y el carburo de silicio a temperaturas de $1370^\circ C$ (ver *fig.(1)*). Este ejemplo que se acaba de presentar, contrasta fuertemente con las *superaleaciones metálicas* que se utilizaban hasta ese momento, cuya temperatura de trabajo no podía superar los $1100^\circ C$, provocando mayor consumo de combustible. Motivaciones de este tipo, fueron las encargadas de empujar la investigación en esta nueva área.

Las propiedades del nitruro de silicio (Si_3N_4) y el carburo de silicio (SiC) siguieron mejorándose hasta que su desarrollo fué completado por Larsen en 1979 y Adams en 1984^{6,19}. Tras estos logros, se establecieron distintos programas de investigación sobre motores de turbina. A continuación se mencionan dos de los más importantes:

- 1.- Uno entre Ford y Westinghouse, para estudiar el comportamiento de componentes cerámico sometido a altas temperaturas, para un motor de turbina diseñado para trabajar en movimiento, y otro motor de turbina estático para producción de energía (1978, 1981).
- 2.- El otro desarrollado por Garrett, se dirigió a estudiar el comportamiento de un componente cerámico sometido a altas temperaturas en un motor de turbina con aplicaciones marinas (1982).

Estos programas demostraron que a temperaturas de operaciones de $1370^\circ C$ se obtenía un buen rendimiento del motor con considerable ahorro de combustible, sin embargo se

observó también que la fragilidad de los materiales intervinientes provocaba serios problemas de diseño y utilización de las piezas cerámicas. Resultaron de estos estudios, nuevos propósitos para sucesivas investigaciones.

Actualmente, entre otros, hay dos programas sobre *avances en turbinas de gas*, orientados a estudiar las propiedades de los materiales cerámicos (Garrett-Ford (1983); Allison (1984)).

Recientes desarrollos en *cerámicos compuestos*, ofrecen la potencialidad de una mayor confiabilidad en su utilización, gracias a su comportamiento con rotura dúctil. Estos materiales tienen buena *tenacidad a la fractura* (K_{IC}) y excelente respuesta en los problemas de tensión de superficie (choque térmico) (ver *fig.(3)*). Entre una gran variedad de *materiales cerámicos compuestos*, con muy diversas posibilidades, el más significativo es el carburo de silicio (SiC) reforzado con fibras de vidrio. Este material, desarrollado en el año 1980 por el *United Technologies Research Center*, ha demostrado poseer alta resistencia y alta tenacidad de fractura a temperaturas de $1000^{\circ}C$, con gran estabilidad en la conservación de sus propiedades originales. Sobre él se esperan mejoras significativas en sus propiedades.

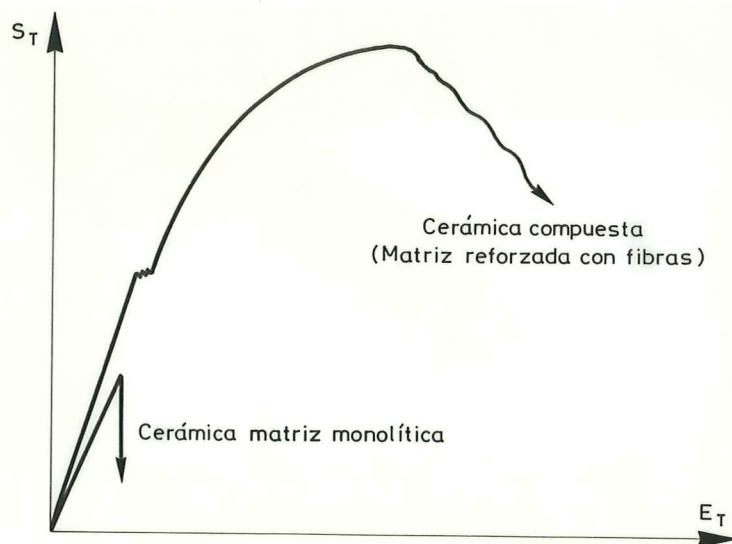


fig.(3) : Esquemización del comportamiento tensión deformación de una "cerámica reforzada con fibras" y de una "cerámica de matriz pura o monolítica".

Este camino de las cerámicas compuestas, está todavía poco transitado, y su desarrollo depende de los requerimientos de uso.

VII . MATERIAS PRIMAS ^{9,19} .

Los elementos químicos que constituyen la base de la cerámica de construcción, forman en el sistema periódico de Mendeleiev un grupo compacto que incluye diez elementos (*fig.(4)*). Indudablemente, los componentes más importantes de las cerámicas modernas son: la alúmina (Al_2O_3), la zirconia (ZrO), óxido de silicio (SiO_2), óxido de berilio (BeO), óxido de titanio (TiO_2), óxido de magnesio (MgO), nitruro de silicio (Si_3N_4), nitruro de boro (BN), nitruro de aluminio (AlN), carburo de silicio (SiC), y carburo de boro (B_4C).

	4	5	6	7	8		
	Be	B	C	N	O		
	12	13	14				
	Mg	Al	Si				
			22				
			Ti				
			40				
			Zr				

fig.(4) : ||Elementos más importantes, constituyentes de las cerámicas.

Los compuestos que se utilizan en los materiales cerámicos, se encuentran en la naturaleza y se caracterizan por su abundancia. Debido a que entre el oxígeno, el silicio y el aluminio, juntos hacen el 90% de los elementos que conforman la corteza terrestre, no es sorprendente que los minerales dominantes sean los silicatos (especialmente el silicato de aluminio). Estos, junto a otros minerales compuestos de oxígeno, constituyen la gran masa de materia prima a utilizar en la fabricación de cerámica.

Los minerales en bruto que intervienen en la industria cerámica, como se ha visto, son principalmente inorgánicos, no metálicos, con una cierta estructura cristalina y que se presenta en forma sólida formando parte de complejos compuestos geológicos.

Las propiedades de los cerámicos quedan bien determinadas por su ligadura atómica, estructura cristalina y por la composición química de los principales componentes del complejo geológico, como así también por la naturaleza y calidad de los minerales accesorios que se presentan. Las características mineralógicas de tales elementos naturales, están sujetas a una amplia variación, que dependen del medio ambiente en que se formó el depósito del mineral, como así también de las alteraciones físicas y químicas que han tenido lugar durante la historia geológica.

Puesto que los silicatos son los componentes que más se encuentran en la corteza, su extracción no es difícil, por lo tanto son los compuestos más utilizados en la industria cerámica. También las arcillas de bajo grado son muy utilizadas en otras aplicaciones, como la fabricación de productos para la industria de la construcción (ladrillos, tejas, etc.).

En contraste con las cerámicas tradicionales, las cerámicas finas requieren un mejor control del material en bruto, para que los procesos mecánicos de concentración (espumas de flotación, floculantes, etc.), sean baratos y rindan lo más posible. Para los materiales cerámicos cuyo valor añadido en su fabricación es muy alto (caso de las cerámicas con propiedades magnéticas, eléctricas, combustibles nucleares, cerámicos refractarios especiales, cerámicos tenaces, etc.), requieren un proceso previo de preparación y purificación de materia prima.

El mineral más común de arcilla y de mayor interés en la cerámica tradicional es la *caolinita* o hidrosilicato de aluminio $(Al_2(Si_2O_5)(OH)_4)$. Se encuentran también otras composiciones como la *halloisita* $(Al_2(Si_2O_5)(OH)_4 \cdot 2H_2O)$, la *pirofillita* $(Al_2(Si_2O_5)(OH)_4 \cdot 2H_2O)$, la *mica* $(Al_2K(Si_{1.5}Al_{0.5}O_5)_2(OH)_4 \cdot 2H_2O)$ o la *illita*.

Otro mineral importante en la industria del cerámico es el *talco* o hidrosilicato de magnesio $(Mg_3(Si_2O_5)(OH)_2)$, con una estructura laminada similar a los minerales de arcilla. El talco es un mineral importante para la fabricación de componentes eléctricos, electrónicos y para recubrimientos. Los minerales de *asbesto* $(Mg_3Si_2O_5(OH)_4)$ son de estructura fibrosa y se utiliza en combinación con la industria del cemento.

En adición a los hidrosilicatos ya mencionados, se encuentran los anhídridos de sílice y silicatos, que son básicos para muchas industrias cerámicas. El óxido de silicio (SiO_2) es el mayor ingrediente en la fabricación de vidrios, materiales vidriados, esmaltados, refractarios, abrasivos y cerámicos blancos. Este material se utiliza muy mucho por su bajo costo, dureza, estabilidad química, y fundamentalmente por sus condiciones para la fabricación del vidrio.

Junto al *cuarzo* (que sirve para la fabricación de refractarios) y las arcillas (que dan plasticidad a las porcelanas Chinas), están los feldespatos y los aluminosilicatos, que también ayudan en la formación de vidrio.

El óxido de aluminio, o comúnmente denominado *alúmina* (Al_2O_3), se prepara a partir del mineral de *bauxita* por el proceso de "Bayer", el cual tiene en cuenta precipitación del hidróxido de aluminio. Algunas bauxitas se utilizan directamente para producir alúminas a través de un horneado electrónico, pero generalmente es conveniente realizar una purificación previa. El óxido de magnesio (MgO) se produce en dos formas: a partir de la *magnesita* ($MgCO_3$) y a partir del hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$) obtenido del agua de mar o salmuera. La *dolomita*, que es una solución sólida de calcio y carbonato de magnesio ($CaMg(CO_3)$), es usado como base en la fabricación de ladrillos refractarios para la industria del acero.

El carburo de silicio (SiC) utilizado para cerámicas de alta resistencia, se fabrica a partir de un horneado a temperatura de $2200^\circ C$, de una mezcla de arena y coque, donde se produce

una reacción en forma de (SiC) y monóxido de carbono.

Una gran cantidad de materias primas para cerámicas magnéticas, se obtienen a partir de precipitaciones químicas de óxido de hierro.

El combustible nuclear, se fabrica a partir de preparados químicos de óxido de uranio (UO_2).

Cristales simples de *zafiro*, *rubí* y óxido de aluminio policristalino, se obtienen por precipitación y cuidadoso calcinado del *alumbre*.

VIII . MICROESTRUCTURA ^{10,54} .

El conocimiento de la microestructura de los cerámicos juega un papel muy importante para entender su comportamiento y permite relacionar el proceso de fabricación con sus propiedades futuras. Por otro lado, el resultado de la microestructura depende considerablemente del camino de fabricación que se ha seguido. Un mismo material fabricado por distintos procesos tiene distintas propiedades.

Al nivel atómico, los rasgos importantes del material están marcados por el tipo de *ligadura atómica* (iónica, covalente, van der Waals y metálica), la *estructura cristalográfica* y la *naturaleza química de sus componentes*. Estas características fundamentales definen las denominadas *propiedades intrínsecas* del material. Un importante rasgo estructural a nivel de micro-modelo, viene dado por la distribución y medida de los poros, las microfisuras en la matriz del material, los agregados de segunda fase, la segregación de los granos de borde y el tamaño, distribución y morfología de los granos ⁵⁴ . Estas características controlan la resistencia del material y configuran las denominadas *propiedades extrínsecas* del sólido conformado. Las dislocaciones y cambios de densidad, también influyen considerablemente en la determinación de la resistencia de los cerámicos. De aquí, se deduce que las propiedades extrínsecas quedan influidas por el proceso de fabricación, en cambio las intrínsecas (módulo de Young, coeficiente de poisson, coeficiente de dilatación térmica, etc.) son independientes del proceso de fabricación.

La creciente necesidad de mejorar las características de los materiales cerámicos, ha exigido el desarrollo de un procedimiento científico para resolver el problema de su fabricación. Este procedimiento, se basa en el conocimiento de la microestructura, la estructura cristalina y sus defectos, y provee información suficiente para definir las características del material. De aquí se deduce la posibilidad de pronosticar el tipo de microestructura que debe tener el cerámico, para que sus propiedades sean las requeridas.

IX . PROCESOS DE FABRICACION DE LOS MATERIALES CERAMICOS. ^{9,10} .

Para el conformado de los materiales cerámicos y de los pulvimateriales en general, se siguen distintos procedimientos de fabricación, que dan lugar a distintas microestructuras, configuración que explica el comportamiento que tendrá el material en servicio.

El método de fabricación debe ser capaz de permitir que el sólido tenga una forma pre-determinada, dentro de ciertas tolerancias y ciertas propiedades mecánicas definidas *a priori*.

Los procesos de fabricación, a menudo consisten en una serie de pasos, que en la mayoría de los cerámicos conducen a cambios de volumen entre el producto *compactado en verde* (material crudo), y el *producto final*. Este hecho es importante, y debe tenerse en cuenta en el diseño de los moldes, con el fin de alcanzar la forma final deseada.

La materia prima de los cerámicos, usualmente se encuentra disponible en forma de polvos secos, en granos más o menos finos, cuya purificación puede llevarse a cabo mediante sucesivos procedimientos químicos. Una vez conseguido la materia prima buscada, es necesario transformarla en polvos a través de un molido en granos muy finos ($< 1 \mu m$). La cantidad de impurezas que contengan estos polvos, condicionan significativamente el proceso de fabricación y el material final que se desea obtener.

Los materiales cerámicos y los pulvimateriales en general se fabrican a elevadas temperaturas mediante procesos de cocción, donde sus componentes pueden o no alcanzar el estado de fusión. En el caso que al menos uno de sus componentes permanece sólido, en tanto los otros alcanzan el estado de fusión, se manifiesta en una marcada fase vítrea en la matriz del producto terminado. Si la temperatura impuesta es tal, que lleva a todos los componentes al punto de fusión, se desarrolla un proceso que se lo conoce con el nombre de *colado*. En caso que ningún componente alcance el punto de fusión, se produce una reacción entre partículas, denominada *sinterizado*. El producto que resulta de este último proceso es más duro, menos poroso y de menor volumen que el producto original en verde.

El esquema de fabricación general para los materiales cerámicos, puede verse en la *fig.(5)*.

A continuación se describe sintéticamente algunos de los procedimientos de fabricación más utilizados (conformado y cocido):

Extrucción: La mayoría de los polvos de óxidos, incluyendo los óxidos refractarios de composición compleja, pueden ser extruidos a través de moldes apropiados, luego de haber sido mezclados con sustancias orgánicas que provean suficiente plasticidad al material de base (ej.: ceras solubles, sustancias gomosas, alcohol polivinílico, etc.). Mediante esta técnica se pueden fabricar piezas largas como tuberías, varillas, etc.. Este método, también se utiliza en la cerámica tradicional.

Una desventaja de esta técnica de conformado, se debe a que la adición de plastificantes, provoca una fuerte contracción durante la etapa de cocción, introduciendo una densa red de microfisuras en la masa del sólido. Además, la evaporación de las sustancias líquidas deja una estructura muy porosa, que va en detrimento de la resistencia del material. Por ello, este procedimiento no se utiliza cuando se requiere la condición de alta resistencia final.

Modelado con líquidos dispersantes: En este caso se hace una dispersión estable de óxido mediante la inclusión de líquidos dispersantes o antifloculantes. Esta dispersión es vertida en

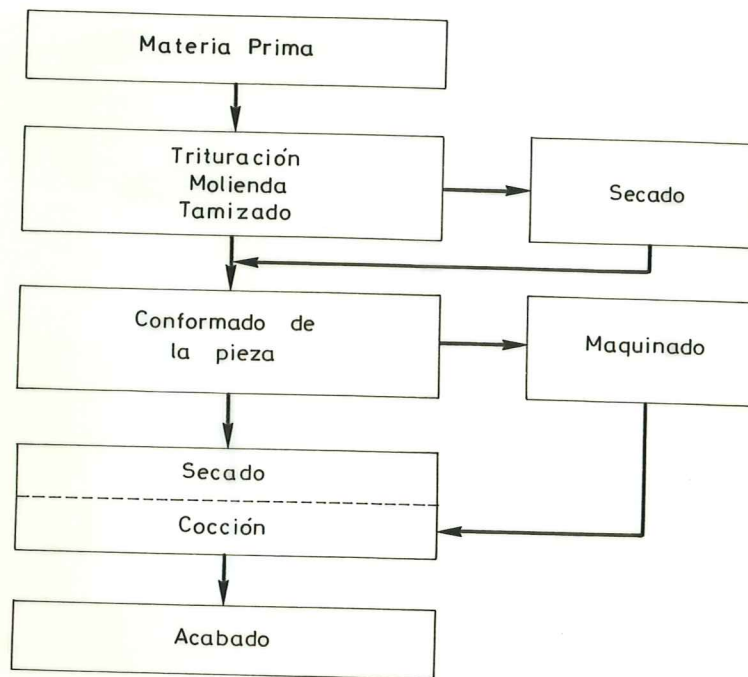


fig.(5) : Diagrama general del proceso de fabricación de los materiales cerámicos.

un molde, cuya principal propiedad es absorber parte de el liquido añadido a la muestra.

Este procedimiento de conformado, permite obtener un producto duro, bien terminado y de complicadas formas; sin embargo su microestructura es similar a la que se obtiene por el método de extrucción, por lo tanto no se pueden alcanzar altas resistencias.

Su principal aplicación es en las cerámicas tradicionales (porcelanas), y actualmente en el modelado de nitruros.

Presión isostática sobre los polvos (IP): Esta técnica produce materiales cerámicos muy densos y con características especiales, motivo que lo convierte en uno de los principales métodos de conformado de cerámicas avanzadas.

Se utiliza en productos de alta resistencia, eléctricos, refractarios, combustible nuclear, y otros productos cuyas formas no sean muy complicadas. Es un método relativamente económico, y capaz de respetar las más exigentes tolerancias de fabricación.

Básicamente consiste en compactar en forma isostática polvos de una o más materias primas, previamente secados (en este caso es fundamental el concepto de presión isostática). Los polvos son contenidos en un molde de goma, o en una envoltura capaz de transmitir presiones en todo sentido, y sometido a una presión de cámara, lograda en forma hidráulica, que varía entre

210 kg/cm² y 2100 kg/cm², según sea el material que se desea compactar, y el grado de densidad requerida (a mayor densidad, se obtendrá mayor resistencia en el producto final). Previo a este proceso se requiere un intenso molido y mezclado de las partículas de materia prima, con el fin de lograr mayor uniformidad y homogeneidad en el material compactado.

Este proceso ha sido desarrollado con el objeto de realizar un conformado en forma rápida y con mucha efectividad, respetando las dimensiones del producto terminado. Una limitación que presenta este método se manifiesta en la fabricación de piezas cuya relación *longitud sección transversales* muy grande, debido a fuertes fuerzas de fricción que se desarrollan en las paredes del molde, situación que conduce a fuertes gradientes de presión en su interior. Esta falta de uniformidad en la aplicación de presión conduce a un deficiente compactado, produciendo variación de densidad en la pieza conformada. Esta situación se manifiesta durante la etapa de fabricación posterior (cocción), con fuertes deformaciones y alveos que tratan de uniformizar la densidad del sólido. Para evitar la fricción interna entre granos de polvo, y entre granos y paredes del molde, se pueden utilizar productos plastificantes que ayudan al deslizamiento entre partículas.

La densidad del producto *compactado en verde* depende del tamaño de las partículas, distribución de los granos de polvo y presión aplicada. Generalmente con partículas de polvo más fino, se producen altas densidades, y cuanto más finamente esté molida la materia prima, más se tiende a la *densidad teórica*. También es importante tener en cuenta que mientras más finas son las partículas, es más difícil realizar el proceso de secado y por ello en la etapa de cocción se producen ciertas contracciones en las dimensiones de la pieza terminada.

Presión uniaxial sobre los polvos: Este método es un caso particular del anterior, por lo tanto tiene las mismas limitaciones con algo menos de bondades. La diferencia fundamental consiste en que la distribución de presiones no es uniforme y por lo tanto es más difícil, que en el caso anterior, conseguir densidad uniforme. La mayor ventaja respecto de la compactación isostática, es que para el conformado de piezas simples, se puede automatizar la fabricación, alcanzando altos rendimientos en la producción.

Cocción – Caso particular de sinterizado: Los procedimientos de cocción son muy diversos, y el conocimiento de todos ellos escapa del objetivo de este trabajo. No obstante, se cree conveniente incluir en este apartado una breve presentación del método de *sinterizado*, que es uno de los más utilizados en la fabricación de las nuevas cerámicas y pulvimateriales en general.

El producto compactado (*producto en verde*), obtenido por cualquiera de los métodos antes enunciados, puede ser cocido mediante el proceso de *sinterizado*, para alcanzar la característica final de un material cerámico.

La sinterización es una reacción entre partículas del sólido, que se produce por calor a temperatura inferior al punto de fusión de los elementos componentes. Debido a esto, se produce una transformación y aumento de densidad que mejora fuertemente las propiedades

y la resistencia mecánica del material en verde. Es importante observar, que los materiales plastificantes añadidos a los polvos se evaporan con el calor provocando deterioro de las propiedades finales del material.

La densificación por sinterizado ocurre por dos tipos de procesos distintos: *densificación en estado sólido* y *densificación en presencia de fase líquida*. En el **primer caso** ocurre una recristalización donde algunos granos crecen de tamaño a expensas de impedir el crecimiento de los otros. La liberación de energía a través de la superficie, en forma de vapor, provoca una reconducción de las tensiones internas creadas durante el proceso de compactación, haciendo disminuir la energía libre del sólido. En el **segundo caso** se forma un líquido viscoso que ayuda a unir los granos de polvo del material de primera fase (ver cap III).

Conformado y Cocción a la vez – Caso particular de la Presión isostática en caliente (HIP): En este método se dan en forma simultánea tanto el sinterizado como la presión isostática en caliente. Es muy útil en aquellos materiales de difícil sinterización que requieren temperaturas muy altas.

La aplicación de presión durante el proceso de sinterizado elimina el crecimiento desmedido de los granos, que se produce cuando se sinteriza sin aplicación de presión externa.

En este nuevo procedimiento se necesita a menudo la adición de algunos aditivos especiales, para ayudar a la densificación entre granos de polvo. El material producido por esta técnica es muy denso, duro y de excelentes propiedades mecánicas.

Debe mencionarse también que las impurezas, o en algunos casos especiales los aditivos, pueden formar silicatos u óxido complejos y segregar granos produciendo desprendimiento en los bordes del material. Estos agregados usualmente tienen punto de fusión más bajo que la matriz del material y de aquí, si se somete el material a elevadas temperaturas, se produce vitrificación y deslizamientos entre granos.

Conformado y Cocción a la vez – Caso particular de la Presión uniaxial en caliente (HP): Esta técnica es un caso particular de la anterior. Es mejor que realizar la compactación y luego el sinterizado, en cuanto a la calidad del producto final; pero es un método de fabricación de menor calidad que el que se expuso en el punto anterior.

A modo de **Ejemplo**, se hará a continuación un breve comentario sobre la fabricación del nitruro de silicio (Si_3N_4) por medio de la técnica de presión isostática en caliente (HIP), y la técnica de simple sinterizado. • *Reacción de sinterizado del Si_3N_4* : El polvo de silicio con una medida de grano inferior a $50\ \mu m$ es prensado isostáticamente en forma de cuerpo cilíndrico (puede también ser moldeado mediante cualquier otro método de compactación). En este caso, la densidad en verde depende de la presión aplicada, que junto al período de nitrurado, las medidas y distribución de las partículas, definen parte de las características del material final que se obtiene.

Con el objeto de alcanzar una alta resistencia mecánica, se debe tender a obtener un material con la máxima densidad posible, a menudo es necesario que se acerque a valores próximos al teórico: $3186\text{kg}/\text{m}^3$, situación muy difícil de alcanzar por razones prácticas.

El sinterizado de silicio y nitrógeno reacciona en nitruro de silicio durante el proceso térmico. Si todo el silicio se transformara en (Si_3N_4), el material terminado crecería un 23% respecto del material en verde. Pero en la realidad no reacciona el total de ambos componentes, y el incremento de volumen de la parte que reacciona, se aloja en los poros del material que no reacciona. Así, el producto final tiene dimensiones muy próximas al producto original compactado en verde. Si todo el silicio reacciona en nitruro de silicio, se tiene una ganancia de peso respecto del compactado en verde del 66.7%. Por esto, con el objeto de obtener un producto final con una densidad próxima a la teórica, es necesario conformar un producto en verde con una densidad de $1910\text{kg}/\text{m}^3$. Sin embargo, en la práctica esto no ocurre, puesto que solo reacciona el 77% del silicio, y la densidad final sólo alcanza valores próximos a $2890\text{kg}/\text{m}^3$. Contra este inconveniente, es importante mencionar que el razgo sobresaliente de utilizar la técnica de compactado y posterior sinterizado, radica en la facilidad de maquinado del producto compactado en verde, con herramientas convencionales.

- *Reacción de Presión Isostática en caliente del Si_3N_4* : El polvo de nitruro de silicio con el añadido de pequeñas porciones de óxido de magnesio (MgO) (alrededor del 2% en peso), sometido a presión isostática en caliente, conduce a un material final de mejores características mecánicas que aquél simplemente sinterizado. El (MgO) actúa como fluidificante y ayuda en la densificación, pero el mecanismo de nitruración que se desarrolla no se lo conoce exactamente.

El prensado en caliente se realiza a temperaturas del orden de los 1700°C , y el producto final requiere un maquinado con herramienta de punta de diamante para alcanzar las dimensiones requeridas, convirtiéndolo en un proceso muy costoso y menos ventajoso que el sinterizado simple.

El óxido de magnesio que se le ha agregado, tiene un mal comportamiento a elevadas temperaturas, puesto que el silicato de magnesio segrega granos de borde que tienen bajo punto de fusión, provocando un fuerte efecto de fluencia lenta a altas temperaturas. Esto exige controlar cuidadosamente el uso de este componente como fluidificante.

Este proceso de *presión isostática en caliente*, produce un material final con granos alargados, dando lugar a una morfología distinta a la que se obtiene por un proceso de sinterización. Esta característica puede ser la razón que haga que la energía de fractura de este material sea muy alta, comparable a los cerámicos compuestos con fibras de segunda fase.

Por último, conviene atender a la división que se presenta en los nuevos cerámicos, según sea la técnica de cocción (ver *fig.(6)*).

Productos obtenidos por SINTERIZACION	con fase VITREA	- Productos no refractarios - Productos refractarios - Ligantes hidráulicos		
	sin fase VITREA	- Oxidos cerámicos puros - Refrac. de carbono y grafito - Boruros, Nitruros, Siliciuros Sulfuros, Carburos	2000°C 2600°C	Materiales Avanzados
Productos obtenidos sin SINTERIZACION	- Vidrios - Esmaltes - Refractarios - Fibras cerámicas			

fig.(6) : || Clasificación de los cerámicos según sean sinterizados o no ¹¹ .

X . INTRODUCCION A LAS PROPIEDADES MECANICAS DE LOS MATERIALES FRAGILES ^{6,10} .

Resulta útil realizar una breve presentación de las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos, con el objeto de comprender sus potencialidades y limitaciones. Desde el punto de vista de su composición, la característica fundamental está marcada por su estructura atómica, de relativa complejidad. El ordenamiento atómico y los tipos de ligaduras atómicas que suelen presentar (principalmente iónica y covalente), hacen que los deslizamientos y dislocaciones entre planos atómicos, sean muy dificultoso. Por esta cualidad constitutiva, se deduce que es muy difícil que se presente flujo plástico a temperatura ambiente, pero no se puede asegurar lo mismo cuando se somete el material a altas temperaturas. Esta, entre otras características, hace que el material cerámico sea muy frágil. La resistencia de los cerámicos puede relacionarse con una magnitud denominada *medida de la imperfección* c_i^0 a través de la teoría de Griffith ^{6,10} (ver más detalles en cap. IV), que da la tensión de propagación de una fractura para un estado plano de tensión. Esto es (ver cap IV ec.(18)):

$$S_f = \frac{1}{y} \sqrt{\frac{c_i^0}{c_i^0}} = \frac{1}{y} \frac{K_{IC}}{\sqrt{2c_i^0}} \quad \text{ec.(1)}$$

donde C es el módulo de Young, que varía con el cambio de porosidad, la temperatura, y la acción de fenómenos viscosos; $\bar{\gamma}^0$ es la energía superficial del material, que para materiales frágiles vale $G_f \approx 2\bar{\gamma}^0$, donde G_f es la energía de fractura por unidad de área fracturada (propiedad del material); y una constante adimensional que depende de las imperfecciones geométricas (para la teoría de Griffit, se puede hacer $y = 2\frac{a}{b}$, tal que a representa la longitud promedio de las microfisuras existente en la masa del sólido y b su abertura promedio; c_i^0 puede hacerse igual a la separación entre planos atómicos; y K_{IC} es la tenacidad a la fractura. Si en la ec.(1) no se tienen en cuenta los defectos geométricos, se obtiene la denominada resistencia teórica, que difiere mucho de la real; ej.: para el óxido de aluminio (Al_2O_3) se obtienen resistencias teóricas del orden de 38 GPa . y midiendo experimentalmente la resistencia en fibras monocristalinas de alta calidad de (Al_2O_3), sólo se alcanzan resistencias de 15 GPa . (40% de la teórica).

De la ec.(1), se deduce que para un material policristalino puro, cuya medida promedio de granos es de $r_d [\mu m]$ (suponiendo que la distancia interatómica c_i^0 es del orden de la medida de granos), existe la siguiente proporción entre la resistencia y la medida de grano:

$$S_f \propto r_d^{-1/2} \quad \text{ec.(2)}$$

Para el óxido de aluminio se tiene las siguientes resistencias: fibra policristalina $S_f = 1\text{ GPa}$. y sólido policristalino con $r_d < 4\mu m$, $S_f = 0.55\text{ GPa}$.

El conocimiento de la resistencia de un cerámico, recae en el conocimiento de la separación entre planos atómicos c_i^0 . Distintos problemas, del tipo de endurecimiento y/o ablandamiento, se presentan cuando se desea conocer la resistencia de un sólido, ya que la distancia entre planos atómicos varía con la temperatura, la deformación que sufre el sólido en cada instante etc.

Segun los distintos argumentos que se han considerado hasta este momento, para el diseño de un determinado cerámico, se debe tener especial atención en lo siguientes puntos:

- Granos de pequeñas dimensiones ($r_d < 1\mu m$).
- Baja cantidad de vidrio.
- Alto grado de uniformidad en la composición y el tamaño.
- Alta tenacidad a la fractura.

Desde el punto de vista práctico estos requerimientos se pueden satisfacer por dos caminos alternativos, mejorando el material a partir de la pureza de composición y tamaño de los granos a utilizar (Tabla III), o mejorando el material a partir de la utilización de componentes que sean intrínsecamente tenaces. Ambas áreas están siendo exploradas satisfactoriamente.

Tabla III: Características de dos alúminas al 99.9% de pureza, fabricadas por sinterizado.

Característica	Alumina-1	Alumina-2
Medida promedio de granos	$3\mu m$	$< 2\mu m$
Medida máxima de granos	$6\mu m$	$3\mu m$
Densidad	$3.95 Mg/m^3$	$3.97 Mg/m^3$
Resistencia a tracc-flexion a $25^{\circ}C$	$400 MPa.$	$550 MPa.$

La alta tenacidad es una de las cualidades más buscadas, y para alcanzarla se trabaja en incrementar la energía de fractura del material (G_f). Las cerámicas compuestas entran dentro del grupo de materiales tenaces, exhibiendo una alta energía de fractura, gracias a los efectos beneficiosos que le añaden las *fibras o partículas de refuerzo*.

Otra condición que se le impone a los cerámicos, es una alta resistencia a cambios bruscos de temperatura o *choque térmico*. Para ello, es importante minimizar la magnitud del coeficiente de dilatación térmica (α_{θ}). Así, se tiene el carburo de silicio (SiC) y el nitruro de silicio (Si_3N_4), cuyos coeficientes de dilatación térmica son: $\alpha_{\theta} = 4MK^{-1}$ y $\alpha_{\theta} = 3MK^{-1}$, respectivamente. Debido a estos bajos valores de dilatación térmica, tanto el (SiC) como el (Si_3N_4) se sitúan entre los mejores materiales cerámicos, de matriz pura, para resistir el choque térmico. La prueba de choque térmico a la que son sometidos los materiales, consiste en un sobrecalentamiento y posterior enfriado violento en agua. Frente a esta prueba, los dos materiales han dado resultados satisfactorios para saltos térmicos comprendidos entre $600^{\circ}C$ y $1000^{\circ}C$; en tanto la mayoría de los cerámicos de matriz de óxido puro, fallan entre los $100^{\circ}C$ y $200^{\circ}C$ de salto térmico, como consecuencia de su elevado coeficiente de dilatación térmica.

En el caso de sustituir una pieza metálica por una cerámica, se debe considerar su limitada resistencia al choque térmico. Sin embargo hay otras cualidades que hacen atractivo la utilización de estos nuevos materiales, como ser: el alto punto de fusión, su dureza, la rigidez y su baja densidad.

La solución de un gran número de problemas que se producen en la fabricación y diseño de los cerámicos, constituyen un desafío a la investigación y desarrollo en muchos países. Se han realizado predicciones muy ambiciosas para los próximos diez años, relacionadas con la penetración de los cerámicos en el mercado; particularmente el Japón ha anunciado recientemente un programa de ocho años de duración para el desarrollo de componentes cerámicos para motores a turbina.

XI . DESCRIPCION Y PROPIEDADES DE ALGUNOS CERAMICOS AVANZADOS ^{6,10,54} .

XI.1 . Alúmina (óxido de aluminio Al_2O_3)

Como se ha mencionado, hasta los años 1930, tanto los vidrios como las porcelanas fueron los materiales cerámicos más utilizados por la ingeniería estructural. Estos materiales resultaron adecuados para trabajar frente a cargas y temperaturas moderadas. Pero los motores térmicos comenzaron a exigir mayor resistencia en los aisladores de las bujías, abriéndose por este camino, la investigación sobre las alúminas.

La alúmina, u óxido de aluminio (Al_2O_3) sinterizado, es actualmente el material cerámico más comercializado. Tiene un amplio rango de temperaturas de trabajo, manteniendo su alta resistencia y cualidad anti-desgaste. Su punto de fusión se encuentra cercano a los $2050^\circ C$. Es un material muy duro, tiene características de un buen aislador eléctrico y es adaptable a muchas otras funciones.

A muy altas temperaturas, la alúmina es muy vulnerable, como consecuencia de su baja capacidad de resistir el choque térmico. Actualmente continúan las investigaciones para producir alúminas de muy alta resistencia, para ser utilizadas a bajas temperaturas.

La materia prima para la fabricación de la alúmina se encuentra en forma abundante en la naturaleza, bajo de distintas formas de compuestos químicos. La mayoría de estas formas, se presentan en compuestos que requieren un tratamiento químico de purificación, hasta alcanzar el óxido de aluminio (Al_2O_3); sin embargo, aunque en pequeñas cantidades, se encuentra en la naturaleza (Al_2O_3) puro.

XI.2 .Nitruro de Silicio (Si_3N_4)

Durante los años 1960 y 1970, se han realizado grandes esfuerzos para el desarrollo de cerámicas, destinadas a ser usadas en motores diesel y turbinas de gas, donde la temperatura de trabajo oscila entre $1000^\circ C$ y $1400^\circ C$. De estos estudios surgieron el nitruro de silicio y el carburo de silicio, ambos compuestos sin oxígeno. Entre las características logradas, se encontraba el bajo coeficiente de dilatación térmica y de aquí su buen comportamiento ante choques térmicos, y un altísimo punto de fusión. Debido a que se tratan de compuestos de bajo número atómico, tienen también una gran dureza, baja densidad y alto módulo de Young.

El *nitruro de silicio* presenta el inconveniente que no se puede sinterizar sin la ayuda de materiales aditivos de segunda fase, como: ($MgO - SiO_2$), ($Y_2O_3 - SiO_2$), ($Y_2O_3 - SiO_2$), etc. Estos aditivos, como se ha mencionado anteriormente, van en detrimento de la resistencia en altas temperaturas, incrementan la deformación viscosa y disminuyen la resistencia a la oxidación. También provocan la nucleización de granos que luego causan desprendimientos bajo cargas sostenidas.

Actualmente se utilizan dos métodos para la fabricación del nitruro de silicio: en *el primero*, el polvo de silicio se moldea en una primera fase mediante moldes deslizantes o por presión isostática, y luego se agrega el nitruro. A este punto se tiene el compactado en verde parcialmente nitrurado. La etapa de cocción puede ahora realizarse mediante un proceso de sinterizado simple a $1700^\circ C$. En *el segundo* método, los polvos de nitruro de silicio se

compactan isostáticamente a temperaturas superiores al punto de fusión del silicio ($\approx 1410^{\circ}\text{C}$). De aquí surge un material más denso y fuerte que el que resulta del primer método; pero nuevamente conviene recordar que el maquinado final de la pieza es muy costoso de realizar en el producto terminado. En oposición a esto, se tiene que el compactado en verde, parcialmente nitrurado, puede maquinarse muy fácilmente y luego sinterizarse, con la garantía que la pieza sólo cambie de volumen en un 0.1%.

La densidad de este material es de $3190\text{kg}/\text{m}^3$, la resistencia a tracción por flexión alcanza 1 GPa , el módulo de Young es de $3 \times 10^6\text{ kg}/\text{cm}^2$ y el coeficiente de expansión térmica 3×10^{-6} .

El nitruro de silicio se utiliza para el conformado de metales, por su dureza y durabilidad superior al acero, en piezas de turbinas de avión, en cabeza de pistones, cilindros y válvulas para motores diesel, en herramientas varias, etc.

Mientras se seguía en el desarrollo del nitruro de silicio, se inició el estudio de un nuevo compuesto: el SIALON. Este material se forma durante un sinterizado a 1700°C , por un equilibrio parcial de nitruro de silicio (Si_3N_4), óxido de aluminio (Al_2O_3) y menores cantidades de otros óxidos, y es considerado como parte del grupo del nitruro de silicio.

Entre sus características ventajosas está la mayor flexibilidad respecto del nitruro de silicio; y entre sus desventajas es la limitación para trabajar a altas temperaturas.

XI.3 .Carburo de Silicio (SiC)

Como rasgo importante de este material se destaca su dureza, la resistencia al desgaste y a la corrosión, incluso a altas temperaturas. El sinterizado del mismo se pudo realizar, quince años atrás, con temperaturas cercanas a los 2000°C , con el aditivo de pequeñas cantidades de boro y carbono o de aluminio y carbono, pero requería mayores cuidados que el nitruro de silicio.

Entre sus ventajas se encuentra su alta resistencia por encima de los 1600°C , pero su mayor desventaja es su baja tenacidad de fractura: $2 < K_{IC} < 3\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, como consecuencia de su microestructura de monofase. Este inconveniente impide aprovechar totalmente su alta resistencia.

Desde los años '70 se ha dado la alternativa de fabricación del carburo de silicio en dos fases, con el fin de aumentar la tenacidad a fractura, pero como consecuencia de ello, resulta un material poroso con menor resistencia que el SiC monofásico. Este material mantiene el punto de fusión del material monofásico (por que no cambia el punto de fusión del silicio) y permite realizar una operación de sinterizado más simple.

Potencialmente, ambas formas del carburo de silicio pueden utilizarse en piezas sometidas a altas temperaturas, como en turbinas a gas. También tiene propiedades de superconductor y cuando se le agrega (previo al sinterizado) óxido de berilio (BeO), se transforma en un superaislador⁵⁴.

XI.4 .Zirconia (dióxido de zirconio ZrO_2)

El dióxido de zirconio es un material con ligaduras interatómicas del tipo iónica. Se presenta en tres formas cristalinas: cúbica, tetragonal y monoclinica. El óxido de zirconio puro, pasa de un estado tetragonal a uno monoclinico a $1100^{\circ}C$, con una expansión volumétrica del 5% , y de uno cúbico a tetragonal a los $2300^{\circ}C$, también con fuertes expansiones de volumen. Estas expansiones, permiten que el cerámico resultante tenga una buena tenacidad. También puede haber una transformación de una estructura tetragonal a monoclinica en presencia de un campo de tensiones que provoque la iniciación de una fractura; particularmente en este instante crece considerablemente la energía requerida para propagar la fractura, y por lo tanto se estabiliza y detiene el proceso de fisuración.



El agregado de (Y_2O) o (CaO) en la estructura cristalina de la zirconia, hace que el material mantenga su estructura cúbica, en forma estable, a muy altas temperaturas. A este material se lo denomina *zirconia estabilizada* y es conocida por la notación *PSZ* .

La zirconia puede utilizarse como material de fase única, o como agregado de segunda fase para aumentar la tenacidad en óxidos cerámicos (ej.: alúmina como primera fase y zirconia como segunda fase).

La resistencia a tracción por flexión en una zirconia con estructura tetragonal, puede alcanzar valores de 2 GPa . , con tenacidades comprendidas entre $6 < K_{IC} < 10\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Este valor de tenacidad se puede aumentar más, pero en desmedro de su resistencia máxima.

XI.5 .Nitruro de Boro (BN)

El nitruro de boro tiene dos tipos de estructuras cristalinas, una hexagonal y otra cúbica, ambas cerradas y amorfas que recuerdan la del carbón; por ello recibe el nombre de carbón blanco.

La *estructura hexagonal* se asemeja al grafito, y forma una red cuyos planos están vinculados por fuerzas de ligaduras débiles, del tipo de van der Waals. Pero se distingue del grafito por que presenta color blanco y tiene propiedades aisladoras y gran resistencia a la corrosión. Su densidad oscila alrededor de los 2300 kg/m^3 . Los principales usos de este material se encuentran en aplicaciones a muy altas temperaturas ($2200^{\circ}C$) , en la industria de aisladores, semiconductores y como lubricante. Este material se conforma mediante una moderada presión en caliente, y debido a que el producto sinterizado no es muy duro, se puede realizar fácilmente el proceso de maquinado final, con el fin de alcanzar las dimensiones requerida.

El nitruro de boro con *estructura cúbica* es similar al diamante, muy duro, con buenas características de conductor térmico, y se utiliza para la fabricación de herramientas de corte. Su densidad oscila alrededor de los 3500 kg/m^3 . En contraste con el caso anterior (BN de

estructura hexagonal), este material se conforma mediante altísima presión isostática en caliente aplicada sobre polvos muy finamente molidos. Debido a que el material resultante es muy duro, no se puede pensar en un maquinado posterior, por lo tanto el proceso de fabricación debe ser realizado cuidadosamente con el fin de cumplir con la geometría requerida.

Ambos tipos de nitruro de boro (BN) tienen un muy alto punto de fusión, que oscila entre $2700^{\circ}C$ y $3300^{\circ}C$ según sea la presión aplicada y presentan un coeficiente de expansión térmica negativa del orden de $-2 \times 10^{-6}[\frac{1}{^{\circ}C}]$.

XI.6 .Carburo de titanio (TiC) y Carburo de wolframio o tungsteno (WC).

Además del carburo de silicio (SiC), tratado en el sub-apartado (XI.3), hay otros como el carburo de titanio (TiC), carburo de wolframio (WC), carburo de tántalo (TaC), carburo de zirconio (ZrC), etc., cuyas características son bastante similares entre sí, destacando su extrema dureza y resistencia al desgaste. De ellos, el carburo de titanio (TiC) y el carburo de wolframio (WC) son los más utilizados por la industria. Ambos compuestos, con el agregado de polvos metálicos, se utilizan para la fabricación de los denominados *cermets* o aleaciones super duras de cerámico-metal.

En la segunda mitad de la década de los años '50, el cermet de carburo de titanio (TiC) se comenzó a utilizar para la fabricación de herramientas de acabado para el acero. Antes de esto, se solía utilizar la alúmina, cuya sustitución se debió a su fragilidad.

Normalmente se combinan los polvos para fabricar el carburo de silicio (TiC) con polvos de níquel (N) o molibdeno (Mo), y luego se conforma por presión y posterior sinterizado, o por ambos métodos a la vez. El material resultante, es muy duro y tiene una altísima resistencia al desgaste.

Las aleaciones super duras, cuyo principal componente es el carburo de wolframio (WC), fueron desarrolladas por los japoneses en 1928, utilizadas durante la segunda guerra mundial como herramientas de corte y fabricación de moldes. Esta tecnología se difundió rápidamente y se intensificó su uso en la fabricación de herramientas. En relación a su composición, hay de dos tipos: el sistema $WC - Co$ y el sistema $WC - TaC - TiC - Co$, siendo el WC el principal componente de ambos compuestos. Como en el caso de los cermets de carburo de titanio, se conforma por presión y posterior sinterizado, o por ambos métodos a la vez.

Comparando con las herramientas de metal, se encuentran que los cermets tienen características muy superiores, como: muy duras a altas temperaturas, excelente resistencia al desgaste, alta resistencia a la compresión, y excelente resistencia al impacto (ver ref. ⁵⁴).

XI.7 .Cerámicas compuestas

Las *cerámicas compuestas* se pueden fabricar con diferentes tipos de refuerzos, que naturalmente inducen distintos grados de complejidad en su fabricación, dando lugar a

materiales con propiedades muy diversas. Este tipo de material se comenzó a utilizar en la década de los '70, en el refuerzo de vidrios con fibras de carbono, y actualmente tiene un amplio campo de aplicación. Recientemente se han producido fibras de carburo de silicio (SiC), que mejoran las propiedades de resistencia a la oxidación.

Hay tres tipos de *cerámicos compuestos*: 1.- cerámicas reforzadas con partículas, 2.- cerámicas reforzadas con fibras cortas, y 3.- cerámicas reforzadas con fibras largas.

- Cerámica reforzada con partículas: Es un material compuesto de dos fases, la primera constituida por el principal componente que da lugar a la matriz del material compuesto, y la segunda formada por partículas de otro material que sirven como refuerzo del material de primera fase. La tecnología de fabricación de los materiales compuestos, es igual a la que se utiliza para los cerámicos de matriz pura, es decir: compactación de polvos de primera y segunda fase y posterior sinterizado, o compactación en caliente de ambos tipos de polvos.

En la cerámica reforzada con partículas, las proporciones del material de primera fase y segunda fase influye decisivamente sobre las propiedades finales del material.

Como material de segunda fase (de refuerzo), se utiliza a menudo el nitruro de boro (BN), cuyas propiedades mejoran la resistencia al choque térmico del material de primera fase. Particularmente ha sido utilizado para reforzar la fase de nitruro de silicio (Si_3N_4); observando que mientras el cerámico de matriz pura (Si_3N_4) sólo podía soportar saltos térmicos de $600^\circ C$, el material compuesto ($Si_3N_4 - BN$) alcanzaba a soportar saltos de $900^\circ C$. Además, mejora las propiedades dieléctricas del material de primera fase; pero la resistencia a tracción por flexión a temperatura ambiente, del cerámico compuesto, es más baja que el de matriz pura, situación que se revierte por encima de los $1000^\circ C$.

Debido a que las partículas de BN son aplanadas, durante el conformado del material se genera una marcada anisotropía, que luego se refleja, incluso, en la difusividad térmica.

- Cerámica reforzada con fibras cortas: Estas cerámicas incorporan pequeñas fibras en la matriz, de $1\ \mu m$ de diámetro, que actúan como fase de refuerzo.

La presencia de las fibras impide realizar un proceso de sinterizado simple, siendo necesario recurrir al compactado isostático en caliente. No obstante previo al proceso de fabricación se realiza una buena dispersión de las fibras en la matriz de polvos, el material resultante mantiene un fuerte anisotropía en sus propiedades, debido a que las fibras cortas tienden a orientarse perpendicularmente a la dirección de presión-temperatura (de aquí la importancia de aplicar una presión isostática).

Recientemente (1985), se ha estudiado el comportamiento de los compuestos ($Al_2O_3 - SiC$) y (*mullita* - SiC). En ambos casos, las fibras cortas de (SiC) se distribuyeron en el material de primera fase mediante un proceso de ultrasonido y luego se aplicó presión y temperatura. Los resultados revelaron para el $Al_2O_3 + 20\%$ de fibras de SiC , una resistencia a tracción por flexión de ($9\ MPa.m^{1/2}$) (ver otros compuestos en tabla IV).

• Cerámica reforzada con fibras largas: En estos casos tampoco se puede utilizar el proceso de compactado en frío y posterior sinterizado, y como en el caso anterior se debe utilizar el compactado isostático en caliente.

Los refuerzos de fibras largas pueden ser de grafito, alúmina, mullita, carburo de silicio mono filamento o hilado o tejido. Estos refuerzos pueden disponerse en capas paralelas en una única dirección (0°), en direcciones ortogonales ($0^\circ - 90^\circ$), o en cualquier orientación.

El comportamiento mecánico bajo carga, de un compuesto genérico de este tipo, tiene tres zonas (ver fig.(7)): I) cuando aún no hay fractura y el material se comporta como un sólido monolítico, II) cuando la matriz del material se ha fisurado y se extiende a todo el sólido, y III) cuando está totalmente fisurado y sólo trabajan las fibras de refuerzo.

Estos compuestos de fibras largas tienen gran degradación en la matriz, pero su seguridad ante roturas colapsibles viene garantizada por las fibras de refuerzo; razón que permite aprovechar, sin riesgos, la máxima resistencia del material de primera fase.

Tabla IV: Propiedades mecánicas de algunas cerámicas compuestas.

Matriz (1ra. fase)	Añadido (2da. fase)	Resist. a tracc-flexión [MPa.]	Tenacidad a fractura K_{IC} [MPa.m ^{1/2}]
Al_2O_3	SiC fib. cortas	1000	≈ 8
Al_2O_3	ZrO_2 partículas	650	≈ 7
Al_2O_3	ZrO_2 part. + SiC fib. cort.	1000	≈ 3.5
Si_3N_4	SiC fib. cortas	600 – 800	≈ 6

XII . CONCLUSIONES

Durante esta presentación se ha tratado de situar la atención del lector en el entendimiento y el significado de los *nuevos materiales cerámicos*, características sobresalientes, formas de fabricación, utilización actual, potencial utilización futura, etc.

De esta *revisión general* se descubre un nuevo ámbito de estudio, debido a que es muy poco lo que se ha desarrollado sobre estos materiales hasta la actualidad, y en cambio es mucho lo que queda por hacer en este campo. Se deduce también de estas pocas páginas, que la mayor tendencia actual está en crear nuevos materiales y solucionar sus problemas de fabricación, pero aún parece que no se llegó a tratar profundamente el problema del diseño y comportamiento en servicio de estos materiales. Son innumerables problemas los que encierra el futuro de estos nuevos materiales, pero son muy pocos los que hasta el momento han sido atacados; por lo tanto cabe ahora formularse la siguiente pregunta ¿ para el futuro de estos materiales, es necesario circunscribirse estrictamente a los límites de cada problema que surge durante el desarrollo de la investigación?, o ¿ es posible presentar la alternativa de

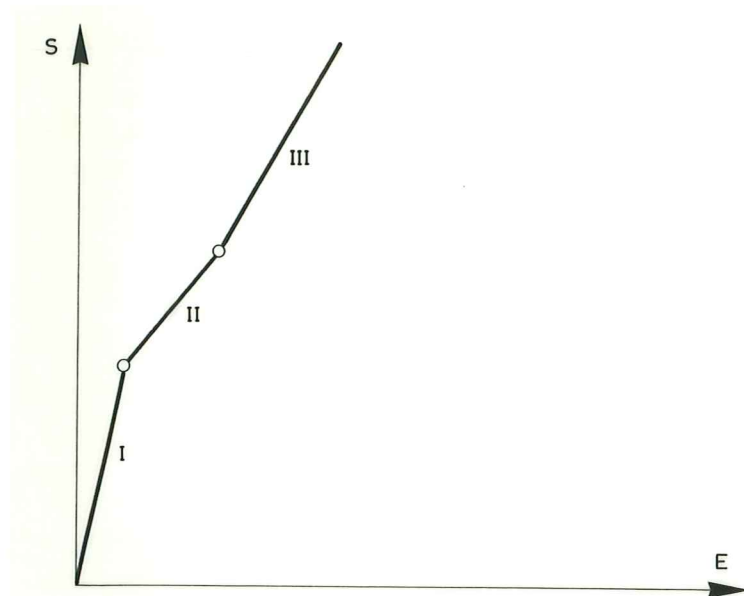


fig.(7) : Comportamiento constitutivo esquemático de un material compuesto por fibras largas.

un enfoque general de toda la problemática que ahoga el desarrollo de estos nuevos materiales, para luego poderse plantear la resolución de cada una de estas partes del problema general?. Quizá sea muy ambicioso el requerimiento global que se plantea, sin embargo creo que es posible presentar una síntesis, al menos desde un punto de vista mecánico (dejando de lado consideraciones mineralógicas y de composición química), que tenga en cuenta el tratamiento de fenómenos muy vinculados entre sí como los problemas de fabricación (conformado y/o cocido) y posterior utilización (comportamiento inelástico en general con problemas de grandes deformaciones elasto-plásticas, degradación de rigidez, fractura, fenómenos viscosos de relajación y deformación). Para responder parte de la pregunta, se presentará una segunda parte de este trabajo donde se propondrá, en forma teórica en principio, la consideración conjunta de estos fenómenos.

CAPITULO II

MATERIAS PRIMAS PARA LA FABRICACION DE CERAMICOS

I . MATERIAS PRIMAS PLASTICAS ARCILLOSAS ¹

En los primeros tiempos de la industria cerámica, la única materia prima utilizada en la alfarería fueron las arcillas plásticas naturales. Actualmente, con el advenimiento de los nuevos cerámicos, se utilizan muchas otras materias primas, pero las arcillas aún son muy empleadas.

Tradicionalmente se le dio el nombre de *arcilla* a todo depósito natural cuyo material poseía ciertas propiedades plásticas. Esta pseudo definición, que pretendía unificar el concepto y la propiedad principal de este material natural, estaba muy lejos de ser acertada; puesto que más tarde se pudo ver que no habían en el mundo dos arcillas exactamente iguales tanto en composición química, como en sus propiedades mecánicas. Esta heterogeneidad se debe a que la arcilla es una roca sedimentaria formada por componentes que provienen de la descomposición de otras rocas, que por efecto de la meteorización se han desgastado y depositado en forma compacta, formando estratos o no.

Los componentes básicos que dan origen a las arcillas son los denominados *aluminio silicatos complejos*, que durante su envejecimiento se hidrolizan formando sales solubles, y el resto de los componentes son *aluminio silicatos hidratados* y *silice libre*. Los silicatos de aluminio hidratados forman la esencia de la *sustancia arcillosa* y da a la arcilla sus características más notables.

Los minerales de arcilla más utilizados en cerámica, se encuentran en el grupo de la *caolinita* (que incluye: caolinita, dickita, nacrita, anauxita, halloysita y livesita), de la *montmorillonita* (que incluye: montmorillonita, beidellita, saponita y stevensita), de la *illita* (o hidromica) y de otros minerales arcillosos raros.

Las arcillas también tienen un cierto número de minerales que no son plásticos, como: el cuarzo, feldespatos y mica (en realidad son restos inalterados de la roca madre).

Las hidromicas (*illita*), en ciertas condiciones de temperatura y envejecimiento han progresado más allá de la etapa de arcillas, para convertirse en hidratos de aluminio libre: la *gibbsita* y *diaspora*.

Con vistas al empleo en la industria, las arcillas pueden clasificarse según el criterio de Norton, es decir:

A) *Arcillas blancas de calcinación* (utilizadas para la fabricación de objetos y utensilios blancos):

1.- Caolines: residuales y sedimentarios.

2.- Arcillas grasas.

B) *Arcillas refractarias* (punto de fusión $> 1600^{\circ}\text{C}$):

1.- Caolines sedimentarios

2.- Arcillas refractarias de pedernal.

3.- Arcillas con alto contenido de alúmina: Gibbsita y diasporo.

C) *Arcillas pesadas* baja plasticidad con fundentes:

1.- Arcillas y Pizarras para ladrillos de pavimento.

2.- Arcillas y Pizarras para fabricación de tubos.

3.- Arcillas y Pizarras para fabricación de tejas.

D) *Arcillas para gress* (plásticas con fundente):

E) *Arcillas para ladrillos* (plásticas con óxido de hierro)

1.- Arcilla de terracota.

2.- Arcillas para ladrillos de fachada.

F) *Arcillas fusibles* (con elevada cantidad de óxido de hierro).

A continuación se mencionan, brevemente, las arcillas más utilizadas en la fabricación del cerámico tradicional.

Caolín: Los caolines o tierras de porcelanas, son arcillas de calcinación blancas, de baja plasticidad y alta refractoriedad. Su cocción se realiza entre 1750°C y 1770°C . Al extraerlas de los yacimientos tienen un alto contenido de sílice, pero después del lavado se aproximan a la caolinita.

Menos de la mitad del caolín extraído se emplea en la industria cerámica, el resto se lo destina a a otras industrias. De todo el volumen destinado a la industria cerámica, una parte es para la alfarería de calcinación blanca y el resto para la fabricación de refractarios.

Arcillas grasas: Son arcillas refractarias, plásticas, sedimentarias de color oscuro en estado no calcinado, debido a las impurezas orgánicas, pero luego de la calcinación adquieren colores claros. Contienen gran cantidad de caolinita y algo de montmorillonita.

Esta materia prima se utiliza principalmente en la fabricación de cerámicas blancas como las lozas, porcelanas, etc., debido a que antes de su calcinación son muy moldeables.

Arcillas de Gres: Son refractarios o semirefractarios, pero contienen suficiente fundente para cocerse a temperaturas relativamente bajas ($\approx 1100^{\circ}\text{C}$). Son bastantes plásticas, tienen baja contracción de secado y se asemejan bastante a las arcillas grasas, sólo que el producto acabado no es claro.

Arcillas refractarias: Configuran un grupo muy grande y pueden clasificarse de muy diversas maneras. De acuerdo a sus *características físicas* se dividen en: arcillas refractarias plásticas, refractarias semipedernal y de pedernal. De acuerdo a su *fusibilidad* se dividen en: arcillas altamente refractarias, semirefractarias y de baja refractariedad.

Estas arcillas contienen como principales componentes mineralógicos a la *livesita* (del grupo de la colinita) y la *illita*. El principal componente no arcilloso es el cuarzo. La *livesita* confiere refractariedad, plasticidad y una resistencia en crudo superior a la caolinita.

Las arcillas refractarias se utilizan para la fabricación de refractarios en general (ladrillos, revestimientos, etc.) y para materiales sanitarios.

Arcillas ricas en alúminas: Los minerales de alúmina hidratada, diásporo y gibbsita, aparecen a menudo junto a la caolinita. Estos minerales, están compuestos de un 60% de óxido de aluminio (alúmina). La combinación que contiene gibbsita, se denomina bauxita, y es la que más se acerca a la alúmina pura.

Bentonita: Es una arcilla derivada de cenizas volcánicas y su componente mineral más importante es la montmorillonita. Este mineral hace que la arcilla absorba agua con facilidad y se hinche hasta cinco veces su volumen en seco. Su principal utilidad es de agregado plastificante.

Sería muy extenso, y estaría fuera del alcance de este trabajo, continuar con la presentación de otros minerales de arcilla plástica menos importantes; por cuya razón se recomienda consultar la ref. ¹

II . MATERIAS PRIMAS PLASTICAS NO ARCILLOSAS ¹

Existen otros minerales que, sin ser arcillas, tienen una estructura muy similar a los minerales de arcilla y además presentan un cierto grado de plasticidad. Entre ellos están los silicatos de magnesio hidratados (talco y estealita) y el silicato de aluminio (pirofilita). Estos minerales presentan una estructura laminar y pueden modelarse por presión en estado húmedo, siempre que estén finamente molidos.

Estos minerales se utilizan en la industria cerámica de la arcilla, con el fin de no rebajar la plasticidad de las mezclas básicas. A continuación se presenta el mineral más importante de este grupo:

Talco: Es un silicato de magnesio hidratado, que se encuentra junto a impurezas como alúminas, hierro, cal, álcalis y agua; y su dureza es la más baja en la escala de *Mohs* (dureza: 1). Los depósitos de talco son exigüos y por lo tanto menos abundantes que los de arcilla.

Actualmente se usa el talco para las siguientes aplicaciones: a) como componente más abundante (entre el 70% y 90%), para la obtención de pastas para aisladores eléctricos; b) como principal componente para la fabricación de aisladores eléctricos con alta resistencia a choques térmicos (bajo coeficiente de dilatación térmica), si su composición química es del tipo: $(2Al_2O_3 - 5SiO_2)$; c) en pocas cantidades, junto a fundentes como el óxido de magnesio (MgO), rebaja el envejecimiento a altas temperaturas, reduce la porosidad y aumenta la resistencia de los materiales semivítreos; d) también en bajas cantidades, se obtienen pastas con elevado calor específico y baja expansión a la humedad.

III . MATERIAS PRIMAS NO ARCILLOSAS ¹

Existen distintos tipos de minerales no-plásticos, que se utilizan en la industria cerámica. A continuación se hará una breve presentación de los más importantes.

Sílice: Después del oxígeno, el silicio es el elemento más abundante en la corteza terrestre. Aparece en forma de óxido o bien libre o combinado con óxidos metálicos formando silicatos. La sílice libre es abundante y naturalmente se encuentra en forma muy pura. La cristalización de este elemento se realiza en distintas formas según sea la temperatura. Una forma estable es el cuarzo α .

Los cristales de cuarzo se presentan en rocas primarias como granitos, gneiss y a veces como filones individuales. También se los encuentra en las arenas libres o rocas sedimentarias como las areniscas. Tienen un alto contenido de cuarzo la cristobalita, tierras de diatoméas, el pedernal, etc.

La sílice finamente molida conforma el principal componente en la fabricación de la mayor parte de los cerámicos tradicionales (entre un 20% y un 50%), como: las lozas, porcelanas y materiales sanitarios.

Feldespatos: Es el fundente más utilizado en las pastas y vidriado cerámico. Es un silicato de aluminio alcalino, proveniente de rocas ígneas, donde es frecuente encontrarlo combinado con cuarzo o mica.

Los feldespatos naturales están usualmente mezclados con silicatos de aluminio, de sodio, potasio, calcio, litio y bario.

En los años '60 se ha encontrado que el pomez reemplaza al feldespato en la fabricación de pastas vidriadas.

Grupo de la sillimanita ($Al_2O_3 - SiO_2$): Existen tres minerales que contienen alúmina y sílice y tienen idéntica composición química; estos son: sillimanita, cianita y andalusita.

Los minerales de sillimanita se utilizan en refractarios y porcelanas técnicas, y actualmente se están utilizando para formar nuevas pastas cerámicas con alta resistencia mecánica.

Topacio: Esta materia prima formadora de mullita a 1090°C , tiene una composición de un 70% de Al_2O_3 (alúmina) y un 30% de SiO_2 .

En la fabricación de refractarios, cuando se necesitan mayores contenidos de alúmina que los que ofrece la cianita, se utiliza el topacio debido a su riqueza en alúmina.

Otros medios de obtención de alúmina: Se ha visto que el óxido de aluminio (Al_2O_3), bien libre o combinado con otros óxidos, es un constituyente importante en la mayor parte de las materias primas para la fabricación de cerámicos. La alúmina es por si misma muy refractaria y el producto sinterizado tiene una resistencia eléctrica sólo inferior al óxido de berilio sinterizado.

La alúmina existe en forma cristalina como coridón y esmeríl, cuyos usos están destinados a abrasivos. Se presenta también hidratada en forma de bauxita diásporo y gibbsita.

La alúmina propiamente dicha tiene dos formas: α y γ . La alúmina α o coridón es estrictamente la forma de altas temperaturas, pero no se transforma al enfriar en el tipo γ o alúmina de baja temperatura. La alúmina γ se produce a baja temperatura, por deshidratación controlada de hidratos. Por calentamiento violento, a 1200°C se convierte irreversiblemente en alúmina α .

De los minerales hidratados el más común es la bauxita. Se prepara por calcinación o fusión y luego se muele groseramente para refractarios, o finamente para usos en nuevos cerámicos.

Muchas materias primas aluminosas se tratan químicamente para extraer alúmina pura (ej.: mediante proceso Bayer, que consiste en un tratamiento principal de disolución de la alúmina en soda cáustica acuosa, concentrada en autoclave a presiones de 4 – 6 atm., seguida de una precipitación cuando la solución se diluye).

La alúmina pura se utiliza para fabricar nuevos materiales cerámicos, sinterizados, con alta resistencia, refractarios finos, vidriados, productos eléctricos, etc..

Las principales propiedades de la alúmina se presentan en forma sintética en la tabla I.

Tabla I: Principales características de las alúminas.

	Alúmina α	Alúmina γ
Densidad relativa	4	3.5
Forma cristalina	trigonal	hexagonal
Punto de fusión	2050°C	2050°C (3722°F)
Solubilidad a 29°C	0.000098	0.000098

Oxidos de calcio y magnesio: Existen ciertos minerales, muy extendidos por la corteza terrestre, que constan principalmente de carbonatos de calcio y/o magnesio. Tanto los

carbonatos, separados o mixtos, como los óxidos derivados de ellos, son muy utilizados en la industria cerámica.

El carbonato de calcio ($CaCO_3$), se presenta puro en el mineral calcita, en rocas calizas y otras rocas. La mayor parte de estos carbonatos se utilizan en pastas cerámicas y vidrados finos. La dolomita, donde los carbonatos de calcio y magnesio se presentan juntos y en idénticas cantidades moleculares ($CaCO_3 - MgCO_3$), se encuentran en depósitos naturales primarios.

La magnesita ($MgCO_3$) o carbonato de magnesio, se presenta bajo dos formas según sea su estructura cristalina. Su forma tradicional es compacta y procede de la descomposición de silicatos de magnesio, por acción de agua carbonatada.

El uso de la cal como la magnesia está destinado a fundentes para la fabricación de pastas de vidriado. La cal y la dolomita se utilizan para la fabricación de lozas y sanitarios, para pisos y paredes. La magnesita y dolomita se emplean en la elaboración de materiales refractarios que a su vez soportan altas cargas y son resistentes al agua.

Wallastonita: Este mineral de silicato calcico fibroso, no está todavía muy explotado. Su uso actual es como fundente para bajar la temperatura de maduración de las pastas cerámicas. También se lo utiliza en la fabricación de baldosas vidriadas para piso y pared, y en piezas que exigen alta resistencia al choque térmico.

Compuesto de estroncio (celestita): Este mineral está compuesto esencialmente de sulfato de estroncio ($SrSO_4$), con algo de impurezas de calcio. La mayor parte de este mineral se convierte en carbonato de estroncio.

El óxido de estroncio se utiliza en vidriado y en pastas especiales combinado con el titanio.

Compuestos de borax: El borax y otros boratos, se utilizan como fundentes en la industria del vidrio. El óxido bórico no se encuentra libre y se presenta como ácido bórico, bórax o tincal, kermita, etc.

Además de su utilización como fundente, sirve para bajar el coeficiente de dilatación térmica de aquellos cerámicos poco resistente a los choques térmicos. También confiere a la pasta básica un aumento en la resistencia a tracción y el módulo de young.

Compuestos de Zirconio: El zircón ($ZrSiO_4$) (compuesto de zirconio), se encuentra muy repartido entre las rocas ígneas, concentrándose gracias a los agentes de meteorización que provocan la desintegración de estas rocas.

El zircón se emplea en refractarios, porcelanas eléctricas, bujías de encendido y en vidriados para opacar superficies.

El óxido de zirconio o zirconia (ZrO_2), existe en los minerales de baddeleyita y zirkita. Se lo destina a la fabricación de refractarios finos, y en nuevas cerámicas estructurales.

Carburo de silicio: El carburo de silicio (SiC) es un material sintético producido en hornos de resistencia eléctrica, a partir de arena pura, coque de petróleo, serrín y sal. Cuando se calienta a $2500^{\circ}C$, la sílice se reduce y el silicio libre se combina con el coque, el serrín se quema y mantiene porosa la masa del material por escape de gases, y la sal ayuda a eliminar las impurezas. Así resulta un material que soporta una temperatura de trabajo de $1540^{\circ}C$ con una densidad relativa de 3.2 y una baja resistencia eléctrica.

El carburo de silicio es un material muy resistente al choque térmico y actualmente forma parte del grupo de los nuevos cerámicos.

Junto a todos los compuestos mencionados, existen muchísimos otros, no menos importantes, que también se usan en la fabricación de cerámicas; pero debido a que en este apartado sólo tiene por objeto hacer una breve presentación del tema, es conveniente consultar las Refs. ^{1,9,11}, para mayor información.

TECNOLOGIA DEL CONFORMADO DE LOS PULVIMATERIALES

I . INTRODUCCION ¹⁵

Existen muchas técnicas para la fabricación de pulvimateriales en general ^{2,28,29}, pero una de las más importantes para los nuevos materiales estructurales, es la *tecnología de conformado de polvos*. Su aplicación está destinada a la fabricación de materiales metálicos y/o cerámicos, y comprende una gran variedad de métodos que se aplican sobre una materia prima pulverulenta. De todos estos métodos de fabricación de nuevas cerámicas, el más común es el compactado y sinterizado de los polvos básicos.

La *tecnología de conformado de polvos* permite la fabricación de piezas cerámicas, metálicas, cerámicas-metálicas (cermets), de alta calidad y excelentes cualidades. Así, los nuevos materiales que resultan de esta técnica de fabricación, han permitido sustituir piezas y crear otras que no existían, en las industrias eléctrica, electrónica, aeronautica, de utensillos varios, etc..

Entre las principales razones que conducen a utilizar esta nueva tecnología de fabricación, están aquellas puramente técnicas, otras económicas, y otras que permiten incursionar nuevas vías de desarrollo que antes eran inexploradas. La posibilidad de elaborar materiales compuestos por elementos de altísimo y muy diversos puntos de fusión es otra de las razones que impulsan a pensar en la *tecnología de conformado de polvos*. Antes, esta incompatibilidad hacía imposible la aleación de ciertos compuestos como: $W-Cu-Ni$. También por problemas de insolubilidad de ciertos componentes, no se podía pensar en algunas aleaciones que hoy son realidad.

La posibilidad de desarrollar micro-estructuras muy particulares, como la porosidad en los materiales para filtros metálicos, o paliers auto-lubricado, o piezas anticorrosivas, o la obtención de estructuras muy finas para disminuir la fricción entre piezas, o la posibilidad de obtener una repartición regular de fases que dote de isotropía al material, etc., han hecho de esta tecnología una herramienta muy poderosa.

También aporta en favor de esta tecnología, la simplificación que introdujo en la fabricación de ciertas piezas, evitando en algunos casos hasta el 50% de los numerosos procesos que tradicionalmente se requerían. Un ejemplo de esto, es que en muchos casos se evita el posterior maquinado (piezas modeladas con las dimensiones finales), permitiendo fabricar piezas muy pequeñas y delicadas.

Por medio de la tecnología de conformado de polvos, se pueden fabricar: *materiales refractarios* como: (*W, Mo, Ta* y sus aleaciones), carburos (*TiC, SiC, B₄C*) y nitruros (*Si₃N₄, AlN*); *materiales compuestos* como los cermetes, materiales de fibras, materiales de fase cerámicas; *materiales porosos* como filtros, piezas auto-lubricadas, acumuladores, condensadores, prótesis; *aleaciones magnéticas y eléctricas* ; *superaleaciones* a base de níquel o cobalto; *aceros ligeros* sobresaturados en carbono; etc.

Las etapas principales del procedimiento de fabricación, incluyen: la preparación de los polvos de materia prima, compactación uniaxial o isostática de los polvos básicos, posterior sinterizado y acabado final si fuese necesario. Otro procedimiento importante combina las etapas de compactación con la de sinterizado (HP: presión en caliente y HIP: presión isostática en caliente), para lograr más densidad en el producto final, a menor temperatura.

A continuación se tratará en forma breve el problema de la acción del calor y la presión sobre los polvos básicos.

II . CONFORMADO DE PIEZAS MEDIANTE LA TECNICA DE LOS PULVIMATERIALES ² .

Existen distintas técnicas de conformado de pulvimateriales, pero en este apartado se presentarán aquellas que son más usuales para la fabricación de nuevos cerámicos y cermetes, es decir: *compactado isostático o unidireccional de polvos secos o semi-secos*, con aplicación simultánea o posterior de temperatura.

Primeramente, previo al tratamiento del conformado propiamente dicho, se preparan los polvos básicos por medio de una molienda ² y purificación química, seguido de un mezclado para homogeneizar la matriz del material compuesto. Este mezclado puede realizarse en seco, o con líquidos fluidificantes que mejoren la etapa de compactación y sinterización, con el fin de obtener una buena densidad final.

Es importante resaltar que los polvos finamente molidos sólo pueden transportarse por medio de tuberías de igual manera que un fluido, y que el llenado de los moldes presenta ciertas inconvenientes como problemas de estratificación ¹ .

- Compactado de polvos a temperatura ambiente: Los polvos de cerámica-metal o cerámica pura se pueden modelar mediante la aplicación de presión hasta alcanzar una determinada forma. Si a este proceso se lo realiza a temperatura ambiente, se le denomina simplemente *compactado*, y al producto que de aquí se obtiene, se lo conoce con el nombre de *material compactado en verde* (no cocido). El compactado puede realizarse sobre polvos totalmente secos, o sobre polvos impregnados de líquidos fluidificantes que ayudan a conseguir una mayor uniformidad en la densidad relativa con menor presión aplicada.

El *compactado en seco*, propiamente dicho, sirve para formar piezas cerámicas a partir de polvos básicos no necesariamente plásticos, debido a que en este proceso de fabricación no

existe la etapa de amasado, la plasticidad no es un requisito indispensable. Este método tiene la ventaja de posibilitar la combinación de polvos con distintas propiedades (ej.: polvos de materiales con distintos puntos de fusión), metálicos o no, y dar lugar, tras el posterior cocido, a un nuevo material de matriz compuesta. Otra ventaja importante de esta técnica es que la contracción de la pieza durante la cocción es mínima o en algunos casos nula, condición que permite compactar el material en moldes cuyas dimensiones son las dimensiones finales que se requieren para el producto.

El compactado en seco puede realizarse por distintos caminos (ver *fig.(1)*), tal que unos permiten la automatización (caso de la compactación uniaxial), en tanto otros son difíciles de automatizar (caso de la compactación isostática). En el primer caso, sólo hay que evitar los problemas de adherencia entre la pasta y el molde; y en ambos casos el producto resultante tiene una densidad en verde que permite su manipulación y cualquier tratamiento de acabado posterior, dado su baja dureza.

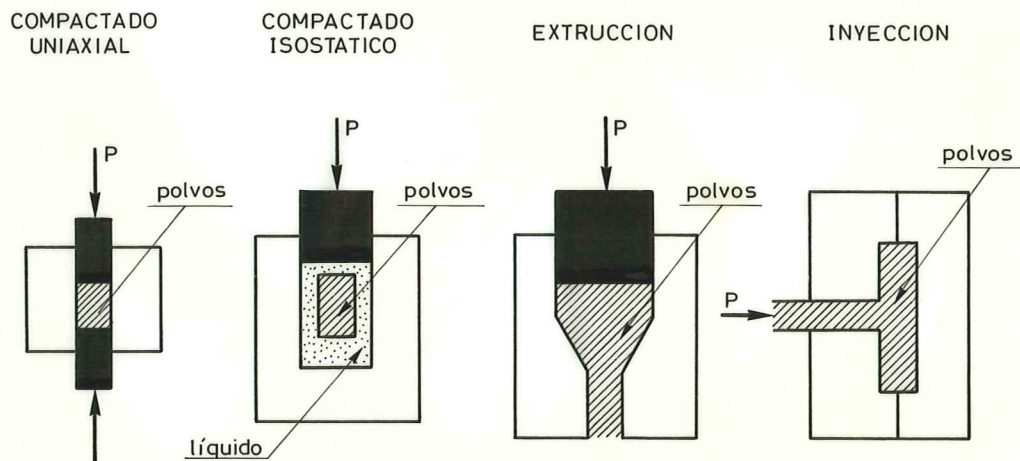


fig.(1) : || Distintos esquemas de compactado en seco a temperatura ambiente.

Entre los cuidados de fabricación, es necesario tener en cuenta la buena distribución de la matriz de polvos para conseguir una densidad homogénea, debido a que durante la compactación la fricción interna entre partículas impide el flujo de las mismas, evitando conseguir una densidad homogénea. También se debe tener en cuenta la cantidad de polvo a vertir en la matriz, pues no se concibe la eliminación del material sobrante; en otras palabras, la pieza debe salir de esta etapa con las dimensiones finales.

Cuando se requiere modelar piezas de formas complejas, a menudo es necesario disponer de matrices formadas por varias piezas móviles y perfectamente lubricadas para mejorar su desmolde y evitar que las partículas de polvo generen altas fuerzas de fricción con los moldes (esta situación crea grandes gradientes de presiones en la matriz del producto en verde).

En el caso de piezas extremadamente complicadas, se puede conseguir una buena densidad en verde recurriendo a la técnica de *compactado isostático en frío*, utilizando moldes de caucho accionados hidráulicamente. Esto se puede lograr con un molde de caucho suficientemente rígido a presión atmosférica, que luego se introduce en un molde metálico cilíndrico donde se aplican presiones hidrostáticas de cámara, es decir entre el caucho y el cilindro metálico.

En el proceso de compactado uniaxial, se pueden alcanzar con algunas prensas hidráulicas, presiones hasta de 7000 kg/cm^2 ¹.

Para mayores detalles en la metodología de compactado e instrumental, se remite a la Ref. ^{1,2}.

- *Compactado de polvos a altas temperaturas.* Se verá con más detalle en los apartados siguientes, que el efecto combinado de temperatura y presión da como resultado una mejor densidad del producto final. Otra ventaja de realizar ambas etapas a la vez, es que la cocción (sinterizado), se realiza a menor temperatura por efecto de la presión aplicada.

Existen distintas formas de ejecutar este proceso de conformado, sin embargo son más utilizados el *compactado uniaxial en caliente* y el *compactado isostático en caliente*.

Entre los inconvenientes que presenta esta técnica, está el problema de la reacción conjunta molde pieza provocándose una soldadura entre ellas; y el problema del maquinado post-fabricación en los casos en que se deban realizar ajustes geométricos finales. Esto último resulta obvio, pues la pieza que resulta es mas dura que el acero, por lo tanto las herramientas de acabado final no pueden ser de acero, sino de un material mas duro que el producto sinterizado, con el consecuente costo que esto implica.

En la Ref. ¹ se describen dos métodos usuales de prensado en caliente de polvos básicos no-metálicos. En ambos, se utilizan moldes de grafito patentados por Ridgeway and Bailey (ver *fig.2*). Estos moldes de calentamiento de grafito, están provisto de dos electrodos refrigerados por agua a través de los cuales se suministra corriente eléctrica para provocar el calentamiento. Se pueden alcanzar temperaturas de hasta 2350°C a presiones de 351 kg/cm^2 . Otras técnicas, pueden consultarse en las Refs. ^{23,54}.

Hasta ahora, para la producción comercial, el grafito ha demostrado ser el único material adecuado, siempre que no se sobrepasen las temperaturas que provocan una reacción entre el grafito y los polvos a sinterizar (esta temperatura de reacción grafito-polvo básico es de: 1800°C para el MgO , 2300°C para el BeO , 1800°C para el ZrO , 1950°C para el ThO , 1500°C para el W , 1600°C para el Mo , etc). Otra limitación que presenta esta técnica, es que el molde solo se puede utilizar un máximo de ocho veces, haciendo de esta una técnica muy costosa. No obstante las limitaciones que se han mencionado, se ha

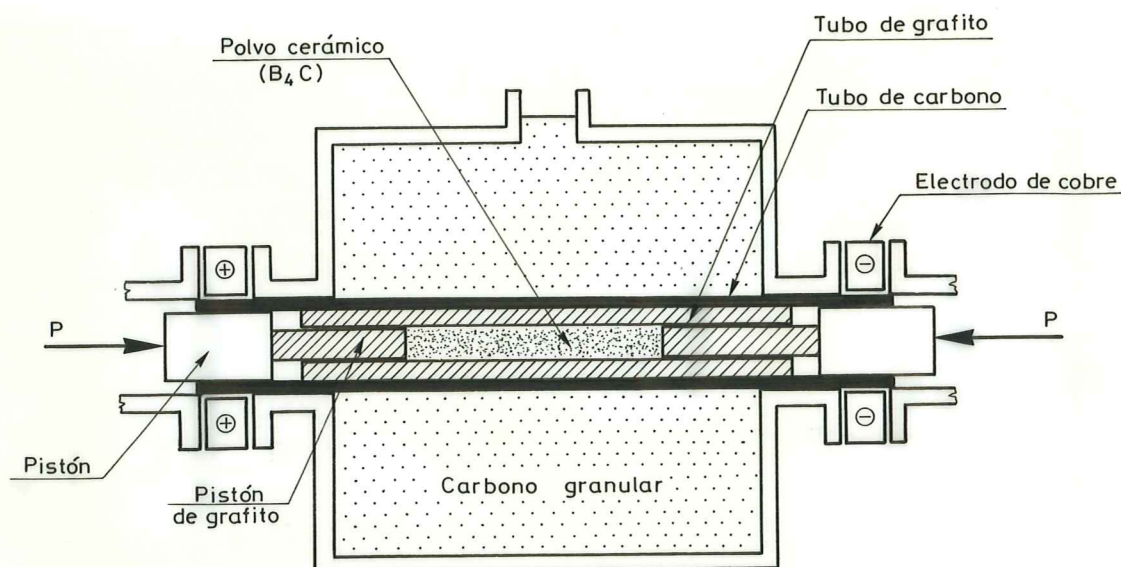


fig.(2) : ||Esquema de compactado isostático a altas temperaturas.

utilizado satisfactoriamente, este método, para el el conformado de: óxidos de aluminio, berilio, magnesio, torio, zirconio, crisoberilio y espinela. En *carburos* de: boro, berilio, silicio, tántalo, titanio, vanadio, wolframio y zirconio. En *nitruros* de: berilio, titanio y zirconio.

III . ACCION DEL CALOR Y LA PRESION SOBRE LOS POLVOS BASICOS ⁹ .

El calor produce sobre las pastas básicas (cerámicas o no) un rápido endurecimiento, acompañado de una contracción más o menos grande, según sea el tipo de materia prima. Para la fabricación de materiales compuestos a partir de polvos cristalinos o no, se sigue un proceso de compactación seguido de un cocido o calentamiento. Como resultado surge un nuevo material más denso y de mayor dureza que cada componte por si sólo. Durante el proceso térmico, sobre un compactado de granos finos, ocurren cambios por descomposición o transformación de las fases primarias. Se producen tres tipos de cambios básicos: crecimiento de la medida de los granos componentes, cambio de forma de los poros y cambio en la medida de los poros (usualmente decrece la porosidad).

Las materias primas utilizadas en la obtención de productos cerámicos y/o cermets, no son sustancias químicamente puras, por ello parte de los compuestos secundarios no suelen reaccionar durante el tratamiento térmico, o si lo hacen impiden la formación de una fase única, dando lugar a un equilibrio heterogéneo entre fases de distintas composiciones químicas.

III.1 . Fases químicas.

El tratamiento de este concepto es muy importante para comprender ciertos mecanismos que se desarrollan durante la fabricación de los pulvimateriales. Sin embargo, no es el objeto de este apartado hacer un estudio exhaustivo de este concepto ni de las *reglas de fase* y sus aplicaciones, puesto que escapa de la temática general del trabajo ^{1,9,12}, sino presentar brevemente el concepto de *fase*.

Cada *fase* se define como la parte del sistema físicamente homogénea, limitada por una superficie que separa de el resto del sistema (fases restantes), gracias a las relaciones de energía interfacial existentes. El principio fundamental que rige las condiciones de equilibrio entre fases que componen un mismo sistema, viene expresado por la regla de equilibrio de fases de Gibbs ^{1,9,12}, que en su forma más simple establece que: *en todo sistema en equilibrio, el número de fases (F) más el número de grados de libertad del sistema (L), debe ser igual al número de componentes (C) más dos*. Esto es:

$$F + L = C + 2 \quad \text{ec.(1)}$$

El número de grados de libertad (L) es igual al número de variables libres del sistema (temperatura, presión y composición), cuyas magnitudes pueden alterarse arbitrariamente, sin que sea necesario que cambie o desaparezca alguna fase; el número de componentes de un sistema (C) es el menor número de componentes químicos requeridos para expresar completamente la composición de todas las fases presentes en el sistema.

Mediante la regla de fases, es posible representar gráfica o analíticamente el equilibrio interfases, como una función de la temperatura, presión y composición. Tales representaciones permiten conocer los posibles estados de equilibrio químico de los pulvimateriales a altas temperaturas. Además, los diagramas de fase ofrecen la siguiente información:

- Composición mineralógica del producto a cualquier temperatura.
- Temperatura inicial de transformación al estado líquido.
- Variación del contenido de líquido y composición a cualquier temperatura.
- Solubilidad química de una fase en otra a diferentes temperaturas.

Como ejemplo de diagrama de fase, se presenta a continuación un sistema *monofásico* como el agua (ver *fig.(3)*). En este caso particular se tiene una única composición constante ($C = 1$), lo que significa (ec.(1)), que el número de grados de libertad del sistema debe ser nulo ($L = 0$) para que el número de fases sea máximo (F^{max}). Sustituyendo esto en la ec.(1), resulta $F = 3$ (fases de vapor, líquida y sólida).

Las variables independientes que pueden dar lugar a la aparición o desaparición de una fase, son la presión y la temperatura, debido a que la composición es constante. Las líneas del diagrama de fase (ver *fig.(3)*), representan la condición de equilibrio donde las fases coexisten.

Para mayor profundidad en este tema, es recomendable consultar las Ref. ^{1,9,12}.

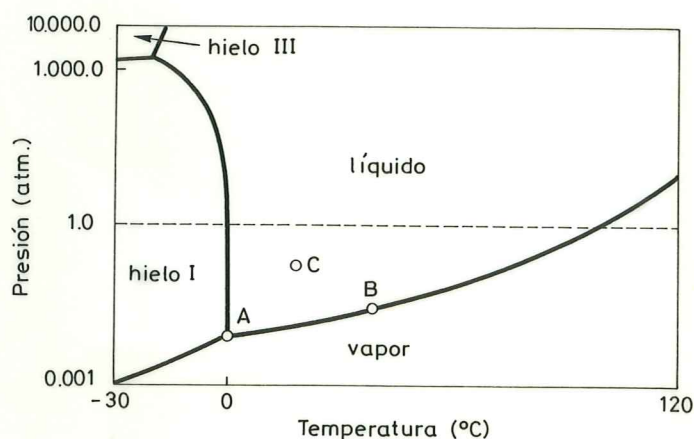


fig.(3) : ||Diagrama de fase para el agua.

III.2 . Sinterización.

III.2.a . Introducción.

Se puede definir con el término *sinterización* al proceso fisicoquímico que se desarrolla durante un tratamiento térmico, con o sin aplicación de presión externa, mediante el cual un sistema de partículas sólidas individuales reaccionan, para dar un producto duro menos poroso (tendiendo en algunos casos a porosidad nula), y de tamaño algo menor.

La sinterización tiene lugar a temperaturas inferiores a los puntos de fusión de cada uno de los componentes. Paralelamente a las reacciones fisicoquímicas que dan lugar a la formación de nuevas fases (cristalinas y vítreas), se desarrollan cambios microestructurales en la masa de la pieza: -cambios en la medida y forma de los granos; -cambios en la forma de los poros y -cambios en las medidas de los poros. Los dos últimos cambios son muy importantes, debido a que gran parte de las propiedades mecánicas del producto terminado dependerán del fenómeno de transformación de los poros (resistencia mecánica, resistencia al choque térmico, coeficiente de expansión por temperatura y humedad, etc.)

III.2.b . Descripción general del proceso de sinterización.

Cuando dos o más partículas sólidas, susceptibles de ser sinterizadas, se ponen en contacto y son sometidas a un ciclo de cocción, el comportamiento de estas partículas puede esquematizarse en tres estados:

- Formación de cuellos entre granos: La primera etapa del sinterizado se manifiesta con la formación de cuellos que tratan de unir las partículas entre sí (ver *fig.(4)*). En este estado no se desarrolla un gran crecimiento de granos y la contracción de la muestra es despreciable. Si a partir de este instante se sigue el proceso de sinterización, se observa una rápida disminución de la superficie libre del material (sumatoria extendida a todo el sólido, de la superficie libre desarrollada de cada grano que lo compone).

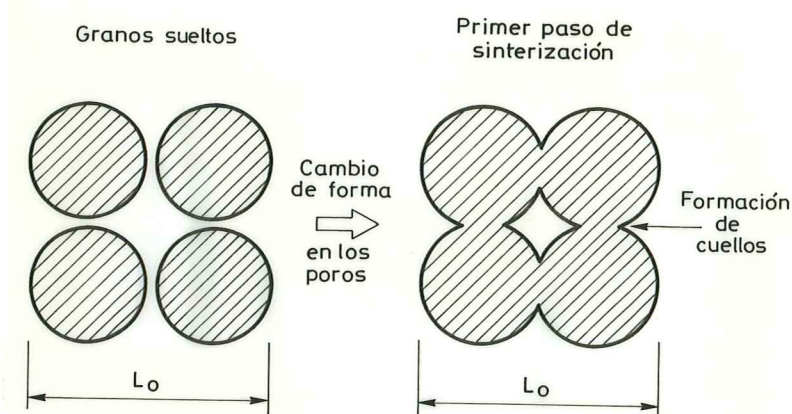


fig.(4) : ||Esquema de sinterizado para granos sueltos.

- Densificación y crecimiento de granos: Mientras avanza el proceso de sinterización, se observa, desde los granos de borde hacia el interior de la masa del sólido, un crecimiento de los granos del material básico, con la consiguiente pérdida de sus formas originales y disminución del tamaño de poros. En esta situación los cuellos crecen formando una estructura porosa, continua y abierta. Con el avance de la sinterización, el material se contrae y densifica cada vez más hasta alcanzar densidades cercanas a la teórica (porosidad nula). A partir de este momento se comienzan a cerrar los poros y se inicia el último estado del sinterizado (ver *fig.(5)*).

- Formación de poros cerrados: En este nuevo y último estado, los poros alcanzan a cerrarse totalmente aislándose entre sí. Este síntoma avisa que se está próximo a concluir con el fenómeno de sinterizado, pues a partir de este momento la velocidad de sinterizado tiende a cero y se desactivan todos los mecanismos propios de este proceso. Muchas veces esta desactivación es muy suave y hace muy difícil determinar el fin del proceso de sinterización.

III.2.c . Fuerza motriz de sinterizado.

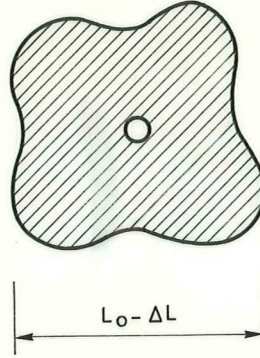


fig.(5) : ||Cambio en la forma y medida de los poros - contracción de la pieza.

El sinterizado de un sistema de polvos puede interpretarse como un proceso termodinámico que hace decrecer la energía acumulada en el mismo. Este proceso alcanza su estado de máxima estabilidad termodinámica (equilibrio), debido a la acción de fuerzas internas provocadas por el exceso de energía libre superficial (fuerza motriz de sinterización), y ayudadas externamente por presiones impuestas. El concepto teórico que permite comprender el proceso de sinterización, es aquél que considera como *fuerza motriz* al exceso de *energía libre superficial total* que hay entre el sistema de polvos finamente dispersos y el sistema sinterizado. La *energía libre superficial* o *densidad de energía libre por unidad de superficie*, viene dada por (ver ec.(35) del anexo II) ^{9,12} :

$$\bar{\gamma}^0 = \left(\frac{\partial W}{\partial A} \right)_{\mathfrak{S}, V, m_i} = \left(\frac{\partial \hat{G}}{\partial A} \right)_{\theta, p, m_i} = \frac{1}{A} \left(W - \theta \mathfrak{S} + p V + \sum_i \mu_i m_i \right) \quad \text{ec. (2)}$$

donde W y $\hat{G}$ representan la energía interna total y la entalpía de Gibbs para todo el sólido, A es la superficie libre desarrollada de los granos de polvo que componen el sólido, $\mathfrak{S}$ entropía global para todo el sólido, V volumen total, θ temperatura, p la presión, y m_i fracción de moles del i ésimo componente. De la ec.(2), se puede escribir la *energía libre superficial total* como:

$$\Gamma^0 = W = \int_A \bar{\gamma}^0 dA$$

Existen tres tipos básicos de *fuerzas motrices* de sinterización: **1)** la fuerza que se desarrolla debido a la diferencia de presión en torno a una superficie curvada, **2)** la fuerza que se desarrolla

debido a la diferencia de presión de vapor entre una superficie plana y una curva, y 3) la fuerza que se desarrolla debido a la diferencia de concentración de lagunas o poros en la masa del sólido. A continuación se presentan brevemente los dos primeros casos, que además son los más triviales.

1) *Fuerza de sinterizado que se desarrolla por efecto del tamaño de la superficie curvada que limita los poros:* Haciendo la similitud entre un poro y una burbuja de aire inmersa en la masa del sólido, se admite que la fuerza motriz de sinterización que obliga a disminuir el tamaño de cada poro, (proceso de eliminación de poros para alcanzar máxima densidad), es igual exceso de *energía libre superficial* que obra sobre esta burbuja. Este exceso de energía libre superficial y por lo tanto su respectiva fuerza de sinterización, está relacionado con la diferencia de presión o tensión superficial que existe en la burbuja entre el estado de máxima energía (grandes poros) y el estado de equilibrio final de mínima energía superficial (los poros tienden a desaparecer y la presión interna tiende a ser la atmosférica). Según esto último, esta diferencia de presión se aproxima a la que hay entre un punto interior y exterior a la burbuja.

El mecanismo antes mencionado, se explica teniendo en cuenta que la presión interna que se opone a la contracción de la burbuja está relacionada con la disminución de su superficie desarrollada, es decir la disminución de la energía superficial, por lo tanto el equilibrio del sistema en cada instante del proceso, se encuentra cuando el trabajo de contracción desarrollado por la diferencia de presión $\Delta p dV$, se hace igual a la disminución de energía por cambio de tamaño en la superficie $\bar{\gamma}^0 dA$. Es decir, en cada instante la fuerza de sinterización resulta:

$$\Delta p dV = \bar{\gamma}^0 dA \implies \Delta p = \bar{\gamma}^0 \frac{dA}{dV} \quad \text{ec.(3)}$$

y para el caso particular en que los poros se asemejen a una burbuja esférica, se tiene una fuerza de sinterización igual a ^{9,12} :

$$\Delta p = \bar{\gamma}^0 \frac{2}{r_p}$$

siendo r_p el radio interno de la burbuja o poro. De la ec.(3), se deduce que al final del proceso la superficie de los poros tiende a cero $A \rightarrow 0$ y por lo tanto desaparece la fuerza de sinterización. Además, se puede observar que este proceso de contracción de poros puede ayudarse mediante la aplicación de una presión externa. Debido a esto, se han desarrollado técnicas donde se sinteriza a altas presiones (ej.. presión en caliente (HP), presión isostática en caliente (HIP)).

2) *Fuerza de sinterizado que se desarrolla por un gradiente de presión de vapor entre una superficie curvada y una plana:* En presencia de una presión de vapor p , la zona de

transición entre granos del polvo a sinterizar, pasa de una superficie curvada previo a la formación del cuello entre partículas, a una plana luego de formarse este cuello. Este cambio de curvatura desarrolla una fuerza motriz igual a la diferencia de presiones entre la superficie curvada p_1 y la plana $p = p_0$. Es decir ^{9,12} :

$$p_1 - p_0 = \Delta p = \frac{\bar{\gamma}^0 M_v p_0}{d_v r_c R \theta} \quad ec.(4)$$

donde R es la constante universal de los gases, θ la temperatura, M_v el peso molecular del vapor, r_c el radio de curvatura en la zona de contacto entre granos y d_v la densidad de vapor.

III.2.d . Mecanismos de sinterización.

Las fuerzas motrices antes mencionadas, pueden provocar distintos mecanismos de sinterización, que en realidad consisten en *mecanismos de transferencia de materia*. Los principales mecanismos que se pueden desarrollar son:

- 1) Mecanismo en fase de vapor: donde se produce un fenómeno de evaporación y condensación.
- 2) Mecanismo de difusión atómica:
- 3) Mecanismo en presencia de fase líquida:

Todos estos mecanismos se dan simultáneamente durante un proceso de sinterización, sólo que según sean sus velocidades relativas, unos contribuyen más que otros.

Una de las diferencias más significativas entre los distintos mecanismos se basa en la forma en que se realiza la transferencia de materia. Así , cuando se realiza una transferencia por difusión superficial, o difusión volumétrica o evaporación y condensación, se observa que no se reduce la distancia entre los centros de partículas, razón que explica que en estos procesos solamente varía la forma de los poros; en cambio cuando se presenta un mecanismo en fase líquida o difusión intergranular, además de cambiar la forma, cambia el volumen de los poros y por consiguiente las dimensiones finales de la pieza sinterizada.

El estudio de los mecanismos de sinterización permite obtener ecuaciones cinéticas y la influencia de las distintas variables que describen el proceso. Para ello, es necesario recurrir a modelos simplificados que representen a los sistemas reales. Por simplicidad en la formulación, normalmente se limita el análisis a un sistema compuesto por dos esferas, que representan dos granos del polvo básico, tal que inician su contacto tangente y luego progresivamente con el avance del sinterizado, se transforman en dos esferas de contacto secante. Este símil-mecánico sirve solo para simular las dos primeras etapas de la sinterización (formación de cuellos entre

granos y densificación y crecimiento de granos), para la etapa final (formación de porosidad cerrada), el sistema se representará por medio de un conjunto de poros esféricos (burbuja) incluidos en la masa del material.

- Mecanismo de evaporación-condensación:

Durante el proceso de sinterizado existe una tendencia a transferir materia debido a la diferencia de presión de vapor, en las distintas partes del sistema de polvos sueltos, por efecto de la curvatura de los granos. La transferencia de materia en fase de vapor (evaporación-condensación) es importante sólo en algunos sistemas, no obstante su relativa importancia, su tratamiento sirve como base para entender procesos más complejos.

Si se considera como sistema inicial del proceso de sinterizado, al conjunto de esferas fuertemente compactadas (contacto tangente) (ver *fig.(6)*), se tiene que la velocidad de condensación de materia m_c [$gr/(cm^2 seg)$], hacia la superficie del cuello entre dos granos, es proporcional a la diferencia de presión de vapor Δp entre la superficie del cuello y la superficie de las partículas concurrentes (*ec.(4)*). Este concepto ha sido expresado matemáticamente por Langmuir ^{9,12}

$$m_c = \alpha_c \Delta p \left(\frac{M_v}{2\pi R \theta} \right) \quad \text{ec.(5)}$$

siendo $\alpha_c \approx 1$ un coeficiente de condensación, M_v peso molecular del vapor y R la constante universal de los gases.

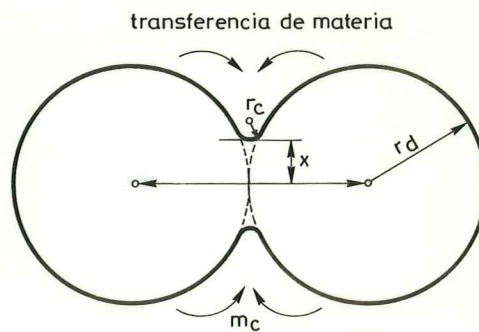


fig.(6) : || Fase inicial e intermedia del contacto entre partículas.

Por otra parte, la velocidad de condensación es igual a la acumulación de materia en el cuello. Esto es:

$$\frac{m_c A_c}{d_v} = \frac{dV}{dt} \quad \text{ec.(6)}$$

siendo A_c el área de la superficie lenticular que se forma, d_v la densidad de vapor y t el tiempo.

De la geometría de las dos esferas en contacto (ver *fig.(6)*), surge el radio de curvatura de la zona de contacto $r_c = \frac{x^2}{2r_d}$ para relaciones $(\frac{x}{r_d} < 0.3)$, también se obtiene el área de la superficie lenticular $A_c = \frac{\pi^2 x^3}{r_d}$ y el volumen de la superficie lenticular $V_c = \frac{\pi x^4}{2r_d}$. Sustituyendo todo esto, la ec.(6) y la ec.(4) en la ec.(5), se obtiene la ecuación del crecimiento del volumen lenticular que une las dos partículas. Estos es:

$$\frac{x}{r_d} = \left(\frac{3\sqrt{\pi}\gamma^0 M_v^{3/2} p_0}{\sqrt{2} R^{3/2} \theta^{3/2} d_v} \right)^{1/3} r_d^{-2/3} t^{1/3} \quad \text{ec.(7)}$$

Esta expresión relaciona el diámetro de la superficie de contacto entre partículas (x), con las variables que afectan su formación. Esta magnitud es importante en la resistencia futura del material, en la conductividad térmica y eléctrica y en otras propiedades del sistema sinterizado.

Observando el cambio de estructura interna, durante este proceso de sinterización, se deduce que las distancias entre centros de partículas se mantiene constante, razón que justifica la no-contracción del producto sinterizado (no hay cambios en los volúmenes de poro, sino sólo en la forma).

Debido a que la presión de vapor aumenta con la temperatura, la sinterización por este mecanismo es altamente dependiente de este parámetro, al punto que para obtener altas presiones de vapor se requieren altas temperaturas aplicadas. De aquí surge la relación entre tamaño máximo de partícula y temperatura necesaria de sinterización. Para sinterizar partículas de $1\mu m$, se requieren presiones de vapor del orden de $1 \times 10^{-4} a 1 \times 10^{-5} atm.$.

• Mecanismo de difusión atómica - sinterizado en fase sólida:

La diferencia de energía libre o potencial químico entre el área del cuello y la superficie de la partícula, provee una fuerza motriz que provoca una transferencia de materia por el mecanismo de difusión más rápido posible. Si la presión de vapor es baja, puede ocurrir que se desarrolle una rápida transferencia de materia a los cuellos por medio de una difusión en estado sólido, sin que se alcance a desarrollar una transferencia de materia en fase de vapor (caso mencionado en

el apartado anterior). Además del mecanismo de transporte en fase de vapor, la materia puede difundirse desde la superficie de la partícula o desde su interior o desde las zonas intergranulares, mediante un mecanismo de difusión superficial o volumétrico o intergranular, respectivamente (ver *fig.(7)* y tabla I).

Tabla I: Formas alternativas para el transporte de materia por difusión en el estado inicial de la sinterización ¹².

Número de mecanismo	Forma de transporte	Fuente de material	Destino de la materia
1	Difus. superficial	Superficie	Cuello
2	Difus. en volumen	Superficie	Cuello
3	Transp. por vapor	Superficie	Cuello
4	Difus. intergranular	Frontera de granos	Cuello
5	Difus. en volumen	Frontera de granos	Cuello
6	Difus. en volumen	Interior del grano	Cuello

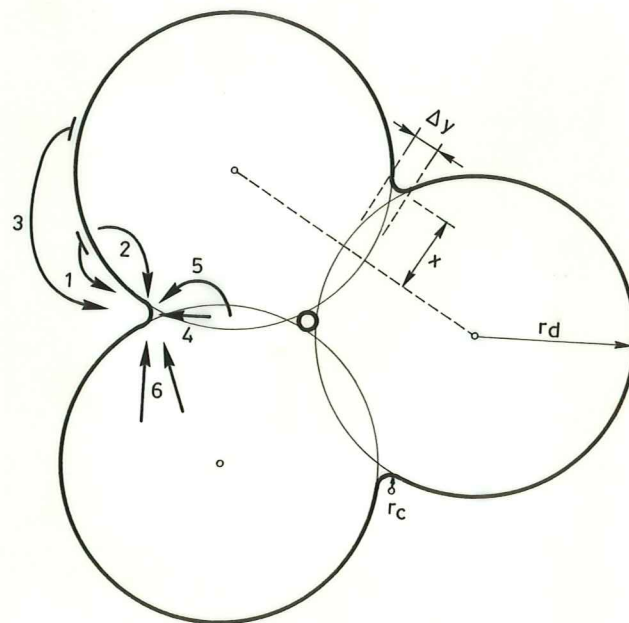


fig.(7) : Camino de difusión de la materia durante el proceso inicial de sinterizado.

Que uno o varios de estos mecanismos contribuya significativamente al proceso de sinterización de un sistema de partículas sueltas, depende de sus velocidades relativas, ya que cada mecanismo por si solo conduce al sistema por el camino de la minimización de la energía libre. Sin embargo, se ha podido comprobar experimentalmente que la difusión superficial es el mecanismo más importante en los primeros estados de sinterización (este no provoca contracción en las dimensiones de la pieza, puesto que hace crecer el área del cuello sin reducir la distancia entre partículas), y conforme avanza el proceso de sinterización se hacen más importantes los mecanismos de difusión intergranular y volumétrica.

Se considera a continuación la determinación de la ecuación cinética para el transporte de materia desde la frontera de los granos hacia el cuello, mediante una difusión en volumen (mecanismo 5 - tabla I). La deducción es análoga a la determinación de la velocidad de sinterización en fase de vapor *ec.(7)*.

La velocidad con que se descarga materia desde la zona intergranular, es igual a la velocidad de incremento de materia en los cuellos. La geometría del modelo de esferas es ligeramente diferente al que se presentó anteriormente, debido a que ahora el contacto entre esferas es secante (ver *fig.(7)*). En este caso, se tiene que el radio de curvatura de la zona de contacto vale $r_c = \frac{x^2}{4r_d}$, el área de la superficie lenticular es igual a $A_c = \frac{\pi^2 x^3}{2r_d}$ y el volumen de la

superficie lenticular $V_c = \frac{\pi x^4}{4r_d}$. El flujo de huecos f_J que se difunde desde el cuello hacia las zonas intergranulares, viene dado por:

$$f_J = 4 D_f \Delta c_f \quad \text{ec.(8)}$$

siendo D_f el coeficiente de difusión de huecos, $\Delta c_f = \frac{\bar{\gamma}^0 a_f^3 c_0}{k \theta r_c}$ el incremento de concentración de huecos en el cuello entre granos, a_f el volumen atómico de los huecos, c_0 la concentración inicial de huecos, θ la temperatura absoluta, k la constante de Boltzman y r_c el radio de curvatura de la zona de contacto. Sustituyendo las características geométricas en la expresión del flujo de huecos f_J , resulta la ecuación cinética que relaciona el diámetro del cuello x con las distintas variables que afectan el proceso de transporte de materia desde la frontera de los granos hacia el cuello, mediante una difusión en volumen. Esto es:

$$\frac{x}{r_d} = \left(\frac{40 \bar{\gamma}^0 D_f}{k c_0 \theta} \right)^{1/5} r_d^{-3/5} t^{2/5} \quad \text{ec.(9)}$$

En este caso, la velocidad de aproximación entre centros de partículas, viene dada por $d(x^2/2r_d)/dt$, tal que sustituyendo la *ec.(9)* en esta última, resulta:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{3\Delta l}{l_0} = 3 \left(\frac{20\gamma^0 D_f}{\sqrt{2} k c_0 \theta} \right)^{2/5} r_d^{-6/5} t^{2/5} \quad \text{ec. (10)}$$

De la ecuación anterior puede observarse que la velocidad de sinterización, que está vinculada al crecimiento de x , decrece a medida que el tiempo aumenta. De esta observación se deduce que después de superado el tiempo límite de sinterización, no se consiguen mejoras en dicho proceso (ver *fig.(8)*). De aquí se concluye que esta no es una variable crítica en el control del sinterizado. Por el contrario, el tamaño de las partículas influyen altamente en la velocidad de sinterización (ver *ec.(10)* y *fig.(9)*).

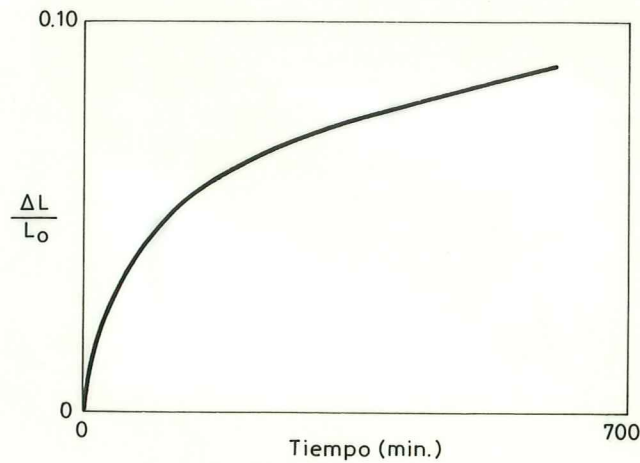


fig.(8) : Representación de la contracción de la alúmina compactada, cuando es sometida a una temperatura de sinterizado de $1300^{\circ}C$.

Otra variable importante que afecta la velocidad del proceso de sinterizado es el coeficiente de difusión de vacíos D_f [cm^2/seg], cuya magnitud es altamente dependiente de la composición y temperatura.

Conviene recordar, que las *ecs.(8 y 9)* representan el proceso de sinterizado en las etapas iniciales, es decir cuando los poros presentan una estructura continua y abierta. Para el estado final de la etapa de sinterización, el sistema puede representarse por un conjunto de poros aislados, sumergidos en la masa del material. En este estado avanzado, sólo son importantes dos mecanismos: difusión intergranular y difusión de volumen desde los bordes de los granos a la superficie de los poros.

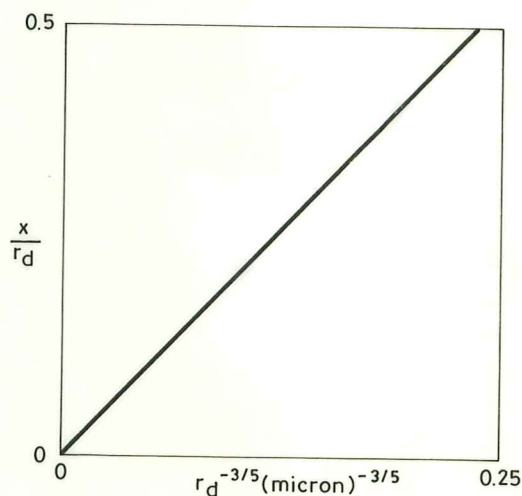


fig.(9) : Efecto del tamaño de la partícula respecto del área de contacto, para una alúmina (Al_2O_3) calentada a $1600^\circ C$ durante 100 hs. .

Para materiales del tipo de los óxidos finamente molidos, es usual observar en la primera fase del proceso de sinterización, un incremento en la medida de los granos, como de los poros. Esto se debe a la aglomeración de partículas muy finas que sinterizan rápidamente, dejando poros inter-aglomerados.

Durante las etapas intermedias de sinterizado, se encuentra que el material presenta una estructura con poros reagrupados. Esto se puede deber a la falta de uniformidad en el tamaño de las partículas, la variación de densidad en verde por problemas de una mala compactación y por el gradiente térmico entre el interior y la superficie del material. Estas causas, provocan un fenómeno de interacción entre bordes de granos y poros, que puede seguir dos caminos: 1) Cuando hay abundantes poros en la fase inicial de sinterizado y el crecimiento de grano queda inhibido, hasta que la porosidad decrece, instante en que aparece un crecimiento secundario de los granos a altas temperaturas. 2) El otro camino, se presenta cuando se da un crecimiento inicial de los granos y los poros se nuclean y aislan. En este caso la distancia entre poros crece y la velocidad de sinterizado decrece.

La importancia de controlar el crecimiento de los granos, permite conseguir una buena densificación. Usualmente la densificación continúa por difusión hasta alcanzar el 10% de la porosidad, a este punto, si se eleva la temperatura se produce un crecimiento de los granos por recrystalización secundaria. De aquí se deduce que para obtener una buena densificación hay que evitar la recrystalización secundaria. Esto se asegura mediante el agregado de aditivos; ej.: agregar MgO a Al_2O_3 , o bien ThO_2 a Y_2O_3 .

- Mecanismo de sinterización en fase líquida:

Este proceso de sinterizado, en presencia de fase líquida (líquidos reactivos), conduce a fuertes densificaciones. En este apartado se hará referencia a los sistemas cuya fase sólida muestra un cierto grados de solubilidad en el líquido reactivo a temperatura de sinterizado. Durante este proceso se desarrollan principalmente, los fenómeno de solución y reprecipitación, que confieren a la vez buena densidad e incremento de tamaño de los granos de polvo básico. Su principal utilización está orientada a la fabricación de *cermets* como los carburos y los sistemas de óxidos tales como el óxido de manganeso (MnO), el óxido de uranio (UO_2) con un añadido de (TiO_2), y alúminas de alta calidad con silicatos alcalinos térreos como material ligante.

Estudios realizados sobre un gran números de sistemas, indican que para lograr una rápida densificación, es esencial que el material a sinterizar tenga: **1)** una apreciable cantidad de fase líquida para que el sólido quede totalmente impregnado, y **2)** que los componentes sólidos tengan una apreciable solubilidad en la fase líquida. De esta forma, la *fuera motriz de sinterizado* se desarrolla por efecto de la presión capilar que ejerce la fase líquida en la fase sólida (ver *fig.(10)*). Esta presión alcanza valores comprendidos entre 10 y 100 kg/cm^2 para partículas cuyo tamaño oscila entre 1 y 0.1 μm , sumergidas en silicatos líquidos, y se pueden alcanzar valores de hasta 700 kg/cm^2 si se trabaja con cobalto líquido.

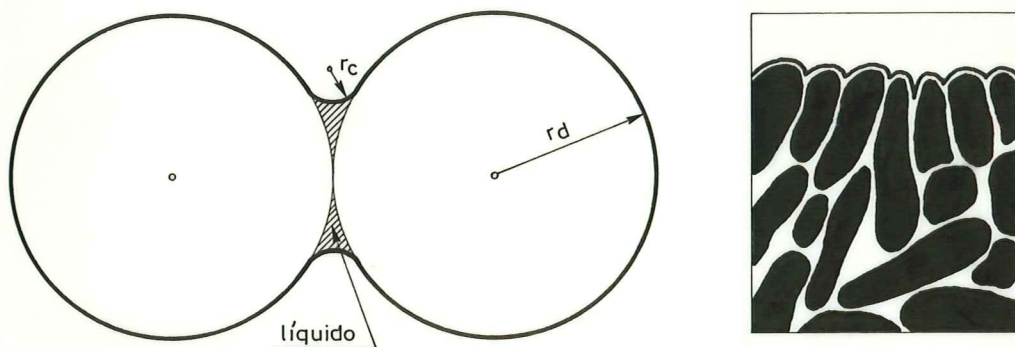


fig.(10) : ||Sinterizado en fase líquida - sección esquemática del material.

Durante el sinterizado en fase líquida, se desarrollan diferentes submecanismos:

- La fase líquida permite un reordenamiento de las partículas para dar lugar a un empaquetamiento más efectivo. Así, el sinterizado permite una total densificación, siempre que la fase líquida sea suficiente para cubrir los intersticios u oquedades que están presente en la fase sólida.
- En los puntos de contacto entre partículas, se desarrollan fuertes tensiones que provocan deformaciones plásticas. Esta situación da origen a un nuevo reordenamiento de las partículas.
- Durante el sinterizado, se disuelven las partículas pequeñas, en tanto las más grandes crecen por transferencia de materia a través de la fase líquida.

Se concluye este apartado, observando la alta complejidad que presenta el sinterizado en fase líquida, debido a la acción simultánea de varios submecanismos. Esto hace difícil la tarea de obtener la ecuación cinética que gobierna el problema, como así también la influencia de las distintas variables que intervienen en el proceso.

III.2.e . Presión en caliente (HP) y Presión isostática en caliente (HIP).

El proceso de sinterización, tal como ha sido presentado depende de una *fuerza motriz* que está relacionada al exceso de *energía libre superficial*, que para algunos mecanismos se relaciona a su vez con el exceso de presión interna. Para acelerar y mejorar la densificación se puede aumentar la presión de sinterizado externamente, cuyo efecto se añade a la presión interna propia del proceso mismo. Entre las ventajas que confiere el incremento de presión, están: la eliminación de poros aún cuando las partículas básicas no son muy finas y la disminución de la temperatura de sinterizado para conseguir una excelente densificación. Esto último garantiza un limitado crecimiento de granos y evita la recristalización secundaria.

La densificación durante un proceso de compactado isostático en caliente (HIP), puede ocurrir por cualquiera de los mecanismos de sinterización presentados en el apartado III.2.d, por sus diferentes combinaciones, o por deformaciones plásticas producidas como consecuencia de las fuertes tensiones de contacto entre partículas. No obstante pueda desarrollarse cualquier mecanismo de sinterización, es conveniente mencionar que el mecanismo de transferencia de masa por difusión de volumen, decrece a medida que crece la presión, hasta quedar completamente inhibido a altas presiones. En resumen, la elevada presión activa el comportamiento plástico reduciendo el indeseable proceso de destrucción de los granos componentes, mejora el flujo desde la frontera de granos hacia los cuellos y reduce la porosidad.

El efecto combinado de la presión y temperatura tiende a una mejora sustancial del material y por consiguiente sus propiedades mecánicas y la densidad. En la *fig.(11)* se puede observar el efecto que provoca la aplicación simultánea de presión y temperatura en la densificación del óxido de berilio.

El principal inconveniente que presenta la técnica de compactado en caliente está en la fabricación de moldes que permitan soportar fuertes presiones y temperaturas. Esto ocasiona, en algunos casos, una imposibilidad para la fabricación automática, convirtiéndolo en un proceso de fabricación muy caro.

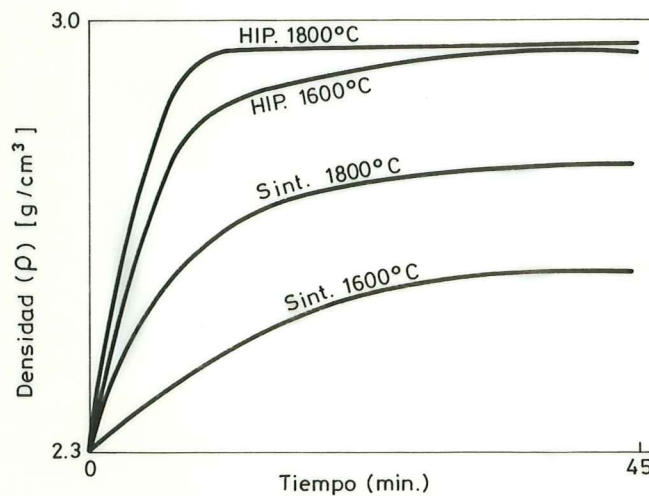


fig.(11) : Densificación del óxido de berilio mediante un proceso de presión isostática en caliente a $\approx 110 \text{ kg/cm}^2$.

Los óxidos deben compactarse bajo presiones cercanas a varios cientos de kg/cm^2 y sometidos además a temperaturas que oscilan entre 1300°C y 1800°C . Para salvar este requerimiento, se han fabricado moldes de grafito, pero éstos solo soportan la fabricación de muy pocas piezas (ocho como máximo). Para materiales que se fabrican a bajas temperaturas $800 - 900^\circ\text{C}$, como los vidrios o materiales con fase vítrea, se puede automatizar el proceso de fabricación, gracias a la utilización de moldes metálicos.

Materiales con *ligaduras covalentes* como el carburo de boro, carburo de silicio y nitruro de silicio, pueden alcanzar densidades próximas a las teóricas, siempre que se realice el conformado por medio de un proceso de compactado isostático en caliente en presencia de fase líquida. Particularmente, el nitruro de silicio (Si_3N_4) tiene componentes con alto punto de fusión, y a muy altas temperaturas se desarrollan presiones internas de vapor que provocan además transferencia de materia por medio de un proceso de sinterización de evaporación-condensación.

La experiencia sobre sinterización de nitruro de silicio (Si_3N_4), extraída de la ref. ¹⁷, analiza su fabricación en un gasómetro bajo presiones de nitrógeno superiores a 100 MPa . El material básico está compuesto por polvos de nitruro de silicio con una superficie específica de $500 \text{ m}^2/\text{kg}$, formados por nitruración del silicio en hornos y por polvos compuestos de $34.5\% \text{N}_2$, $2\% \text{O}_2$, $1.2\% \text{Ca}$, Al , Mg , e impurezas de C , todo muy finamente molido, preparados a bajas temperaturas con una superficie específica de $4000 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Los resultados han mostrado que los granos gruesos del polvo de nitruro de silicio no se alcanzan a densificar bajo efecto de temperatura y presión. Su resistencia, no obstante, crece con la presión y temperatura, a pesar de la apreciable pérdida de masa ocasionada por la

evaporación. Para temperaturas superiores a 1600°C , la reducción de masa en los metales es lineal con el transcurso del tiempo de sinterizado, y tanto más rápido como más alta sea la temperatura y baja la presión de nitrógeno (ver *fig.(12)*).

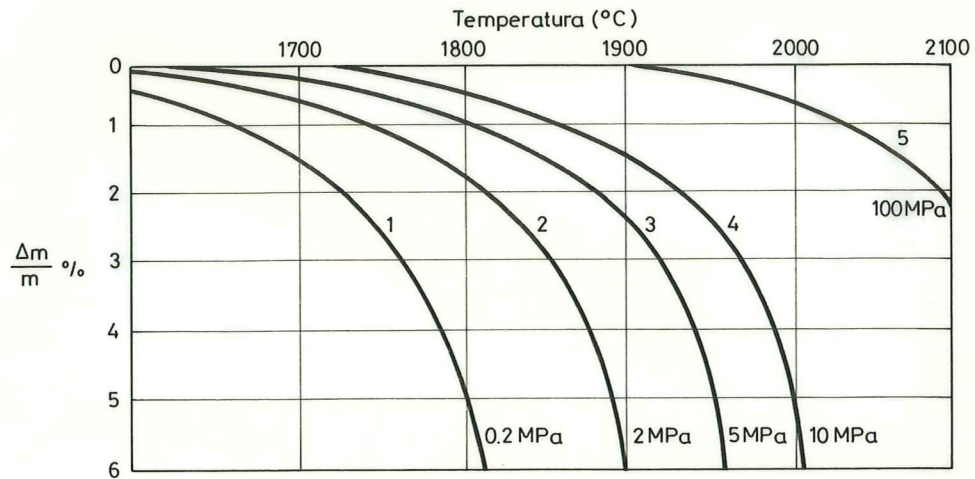


fig.(12) : Dependencia de la temperatura y la variación de masa para un sinterizado de nitrato de silicio, bajo presión de nitrógeno de: 0.2, 2.0,, 100.0 MPa. . Se mantiene en todos los casos un proceso isotérmico durante un tiempo de 40 min. .

La *fig.(12)* también muestra que el incremento de temperatura ocasiona una fuerte pérdida de masa. Así, por ejemplo, se tiene igual pérdida de masa (1%), tanto para temperaturas de 1680°C bajo presión de 0.2 MPa, como a temperaturas de 2050°C bajo presión de 100 MPa, pero la diferencia radica que a más alta temperatura y presión se obtiene un mejor sinterizado.

En la *fig.(13)* se muestra la relación que existe entre la contracción de la pieza y la temperatura de sinterizado, tal que la contracción crece con el incremento de temperatura y presión. Además, a medida que crece el tiempo de sinterizado, también crece la contracción en la pieza.

III.2.f . Fenómenos secundarios.

A pesar que el tratamiento de este tema escapa del objetivo básico de este trabajo, es conveniente hacer una rápida mención sobre el mismo. El proceso primario, que es el que se ha presentado al tratar el fenómeno de la sinterización, es obviamente muy importante en lo que se refiere

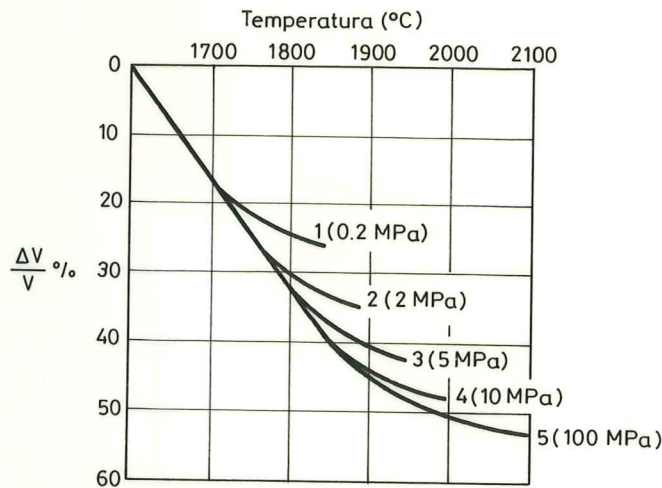


fig.(13) : Dependencia entre la temperatura y la contracción para piezas de Si_3N_4 , sinterizadas a distintas presiones en nitrógeno gaseoso.

a la composición del material, crecimiento de granos y densificación; pero además de este fenómeno, hay un gran número de *efectos secundarios* que ocurren durante el sinterizado. Estos efectos, incluyen problemas de reacciones químicas, óxidación, transición de fases, liberación de gases, etc.; y aunque no formen parte del proceso principal, provocan serios problemas en el conformado del material y normalmente su desconocimiento evita alcanzar el material deseado

III.3 . Algunos comentarios particulares sobre la sinterización de polvos.

III.3.a . Influencia de las altas presiones sobre componentes con ligaduras covalentes

15,16 .

El sinterizado bajo altas presiones, no sólo condiciona la estructura cristalina y las propiedades mecánicas del material, sino que también tiene gran importancia en la determinación de las propiedades electrónicas del producto (fuerzas de ligadura interatómica). También, el estudio de las estructuras electrónicas es muy importante, debido a que permite determinar la presión y temperatura para fabricar materiales compuestos de polvos con diferentes ligaduras interatómicas.

Particularmente para los materiales covalentes como los compuestos refractarios, se tiene que las fuertes fuerzas que generan las ligaduras atómicas, hacen muy dificultoso el proceso de compactación y posterior sinterizado de los polvos básicos. Esto se debe, a que estas fuerzas de ligaduras impiden la movilidad de materia por el mecanismo de difusión, como así también

bloquea el desarrollo de los flujos de dislocación. Además, los componentes básicos con ligaduras covalentes son normalmente muy duros y frágiles, impidiendo que se desarrollen fenómenos plásticos que ayudan a la densificación del material. Ciertamente, todo esto hace muy dificultosa la obtención de compuestos como los carburos de alta densidad, por el método de sinterización simple. Pero a muy altas temperaturas y presión de sinterizado, se ha observado la presencia de deformaciones plásticas y una mejor difusión de materia. Así, los polvos de carburo de titanio (TiC), carburo de zirconio (ZrC), carburo de wolframio (WC) y carburo de cromo (Cr_3C_2) han podido sinterizarse satisfactoriamente a temperaturas de $1673^\circ K$ bajo presiones e $100 Kbar$.

Las gráficas que representan la relación entre temperatura y densidad para la sinterización de distintos polvos básicos, tienen formas de una "S". Manteniendo esta misma forma, se puede observar que los polvos con ligadura covalente exigen mayor temperatura de sinterizado que cualquier otro. Esto puede verse en la *fig.(14)*, donde se grafica densidad relativa ρ_r (relación entre la densidad real y la teórica o bien, entre el volumen sólido y el total) en ordenadas vs. la temperatura relativa θ_r (relación entre la temperatura a que esta sometido y la respectiva temperatura de fusión) en abscisas.

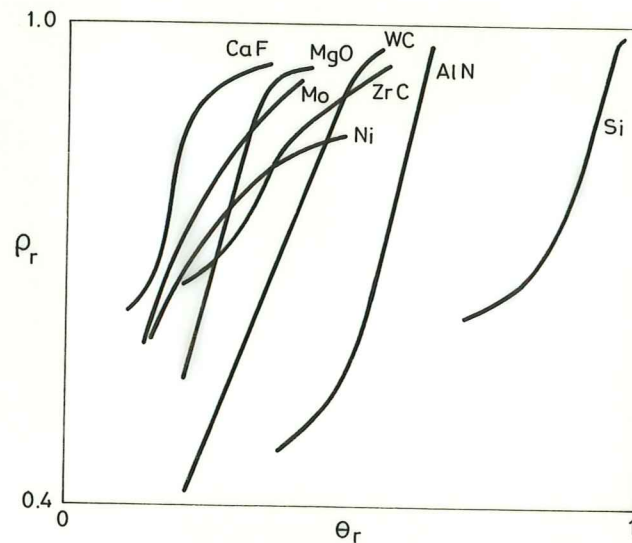


fig.(14) : || Densificación en función de la temperatura, para polvos de:
 CaF_2 , Mo , Ni , ZrC , MgO , WC , AlN , B , Si

III.3.b . Metalurgia de polvos: Endurecimiento de matrices metálicas mediante dispersión de óxidos ¹⁸ .

Como se ha mencionado a lo largo de este trabajo, la tecnología de los polvos, no es privativa del conformado de cerámicas puras o cerámicas-metal, sino también es muy utilizada para conformado de metales. Esta técnica, permite obtener aleaciones muy duras o super aleaciones, si a los polvos que conforman la matriz metálica, se añade una dispersión de partículas de óxido. Esto permite una gran libertad de fabricación, pudiendo variar la medida y cantidad de los componentes de polvo básico, tanto de la fase primaria (metal), como de la fase secundaria o dispersa (óxido). Así, el *endurecimiento por dispersión* se define como el proceso de fortalecimiento de un metal puro o aleación, por medio de una fase dispersa de óxido, estable. Este concepto se ha originado en la *SAP*(Sintered Aluminium Product), donde se había logrado reforzar el aluminio mediante una dispersión de segunda fase constituida por alúmina (óxido de aluminio - Al_2O_3). Luego se ha utilizado para lograr mayor resistencia en el níquel y otros metales.

La resistencia de las *aleaciones endurecidas por dispersión de óxido*, está asociada directamente a la cantidad de partículas de la fase secundaria (óxidos) (ver *fig.(15)*), en cambio la tenacidad de la nueva aleación, dependerá de la cantidad de partículas de la fase primaria (metal). Kothari ¹⁸ propone la siguiente expresión para obtener la tensión a la que se inicia la fluencia en estas aleaciones (límite del primer umbral de discontinuidad).

$$S_{alea.}^0 = \frac{1 + A V_D}{\sqrt{V_D}} S_{metal}^0 \quad ec.(11)$$

donde $S_{alea.}^0$ representa la tensión de fluencia de la aleación, S_{metal}^0 tensión de fluencia de la matriz metálica, V_D fracción de óxido en el volumen total y A un parámetro que depende de la matriz y del óxido (para agregados de alúmina en aluminio $A = 3.2$ y para aleaciones alúmina-níquel $A = 1.4$)

En la *fig.(15)*, se observa que el aluminio puro inicia su comportamiento plástico a bajas tensiones, pero con el agregado de óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido de titanio (TiO_2), el material endurece y crece su resistencia máxima, muy rápidamente. En la *fig.(16)*, puede verse la relación resistencia máxima-temperatura aplicada para distintas aleaciones super-duras. De ella se deduce que las aleaciones endurecidas pierden resistencia con el aumento de la temperatura, sin embargo, las aleaciones de aluminio-alúmina retienen una buena resistencia hasta $50^\circ C$ menos que el punto de fusión de la matriz metálica.

En las aleaciones endurecidas por dispersión de óxidos, no hay flujo plástico hasta alcanzar tensiones muy superiores a la tensión de fluencia de la matriz metálica. Esto hace que la aleación sea más frágil que el material metálico básico.

En la *fig.(17)* se presenta un breve diagrama de flujo, que muestra el proceso de fabricación de una aleación de aluminio endurecida por medio de una dispersión de óxido en la matriz.

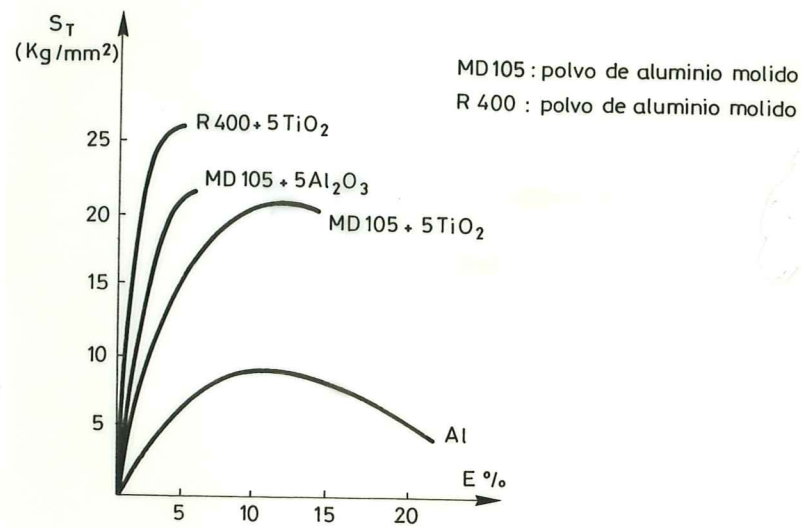


fig.(15) : ||Curvas de resistencia a la tracción, para algunas aleaciones metal-óxido.

1. Fe + 10% Al_2O_3
2. Ni + 10% Al_2O_3
3. SAP (Al + 10% Al_2O_3)
4. TD - Niquel
5. Al + 5% TiO_2
6. Al

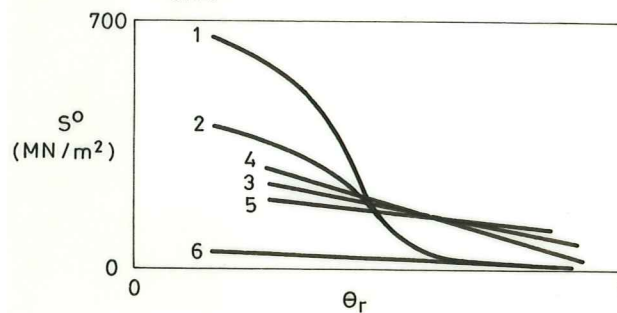


fig.(16) : ||Relación resistencia máxima-temperatura relativa ($\theta_r = \theta/\theta_{fu}$) para distintas aleaciones metálicas super-duras..

IV . MODELO MECANICO-NUMERICO PARA SIMULAR EL COMPORTAMIENTO DE UN SISTEMA DE POLVOS SOMETIDOS A COMPACTACION ISOSTATICA EN CALIENTE ^{10,13,20,21} .

IV.1. . Introducción .

En este apartado se hace una presentación breve del modelo numérico de compactación de

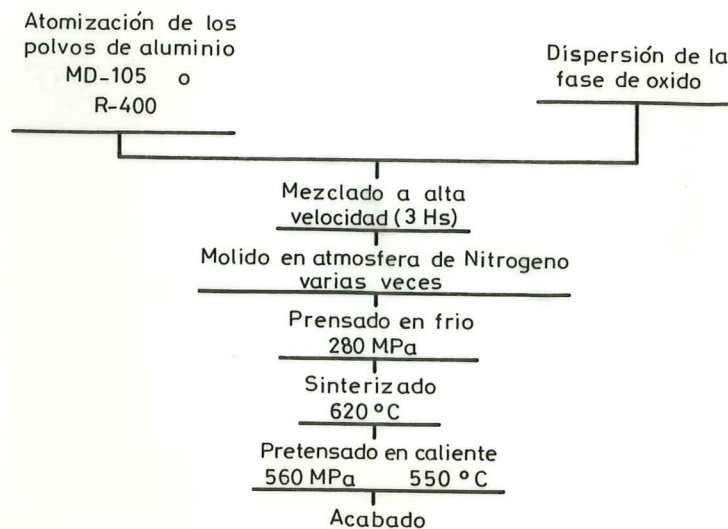


fig.(17) : ||Proceso de fabricación del aluminio endurecido por dispersión de óxido.

polvos desarrollado por Abouaf en su tesis doctoral ¹³ . El objeto es describir uno de los pocos modelos formulados en este campo, con la finalidad de introducir el concepto de los mecanismos del conformado mediante presión y temperatura a partir de una formulación termodinámica. No obstante, los detalles sobre este modelo deben consultarse en las referencias de origen ^{13,20,21} , ya que su tratamiento exhaustivo escapa de esta revisión.

Como se ha visto en apartados anteriores, la técnica de presión isostática en caliente permite obtener materiales con densidades relativas próxima a las teóricas y con una microestructura isótropa y homogénea. Durante ensayos de deformación en el tiempo, realizados con alúminas y superaleaciones metálicas ²¹ ya sinterizadas, se ha podido observar que se produce un incremento en el tamaño de los granos del material, de la misma manera que ocurre durante sus etapas de fabricación por la técnica de compactación isostática en caliente. En otras palabras, la modelización mecánica numérica del fenómeno de compactación de polvos cerámicos y/o metálicos, puede ser simulada mediante una analogía con el fenómeno de deformación viscoelástica (ver Ref. ²¹) Esta misma analogía puede encontrarse con la teoría de la plasticidad, es por ello que Abouaf a propuesto también en su tesis un modelo de simulación con pequeñas deformaciones elásticas y grandes deformaciones plástica. Es este último, el modelo que se presentará a continuación.

IV.2. . Ecuación constitutiva.

IV.2.a . Introducción .

Recientes estudios de Arzt ²⁰ , junto a experimentaciones de laboratorio, han demostrado que durante la aplicación de la presión isostática en caliente se producen cambios en el tensor de tensiones a medida que avanza el frente de densificación. Además, tanto la temperatura como los gradientes de densidad en verde, pueden generar tensiones muy grandes que provoquen la

microfisuración prematura a medida que sinterizan los granos. Junto a estos fenómenos, hay que tener en cuenta la rigidez de los moldes contenedores, pues cambian considerablemente las condiciones de contorno. De todo esto surge como necesario el estudio de un modelo mecánico-numérico que simule el comportamiento multiaxial de los polvos que están sometidos a complicadas condiciones de carga.

El modelo que presenta Abouaf ¹³, considera en forma desacoplada el fenómeno de difusión de calor a través del sólido, del comportamiento mecánico macroscópico que simula el fenómeno de compactación-sinterizado.

A una escala macroscópica, un sistema de polvos sueltos, puede considerarse como un *medio continuo* con una densidad relativa* ρ_r . Esta es una variable interna del modelo, cuya evolución depende del proceso plástico, y representa la repartición de materia y poros.

IV.2.a . Presentación termodinámica del problema ^{13,14,22} .

El material que se trata de modelizar es un medio poroso, compuesto por un sistema de partículas sueltas que se tratarán conjuntamente como un medio continuo.

Los mecanismos físicos capaces de provocar una deformación macroscópica, pueden resumirse en dos puntos:

- *mecanismos reversibles*: problemas termoelásticos.
- *mecanismos irreversibles*: plasticidad instantánea (o viscoplasticidad ²⁰), que simula el flujo entre partículas y el sinterizado.

La densidad relativa puede definirse en la configuración relajada, es decir donde la deformación termoelástica es nula, como:

$$\rho_r = \left. \frac{V_s}{V_T} \right|_{conf. \text{ relaj.}} = \left. \frac{m}{m_s} \right|_{conf. \text{ relaj.}} \quad ec.(12)$$

donde V_s es el volumen de la parte sólida, V_T es el volumen total ($V_T = V_s + V_v$), V_v el volumen de vacíos, $m = M/V_T$ la masa volúmica aparente, M la masa total, $m_s = M/V_s$ la masa volúmica de la parte sólida; tal que todas las variables están medidas en la configuración relajada.

IV.2.b . Definición de parámetros y configuraciones de un punto en el espacio.

* *Nota:*

$\rho_r = [\text{volumen de la parte sólida} / (\text{volumen de la parte sólida} + \text{volumen de poros})]_{conf. \text{ relaj.}}$.

Además de la temperatura de referencia θ_0 y la densidad relativa de referencia $(\rho_r)_0$, es necesario presentar las cuatro configuraciones que admite el modelo (utiliza la clasificación de Lee): la *configuración de referencia* (0) donde las tensiones y deformaciones son nulas para una temperatura θ_0 y una densidad relativa ρ_0 ; la *configuración actual* (t) que corresponde al tiempo actual t ; la *configuración relajada o intermedia* ($\bar{t}$) corresponde a un estado que se obtiene por una descarga virtual instantánea de cada partícula, además de un retorno a la temperatura de referencia, es decir cuando las deformaciones termoelásticas son nulas (esta configuración aparece por una transformación termoelástica instantánea); y por último la *configuración rotada* (R), que es poco usual, pero necesaria para sistemas anisótropos.

Entre las configuraciones (0), (t), ($\bar{t}$) y (R), se definen las aplicaciones lineales tangentes o gradientes de desplazamientos en la manera clásica (ver anexo-I). Es decir:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{F} &= \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{x}_0} && \text{gradiente de desplazamiento} \\
 \mathbf{F}^e &= \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{x}_{\bar{t}}} && \text{transformación elástica} \\
 \mathbf{F}^p &= \frac{\partial \mathbf{x}_{\bar{t}}}{\partial \mathbf{x}_R} && \text{transformación plástica} \\
 \mathbf{F}^R &= \frac{\partial \mathbf{x}_R}{\partial \mathbf{x}_0} && \text{transformación rotada del tintero director}
 \end{aligned}
 \tag{ec.(13)}$$

Las relaciones de descomposición de las aplicaciones lineales, resultan de la regla de derivación de la cadena. Es decir:

$$\mathbf{F} = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{x}_0} = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{x}_{\bar{t}}} \frac{\partial \mathbf{x}_{\bar{t}}}{\partial \mathbf{x}_R} \frac{\partial \mathbf{x}_R}{\partial \mathbf{x}_0} = \mathbf{F}^e \mathbf{F}^p \mathbf{F}^R
 \tag{ec.(14)}$$

La descomposición polar de la transformación $\mathbf{F}$, puede consultarse en el apartado I.2 del anexo-I.

IV.2.c . Definición de la ley constitutiva y la ley de fluencia plástica.

El modelo define las siguientes variables de estado termodinámicas:

- El tensor de deformación elástica (ver Anexo-I):

$$\mathbf{E}^e = \frac{1}{2} (\mathbf{C}^e - \mathbf{G})
 \tag{ec.(15)}$$

- La densidad relativa (ec.(12)):

$$\rho_r = \frac{V_s}{V_T} \Big|_{conf. \text{ relaj.}} = \frac{m}{m_s} \Big|_{conf. \text{ relaj.}} \quad ec.(16)$$

- La temperatura absoluta: θ .
- La rotación del triedro director (ec.(13)):

$$\mathbf{F}^R = \frac{\partial \mathbf{x}_R}{\partial \mathbf{x}_0} \quad ec.(17)$$

Pero teniendo en cuenta que se tratarán materiales homogéneos e isotrópos, las leyes de comportamiento son independiente de la orientación del triedro local respecto de su posición en la configuración de referencia, por lo tanto resulta irrelevante considerar como variable la transformación de la rotación de este triedro en cada configuración. Esto significa, considerar:

La rotación del triedro director (ec.(13)):

$$\mathbf{F}^R = \frac{\partial \mathbf{x}_R}{\partial \mathbf{x}_0} = \mathbf{I} \quad ec.(18)$$

En caso de considerar esta transformación, se recomienda consultar la referencia ¹³.

Combinando la forma local euleriana del primer principio de la termodinámica ($m \dot{w} = \mathbf{T}:\mathbf{D} + m r - \text{div } \mathbf{q}$) (ec.(13) anexo-II), con la forma local euleriana de la desigualdad de Clausius-Duhem ($\dot{\eta} - \frac{r}{\theta} + \frac{1}{m} \text{div} \left(\frac{\mathbf{q}}{\theta} \right) \geq 0$) (ec.(22) anexo-II), resulta la disipación local por unidad de masa, o producción interna de entropía (ec.(23) anexo-II), como:

$$\Xi = \theta \dot{\eta} - \dot{w} + \left(\frac{\mathbf{T}:\mathbf{D}}{m} \right) - \frac{1}{\theta m} \mathbf{q} \cdot \nabla \theta \geq 0 \quad ec.(19)$$

donde w es la energía interna específica, η la densidad de entropía, $\mathbf{q}$ el campo vectorial del flujo de calor, $\mathbf{T}$ el tensor de tensiones de Cauchy en la configuración actual, y $\mathbf{D}$ el tensor velocidad de deformación.

Considerando la *función de energía libre específica de Helmholtz* $\bar{\Psi}$ (ec.(36) Anexo-II), en la ec.(19), se puede escribir la disipación como (ec.(39) Anexo-II):

$$\Xi = \left(\frac{\mathbf{T}:\mathbf{D}}{m} \right) - \dot{\bar{\Psi}} - \frac{1}{\theta} \frac{1}{m} \mathbf{q} \cdot \nabla \theta - \eta \dot{\theta} \geq 0$$

con:

$$\begin{aligned} \bar{\Psi} &= \bar{\Psi}(\mathbf{E}^e; \theta; \boldsymbol{\alpha}; \boldsymbol{\beta}) \\ \dot{\bar{\Psi}} &= \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \mathbf{E}^e} : \dot{\mathbf{E}}^e + \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \theta} \dot{\theta} + \underbrace{\frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \boldsymbol{\alpha}} \cdot \dot{\boldsymbol{\alpha}}}_{\frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \rho_r} \dot{\rho}_r} + \underbrace{\frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \boldsymbol{\beta}} \cdot \dot{\boldsymbol{\beta}}}_0 \end{aligned} \quad \text{ec.(20)}$$

donde sólo se considera la densidad relativa $\boldsymbol{\alpha} = \{\rho_r\}$ como única variable interna plástica, en tanto las otras variables internas $\boldsymbol{\beta} = \{0\}$ son nulas.

El término que describe la *potencia deformativa* se puede expresar como (ec.(29) Anexo-I):

$$\frac{\mathbf{T}:\mathbf{D}}{m} = \frac{1}{m} \bar{\mathbf{S}}^e : \dot{\mathbf{E}}^e + \frac{1}{m} \bar{\mathbf{P}} : \mathbf{L}^p \quad \text{ec.(21)}$$

siendo $\bar{\mathbf{S}}^e = \frac{1}{J} \mathbf{S}^e$ un tensor simétrico, que sólo difiere en J del segundo tensor de Piola-Kirchoff en la configuración relajada $\mathbf{S}^e$; y $\bar{\mathbf{P}} = \frac{1}{J} \mathbf{P}$ un tensor que sólo conserva la simetría para materiales isótropos y sólo difiere en J del tensor de Mandel $\mathbf{P}$.

La regla de evolución de la densidad relativa $\dot{\rho}_r$, que interviene en el término $\frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \rho_r} \dot{\rho}_r$, se puede escribir en función del determinante de la transformación $\mathbf{F}^p$. Así, la relación que hay entre la densidad en la configuración inicial y actual, resulta:

$$\frac{(\rho_r)_0}{\rho_r} = \det |\mathbf{F}^p| \quad \text{ec.(22)}$$

tal que derivando respecto al tiempo, se tiene:

$$\frac{(\rho_r)_0 \dot{\rho}_r}{\rho_r^2} = \overline{\det |\mathbf{F}^p|} = \text{cof}(\mathbf{F}^p) : \dot{\mathbf{F}}^p \quad \text{ec. (23)}$$

pero $(\mathbf{F}^p)^{-1} = \frac{\text{cof}(\mathbf{F}^p)}{\det |\mathbf{F}^p|}$, de modo tal que la ec.(23) se puede escribir como:

$$\dot{\rho}_r = -\rho_r \mathbf{I} : \left(\dot{\mathbf{F}}^p \mathbf{F}^{p-1} \right) = -\rho_r \text{tr} \left(\underbrace{\dot{\mathbf{F}}^p \mathbf{F}^{p-1}}_{\mathbf{L}^p} \right) \quad \text{ec. (24)}$$

Sustituyendo las ecs.(24 y 21) en la ec.(20) y teniendo en cuenta que se procede desacoplando el comportamiento de conducción térmica del mecánico, se tiene un proceso térmico estable cuando se resuelve el problema mecánico $\dot{\theta} = 0$. De aquí resulta, en la configuración relajada, la siguiente expresión para la disipación por unidad de masa:

$$\Xi = \underbrace{\left(\frac{1}{m} \bar{S}^e - \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \mathbf{E}^e} \right) : \dot{\mathbf{E}}^e}_{\Xi^e = 0} + \underbrace{\left(\frac{1}{m} \bar{P} + \rho_r \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \rho_r} \mathbf{I} \right) : \mathbf{L}^p}_{\Xi^p} - \underbrace{\frac{1}{\theta m} \mathbf{q} \cdot \nabla \theta}_{\Xi_\theta} \geq 0 \quad \text{ec. (25)}$$

es importante notar en esta última, que el término $\rho_r \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \rho_r} \mathbf{I}$ es una presión suplementaria por unidad de masa. Esta presión constituye la *fuerza motriz de sinterizado* en ausencia de otras presiones externas.

El cumplimiento de la ec.(25), se consigue si se cumplen los siguientes requisitos:

- La deformación elástica es reversible, por lo tanto en ausencia de degradación de rigidez su disipación debe ser nula (ver ec.(25)). Resultando así, la siguiente ley constitutiva:

$$\bar{S}^e = m \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \mathbf{E}^e} \quad \text{ec. (26)}$$

- Suponiendo que los términos de disipación plástica y térmica son desacoplados, se puede exigir que ambos sean separadamente nulos o positivos. Esto es:

$$\Xi^p = \frac{1}{m} \bar{\mathbf{P}} : \mathbf{L}^p = \frac{1}{m} \bar{\mathbf{P}} : \underbrace{\left(\lambda \frac{\partial \bar{\mathcal{G}}(\bar{\mathbf{P}}; \rho_r; \theta)}{\partial \bar{\mathbf{P}}} \right)}_{\text{flujo plást.}} \geq 0 \quad \text{ec. (27)}$$

$$\Xi_\theta = -\frac{1}{\theta} \frac{1}{m^0} \bar{\mathbf{q}} \cdot \nabla \theta = -\frac{1}{\theta} \frac{1}{m^0} \Omega_\theta \geq 0$$

siendo* $\bar{\bar{\mathbf{P}}} = \bar{\mathbf{P}} + \rho_r m \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \rho_r} \mathbf{I}$; $\bar{\mathcal{G}}(\bar{\mathbf{P}}; \rho_r; \theta)$ la función de potencial plástico, convexa en $\bar{\mathbf{P}}$;

$\Omega_\theta = -\frac{1}{2} \mathcal{K}_\theta \|\nabla \theta\|^2$ el potencial de disipación térmico (ec.(30) cap.IV); $\bar{\mathbf{q}} = \frac{\partial \Omega_\theta}{\partial \nabla \theta} = -\mathcal{K}_\theta \nabla \theta$ el vector de flujo de calor; $\mathcal{K}_\theta$ una función positiva de θ , denominada coeficiente de conductividad térmica.

IV.2.d . Caso particular de la ley constitutiva para pequeñas deformaciones elásticas.

Para el problema particular de compactación de polvos, se puede considerar que el proceso es prácticamente inelástico, tal que las deformaciones plásticas son mucho mayores que las elásticas, pudiéndose considerar sin mayores errores que se trata de un problema de pequeñas deformaciones elásticas. Esto permite simplificar la formulación del modelo, pudiendo ahora expresar:

* Nota: Se define el desviador de $\bar{\mathbf{P}}$ como:

$$\begin{aligned} dev(\bar{\mathbf{P}}) &= \bar{\mathbf{P}} - \frac{tr(\bar{\mathbf{P}})}{3} \mathbf{I} \\ dev(\bar{\bar{\mathbf{P}}}) &= \bar{\bar{\mathbf{P}}} - (T_m - p_s) \mathbf{I} = \underbrace{\bar{\bar{\mathbf{P}}} + p_s \mathbf{I}}_{\mathbf{T}} - T_m \mathbf{I} = dev(\mathbf{T}) = \mathbf{s} \end{aligned}$$

con:

$$\begin{aligned} \bar{\bar{\mathbf{P}}} &= \begin{bmatrix} T_{11} - p_s & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} - p_s & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} - p_s \end{bmatrix} \\ tr(\bar{\bar{\mathbf{P}}}) &= (T_{11} + T_{22} + T_{33}) - 3p_s = 3 T_m - 3 p_s \end{aligned}$$

$$\mathbf{F}^e \approx \mathbf{I} \longrightarrow \mathbf{E}^e = \boldsymbol{\epsilon}^e \quad \text{ec. (28)}$$

siendo $\boldsymbol{\epsilon}^e$ la deformación elástica infinitesimal. Además, la masa volúmica en las configuraciones actuales y relajada se confunden. Con esta simplificación, se puede escribir los tensores de tensiones antes expresados, como:

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{S}}^e &= \mathbf{S}^e = \mathbf{S} = \mathbf{T} \\ \bar{\mathbf{P}} &= \mathbf{P} = \mathbf{T} \\ \bar{\bar{\mathbf{P}}} &= \mathbf{T} + \underbrace{\rho_r m \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \rho_r}}_{\mathbf{p}_s} \mathbf{I} \end{aligned} \quad \text{ec. (29)}$$

tal que sus invariantes son: $J_1 = 0$, $J_2 = \frac{1}{2} \mathbf{s} : \mathbf{s}$ y $J_3 = \det |\mathbf{s}|$. Además, se tiene que $\bar{\bar{I}}_1 = \text{tr}(\bar{\bar{\mathbf{P}}})$ de donde resulta que $\frac{\partial \bar{\bar{I}}_1}{\partial \bar{\bar{\mathbf{P}}}} = \mathbf{I}$, $\frac{\partial J_2}{\partial \bar{\mathbf{T}}} = \frac{\partial J_2}{\partial \bar{\mathbf{P}}} = \mathbf{s}$ y $\frac{\partial J_3}{\partial \bar{\mathbf{T}}} = \frac{\partial J_3}{\partial \bar{\mathbf{P}}} = \text{dev}(\text{cof} \mathbf{s})$

El tensor velocidad de deformación en la configuración intermedia, se puede expresar ahora como:

$$\mathbf{D} = \dot{\boldsymbol{\epsilon}}^e + \mathbf{D}^p \quad \text{ec. (30)}$$

puesto que $\mathbf{F}^p \approx \mathbf{F}$, se tiene que $\mathbf{D}^e \longrightarrow \dot{\boldsymbol{\epsilon}}^e$

IV.2.e . Potencial plástico y energía libre.

Dado que se trata de un material isótropo, las leyes de comportamiento no dependen de la orientación del triedro local, por lo tanto se traduce en una independencia de las funciones de potencial plástico y energía libre, respecto de la posición de este triedro local. De esta forma, se consigue que estas funciones dependan sólo de los invariantes de los tensores $\bar{\bar{\mathbf{P}}}$ y $\boldsymbol{\epsilon}^e$. Esto es:

$$\begin{aligned} \text{Potenc. plástico: } \bar{\bar{g}}(\bar{\bar{\mathbf{P}}}; \rho_r; \theta) &= \bar{\bar{g}}(\bar{\bar{I}}_1; \bar{\bar{I}}_2 \bar{\bar{I}}_3; \rho_r; \theta) \\ \text{Energía libre: } \bar{\Psi}(\boldsymbol{\epsilon}^e; \theta; \rho_r) &= \bar{\Psi}(I'_1; I'_2; I'_3; \theta; \rho_r) \end{aligned} \quad \text{ec. (31)}$$

siendo $\bar{\bar{I}}_i$ los invariantes del tensor $\bar{\bar{\mathbf{P}}}$, en tanto I'_i representan a los invariantes del tensor $\boldsymbol{\epsilon}^e$.

De esta forma, se puede definir la ley constitutiva ec.(26) como:

$$\mathbf{T} = m \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \boldsymbol{\epsilon}^e} = m \left[\frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial I'_1} \mathbf{I} + \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial I'_2} \boldsymbol{\epsilon}^e + \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial I'_3} \text{cof}(\boldsymbol{\epsilon}^e) \right] \quad \text{ec. (32)}$$

con :

$$\text{cof}(\boldsymbol{\epsilon}^e) = \det(\boldsymbol{\epsilon}^e) (\boldsymbol{\epsilon}^e)^{-1}$$

Y la ley de flujo plástico ec.(27), como:

$$\mathbf{L}^p = \dot{\lambda} \frac{\partial \bar{\mathcal{G}}(\bar{\bar{\mathbf{P}}}; \rho_r; \theta)}{\partial \bar{\bar{\mathbf{P}}}} = \left[\frac{\partial \bar{\mathcal{G}}}{\partial \bar{\bar{I}}_1} \mathbf{I} + \frac{\partial \bar{\mathcal{G}}}{\partial \bar{\bar{I}}_2} \bar{\bar{\mathbf{P}}} + \frac{\partial \bar{\mathcal{G}}}{\partial \bar{\bar{I}}_3} \text{cof}(\bar{\bar{\mathbf{P}}}) \right] \quad \text{ec. (33)}$$

de donde surge que $\mathbf{L}^p$ es simétrico si $\bar{\bar{\mathbf{P}}}$ cumple la condición de simetría. En este caso se puede escribir:

$$\mathbf{D}^p \equiv \mathbf{L}^p = \dot{\lambda} \frac{\partial \bar{\mathcal{G}}}{\partial \bar{\bar{\mathbf{P}}}} ; \quad \forall \bar{\bar{\mathbf{P}}} \text{ sim.} \quad \text{ec. (34)}$$

Se supone ahora la existencia de una *función de tensión uniaxial equivalente*, del tipo:

$$\bar{\bar{P}}^{eq} = \bar{\bar{P}}^{eq}(\bar{\bar{I}}_1; J_2; J_3; \rho_r) \quad \text{ec. (35)}$$

Tal que la función potencial se puede expresar como:

$$\bar{\mathcal{G}}(\bar{\bar{\mathbf{P}}}; \rho_r; \theta) \equiv \bar{\mathcal{G}}(\bar{\bar{P}}^{eq}; \theta) \quad \text{ec. (36)}$$

$\bar{\bar{P}}^{eq}$ es la tensión uniaxial equivalente definida para un estado de tensiones multiaxial, para un material no-poroso e incompresible ($\rho_r = 1$), en tanto es una media de la tensión efectiva

sufrida por los granos de un sistema poroso ($\rho_r < 1$). De acuerdo a la ec.(36), se puede expresar el flujo plástico, como:

$$\mathbf{D}^p \equiv \mathbf{L}^p = \dot{\lambda} \frac{\partial \bar{G}}{\partial \bar{P}^{eq}} \frac{\partial \bar{P}^{eq}}{\partial \bar{\mathbf{P}}} ; \quad \forall \bar{\mathbf{P}} \text{ sim.} \quad ec.(37)$$

Sustituyendo esta última en la ec.(24), se puede escribir la ley de evolución de la densidad relativa, como:

$$\dot{\rho}_r = -\rho_r \operatorname{tr}(\mathbf{L}^p) = -3\rho_r \dot{\lambda} \frac{\partial \bar{G}}{\partial \bar{P}^{eq}} \frac{\partial \bar{P}^{eq}}{\partial \bar{I}_1} \quad ec.(38)$$

Habiendo expresado la tensión de Cauchy ($\mathbf{T}$) en función de la energía libre ($\bar{\Psi}$) ; la velocidad de deformación plástica ($\mathbf{D}^p$) y la densidad relativa (ρ_r) como funciones dependientes del potencial plástico; sólo queda por definir las funciones de energía libre y potencial plástico.

Definición del potencial plástico: La función de potencial que se define, sirve tanto para procesos de compactación en frío como en caliente, ya que el efecto de temperatura se tiene en cuenta en la ley constitutiva ec.(26). Además, debido al desacoplamiento entre el fenómeno de conductividad térmica y el problema mecánico, se resuelve primero el problema térmico hasta alcanzar un estado de equilibrio, y luego se resuelve el problema mecánico.

Una forma particular de definir la tensión uniaxial equivalente es la siguiente:

$$\left(\bar{P}^{eq}\right)^2 = 3a_1(\rho_r)J_2 + a_2(\rho_r)\bar{I}_1^2 \quad ec.(39)$$

siendo $a_1(\rho_r)$ y $a_2(\rho_r)$ dos funciones de la densidad relativa, que representan la localización de tensiones generada por la porosidad (ver fig.(18)). Cuando $\rho_r \approx 0$ (polvos sueltos), estas funciones tienden a infinito y por lo tanto la función de potencial se asemeja a la de un material friccional; en cambio cuando $\rho_r = 1$ (densidad teórica), estas funciones tienden a: $a_1(1) = 1$ y $a_2(1) = 0$ y la función de potencial se asemeja a la de Von Mises (ver fig.(19)). Es importante observar en este último caso, como a medida que crece la densidad relativa, se centra el eje de la función de potencial.

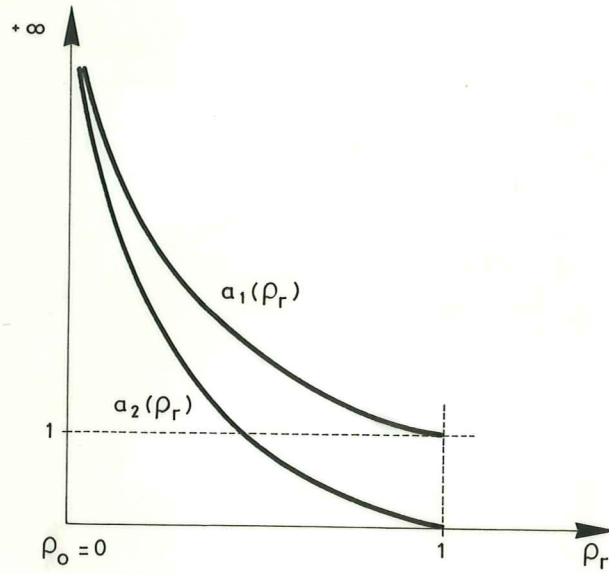


fig.(18) : ||Formas de las funciones de localización a_1 y a_2 .

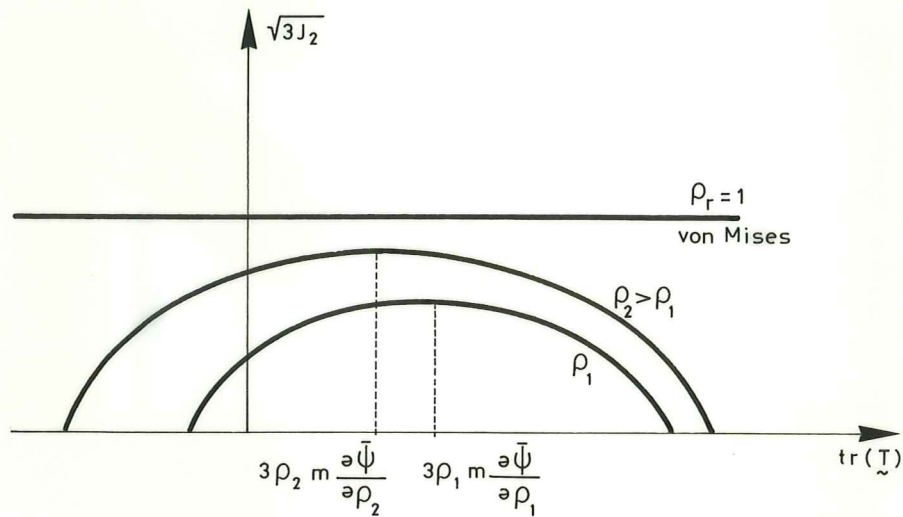


fig.(19) : ||Función de potencial plastica expresada según un plano meridiano.

Sustituyendo la ec.(39) en la ec.(37), resulta:

$$\mathbf{D}^p = \dot{\lambda} \frac{\partial \bar{\mathcal{G}}}{\partial \bar{\mathbf{P}}^{eq}} \frac{1}{\bar{\mathbf{P}}^{eq}} \left[\frac{3}{2} a_1 \mathbf{s} + a_2 \bar{\mathbf{I}}_1 \mathbf{I} \right] \quad ec.(40)$$

Teniendo en cuenta la tensión uniaxial equivalente, se puede expresar la función de potencial plástico, en plasticidad asociada, de diversa formas, no obstante hay una manera simple que

consiste en relacionarla con la energía mecánica disipada plásticamente durante una deformación a temperatura constante *ec.*(27). Es decir

$$\Xi^p = \frac{1}{m} \bar{\bar{\mathbf{P}}} : \mathbf{L}^p = \frac{1}{m} \bar{\bar{\mathbf{P}}} : \left(\dot{\lambda} \frac{\partial \bar{\mathcal{G}}}{\partial \bar{\mathbf{P}}} \right) = \frac{1}{m_s} \bar{\bar{P}}^{eq} \left(\dot{\lambda} \frac{\partial \bar{\mathcal{G}}}{\partial \bar{P}} \right) \longrightarrow \bar{\bar{\mathbf{P}}} : \mathbf{D}^p = \rho_r \bar{\bar{P}}^{eq} (D^p)^{eq} = \bar{\mathcal{G}} \quad \text{ec.}(41)$$

sustituida en la *ec.*(40), se tiene:

$$\mathbf{D}^p = \dot{\lambda} \rho_r \frac{(D^p)^{eq}}{\bar{\bar{P}}^{eq}} \left[\frac{3}{2} a_1 \mathbf{s} + a_2 \bar{\bar{I}}_1 \mathbf{I} \right] \quad \text{ec.}(42)$$

Obsérvese que la velocidad de deformación plástica, puede descomponerse en una parte desviadora y una volumétrica que es la responsable de la compactación. Esto es:

$$\begin{aligned} \mathbf{d}^p &= dev(\mathbf{D}^p) = \rho_r \frac{(D^p)^{eq}}{\bar{\bar{P}}^{eq}} \frac{3a_1}{2} \mathbf{s} && \text{parte desviadora} \\ \mathbf{D}_v^p &= \rho_r \frac{(D^p)^{eq}}{\bar{\bar{P}}^{eq}} 3a_2 \bar{\bar{I}}_1 \mathbf{I} && \text{parte volumétrica} \end{aligned} \quad \text{ec.}(43)$$

Sustituyendo las *ecs.*(39 y 41) en la *ec.*(38), se obtiene la siguiente ley de evolución para la densidad relativa:

$$D_v^p \equiv \frac{\rho_r}{\dot{\rho}_r} = \frac{(D^p)^{eq}}{\bar{\bar{P}}^{eq}} 3a_2 \bar{\bar{I}}_1 \quad \text{ec.}(44)$$

y así, se obtiene la velocidad de deformación plástica equivalente en la forma de von Mises. Esto es:

$$(D^p)^{eq} = \frac{1}{\rho} \sqrt{\frac{2}{3a_1} \mathbf{d}^p : \mathbf{d}^p + \frac{1}{9a_2} (D_v^p)^2} \quad \text{ec.}(45)$$

Definición de la función de energía libre: En la ec.(31), se expresa la energía libre específica, para un material isotrópico, en función de los tres invariantes del tensor de pequeñas deformaciones elásticas ϵ^e , de la densidad relativa ρ_r y de la temperatura específica θ . En este apartado se define una función que depende de los dos primeros invariantes, despreciando la influencia del tercer invariante de ϵ^e . Su forma final, luego de una serie de pasos algebraicos (ver Ref. ^{13,14}), queda:

$$\begin{aligned} \bar{\Psi}(\mathcal{E}^e; \theta; \rho_r) &\longrightarrow \bar{\Psi}(\epsilon^e; \theta; \rho_r) = \bar{\Psi}(I'_1; I'_2; I'_3; \theta; \rho_r) \approx \bar{\Psi}(I'_1; I'_2; \theta; \rho_r) \\ m\bar{\Psi}(I'_1; I'_2; \theta; \rho_r) &= \rho_r m_s \bar{\Psi} = \underbrace{\frac{1}{2} \lambda_L (I'_1)^2 + 2\mu_L I'_2 - \left(\lambda_L + \frac{2}{3} \mu_L \right) I'_1 \ln \frac{m_s(\theta_0)}{m_s(\theta)}}_{m\bar{\Psi}_1} + \rho_r m_s \bar{\Psi}_2(\rho_r; \theta) \end{aligned}$$

ec.(46)

esta expresión es válida un para coeficiente de dilatación térmica α_θ constante e independiente de ρ_r . $\lambda_L(\rho_r; \theta)$ y $\mu_L(\rho_r; \theta)$ son los coeficientes de Lamé; $\bar{\Psi}_1$ la energía libre termo-elástica; $\bar{\Psi}_2$ la energía térmica por agitación de los átomos más la densidad de energía superficial*; y θ y θ_0 las temperaturas actuales y de origen, respectivamente.

Sustituyendo la ec.(46) en la ec.(32), resulta la ley de comportamiento termoelástico, a través de una formulación hiperelástica:

$$\mathbf{T} = m \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \epsilon^e} = \rho_r m_s \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \epsilon^e} = \left(\lambda_L + \frac{2}{3} \mu_L \right) \left(I'_1 - \ln \frac{m_s(\theta_0)}{m_s(\theta)} \right) \mathbf{I} + 2\mu_L \text{dev}(\epsilon^e) \quad \text{ec.(47)}$$

En ciertos casos conviene presentar la ley constitutiva en forma hipoeelástica, que se obtiene mediante una derivación temporal objetiva de la ec.(47) (para mayores detalles, consultar la referencia de origen ¹³)

* Nota: La densidad de energía superficial $\bar{\gamma}^0$, expresada en el apartado III.2, es una parte de $\bar{\Psi}_2$. Para esta energía superficial, siempre es posible formular, en la configuración relajada, una ecuación del tipo:

$$\frac{1}{(\rho_r)_0} d\rho_r = \frac{1}{V_T^0} dV_T = f(\bar{\gamma}^0; \theta; t)$$

Sustituyendo la ec.(46) en el término que expresa la presión de sinterizado en la ec.(29), se puede presentar la presión suplementaria como:

$$p_s = \rho_r m \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \rho_r} = \rho_r^2 m_s \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \rho_r} = \frac{1}{2} \lambda'_L (I'_1)^2 + 2 \mu'_L I'_2 - \left(\lambda'_L + \frac{2}{3} \mu'_L \right) I'_1 \ln \frac{m_s(\theta_0)}{m_s(\theta)} + \rho_r^2 m_s \frac{\partial \bar{\Psi}_2}{\partial \rho_r}$$

ec.(48)

siendo $\lambda'_L = \rho_r \frac{\partial \lambda_L}{\partial \rho_r} - \lambda_L$ y $\mu'_L = \rho_r \frac{\partial \mu_L}{\partial \rho_r} - \mu_L$, dos constantes que dependen de los coeficientes de Lamé, y que pueden simplificarse, a partir de la siguiente relación empírica lineal. Es decir:

$$\begin{aligned} \lambda'_L(\rho_r; \theta) &\approx -(1-A)\lambda_L(\rho_r; \theta) \\ \mu'_L(\rho_r; \theta) &\approx -(1-A)\mu_L(\rho_r; \theta) \end{aligned}$$

ec.(49)

tal que A es un coeficiente que varía entre 2 y 4 según sea el tipo de porosidad.

IV.2.f . Ecuación de conducción del calor.

A partir de la forma clásica de Helmholtz para expresar la energía libre (*Anexo II ecs.(36 y 40)*), se puede presentar la energía interna específica como:

$$w(\epsilon; \theta; \mathbf{p}) = \Psi(\epsilon; \theta; \mathbf{p}) + \theta \eta(\epsilon; \theta; \mathbf{p})$$

ec.(50)

Pero la *densidad de entropía específica* puede presentarse para un proceso térmico estable (isotérmico $\dot{\theta} = 0$) ³² (*Anexo II ec.(45b)*) como: $\eta = -\frac{\partial \Psi(\epsilon; \theta; \mathbf{p})}{\partial \theta}$. Sustituyendo esta última en la ec.(50), y luego haciendo la derivada temporal de la energía interna, se tiene:

$$\begin{aligned} w(\epsilon; \theta; \mathbf{p}) &= \Psi(\epsilon; \theta; \mathbf{p}) - \theta \frac{\partial \Psi(\epsilon; \theta; \mathbf{p})}{\partial \theta} \\ \dot{w} &= \dot{\Psi} - \dot{\theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} - \theta \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) \\ \dot{w} &= \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \epsilon} - \theta \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta \partial \epsilon} \right) : \dot{\epsilon} + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{p}} - \theta \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta \partial \mathbf{p}} \right) \cdot \dot{\mathbf{p}} - \theta \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} \dot{\theta} \end{aligned}$$

ec.(51)

Teniendo en cuenta que se trata de un problema térmico desacoplado, se sustituye esta última ecuación en la forma local Euleriana del primer principio de la Termodinámica (*Anexo*

// ec.(13)), y luego teniendo en cuenta la ley de conducción e Fourier $\bar{q} = -K_\theta \nabla \theta$, resulta la forma clásica de la ecuación de conducción del calor (para más detalle en las deducciones, es recomendable ver una formulación análoga que se presenta en el cap.IV, apart. IV.2):

$$-\theta \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} \dot{\theta} = r - \frac{1}{m^0} \operatorname{div}(\bar{q}) \quad \text{ec.(52)}$$

siendo K_θ el coeficiente de conductividad térmica, $c_k = -\theta (\partial^2 \Psi / \partial \theta^2)$ el calor específico a volumen constante y $r = Q_{prop}/m$ el calor interno del material por unidad de masa.

IV.2.g . Sinterizado por presión isostática en caliente.

Si se introduce una presión externa p_s^0 , durante el proceso de sinterizado, se incrementa la respectiva fuerza motriz. Así, la presión resultante que debe considerarse será la que se ha definido en la ec.(48), más esta presión externa. Esto es:

$$p'_s = p_s + p_s^0 = \rho_r m \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \rho_r} + p_s^0 \quad \text{ec.(53)}$$

CAPITULO IV

COMPORTAMIENTO MECANICO-TERMICO DE LOS PULVIMATERIALES

I . INTRODUCCION.

En este capítulo se presenta una propuesta de la ley general de comportamiento termo-mecánico para los pulvimateriales*, tanto para su etapa de fabricación, como para su etapa de servicio.

En la primera parte de este capítulo, se hace una reseña sobre las propiedades térmicas y mecánicas más destacadas de los pulvimateriales, y luego se hace una propuesta de modelo constitutivo que trate en forma amplia el comportamiento de estos geomateriales. Es importante notar que, en las referencias consultadas, no hay modelos que permitan realizar un análisis completo del comportamiento de estos materiales (durante la etapa de fabricación y servicio). Una presentación parcial sobre el comportamiento en la etapa de fabricación, se puede encontrar en la referencia ³⁰, y en las refs. ^{9,10} algunas ideas sobre el comportamiento mecánico del material en servicio.

II . NOCIONES PREVIAS SOBRE MECANICA DE FRACTURA.

Entre las razones que han limitado el uso extensivo de los materiales cerámicos se encuentra su fragilidad. La *fractura frágil*, es a menudo un vocablo utilizado para referirse a materiales cuya rotura ocurre en forma catastrófica con pequeñas deformaciones. Esta definición de *fractura frágil* es imprecisa, debido a que no considera si la iniciación y propagación de la fisura se desarrolla por debajo o por encima de la tensión de fluencia ¹⁰. Con el sentido de evitar ambigüedades, se define la *fractura frágil ideal*, como el fallo provocado por la propagación de una o varias fisuras cuando la tensión en la cabeza de la fisura es menor que la tensión de fluencia, y por lo tanto no se desarrollan mecanismos plásticos (mecanismos dúctiles). En la práctica, los materiales frágiles muestran una limitada capacidad plástica en el extremo de la fisura.

II.1 . Resistencia teórica.

* Nota: materiales fabricados a partir de la tecnología de compactación de polvos (ver cap. III).

Se denomina resistencia teórica o ideal de un material, a aquella que surge de considerar sólo las fuerzas de ligaduras interatómicas (para los cerámicos se tienen ligaduras *iónicas* y *covalentes*, y en menor grado ligaduras *metálicas*). Esta resistencia ideal, presupone que la microestructura del material no tiene ninguna clase de defectos (dislocaciones, puntos defectuosos, microfisuras, agregados extraños, etc.), es decir que su microestructura es uniforme y homogénea. Según lo antes mencionado, la magnitud de la resistencia teórica, sólo sirve para conocer el *límite superior* que tiene este parámetro, por lo tanto sirve como referencia para estimar la bondad del proceso de fabricación.

La resistencia teórica a tracción, es la tensión de tracción requerida para separar dos planos interatómicos adyacentes, que están vinculados por fuerzas de ligaduras interatómicas. En forma análoga se define la resistencia teórica al corte, como la tensión de corte requerida para deslizar un plano atómico respecto de su adyacente.

La energía total de un átomo w_a puede obtenerse como la suma de las energías de los electrones que la componen, de aquí que la energía de dos átomos separados entre sí una distancia muy grande, vale $2w_a$. Las moléculas estables están formadas por dos átomos, cuya separación es c_i^0 , y su energía total $w_0 < 2w_a$, siendo ésta la mínima energía potencial (configuración de equilibrio) *fig.1*. La diferencia entre energías $2w_a - w_0$ se la denomina *energía de ligadura entre dos átomos*. El valor de c_i^0 y la *energía de ligadura*, depende de la naturaleza de los átomos y de la temperatura del sistema.

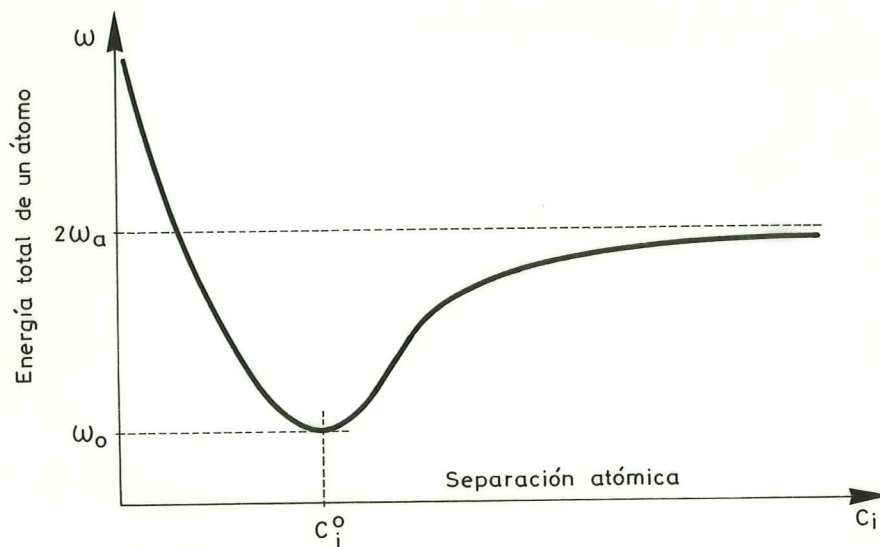


fig.(1) : Variación de la energía total entre dos átomos, en función de la distancia interatómica c_i ref. ¹⁰.

Existen cinco tipos de ligaduras: covalente, iónica, metálica, de Van der Waal y de hidrógeno. En la tabla 1, se puede ver el tipo de ligadura y la energía de ligadura para algunos sistemas atómicos.

Tabla I: ENERGIA DE LIGADURA PARA ALGUNOS SISTEMAS ATOMICOS ¹⁰		
<i>Sist. Atómico</i>	<i>Tipo de Ligadura</i>	<i>Ener. de Ligadura (eV)</i>
Na-Na	metálica	0.8
Cu-Cu *	metálica	2.0
Cr-Cr *	metálica	1.9
Al-Al	metálica	1.7
Au-Au	metálica	2.3
Na-Cl +	iónica	4.2
Na-Br +	iónica	3.8
Na-I +	iónica	3.2
H-H	covalente	4.5
C-C	covalente	6.3
Si-Si	covalente	6.2

* (Parcialmente covalente). + (no totalmente iónica)

De la tabla anterior se destaca notoriamente que las ligaduras covalentes son las más fuertes (en término de energía de ligadura), seguidas de la iónicas y por último las metálicas. Puesto que la *resistencia teórica* depende de la ruptura de las ligaduras inter-atómicas, resulta inmediato que los materiales covalentes son más resistentes.

Cuando el sistema atómico está en equilibrio, su energía total es w_0 , que a su vez es la *energía potencial del sistema*. Si un átomo es desplazado de su posición de equilibrio mediante una fuerza, queda alterada la energía potencial en un dw . La magnitud de esta perturbación energética es proporcional a la fuerza aplicada, por la distancia recorrida por el átomo. Esto es:

$$S = \frac{dw}{dc_i} \quad ec.(1)$$

siendo ésta, una fuerza por unidad de área o tensión. Así, la pendiente de la curva *energía-separación*, da una curva *fuerza-separación* (ver *fig.2*), tal que en el estado de equilibrio esta relación fuerza-separación es nula.

Basado en este concepto, Orowan ¹⁰, obtuvo en 1949 la resistencia teórica a tracción de un material ideal, basada en parámetros atómicos. Para ello es necesario conocer la curva de la *fig.2* del material en estudio, de donde surge la fuerza máxima teórica S_{th} . El conocimiento exacto de esta curva es muy difícil, por lo que Orowan la aproximó por medio de una senoide (ver línea de trazos en *fig.2*), y a partir de ésta dedujo que la resistencia teórica a tracción, para un dado desplazamiento u , vale:

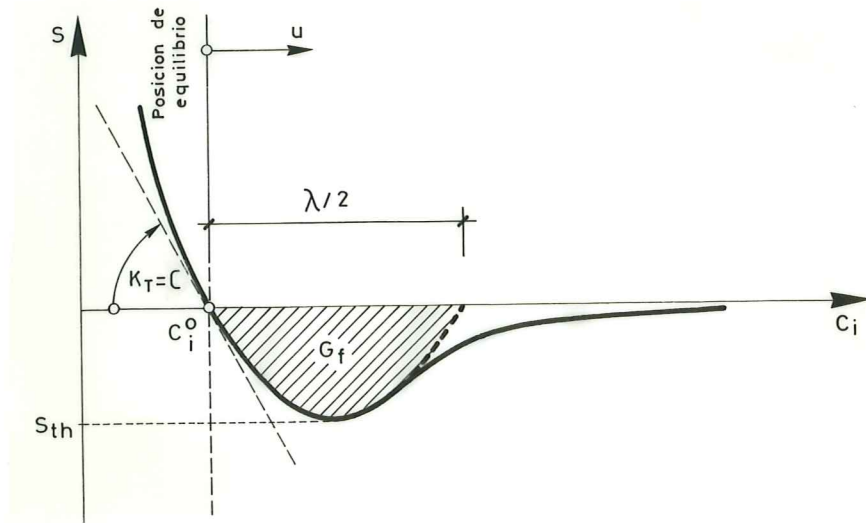


fig.(2) : Curva "fuerza-separación" obtenida a partir de una curva "energía-separación" de fig.(1). ref 10 .

$$S = S_{th} \sin \left(\frac{2\pi \overbrace{(c_i - c_i^0)}^u}{\ell} \right) \quad ec.(2)$$

donde ℓ es la longitud de onda del senoide. Se podría haber supuesto cualquier otra curva que aproxime la relación carga-desplazamiento inter-atómico. De la ec.(2) se deduce el modulo de elasticidad teórico tangente C , el cual resulta proporcional a k_T , que es la pendiente que tiene la curva de la fig.2, para cada c_i . Esto es:

$$C = \frac{dS}{dE} = \frac{dS}{du} \frac{du}{dE} = k_T \frac{du}{dE} \quad ec.(3)$$

$$C = S_{th} \frac{2\pi}{\ell} \cos \left(\frac{2\pi u}{\ell} \right) \frac{du}{dE} \quad ec.(4)$$

Pero para problemas con pequeños desplazamientos se puede escribir (ver fig.3):

$$C = S_{th} \underbrace{\frac{2\pi}{\ell} \cos\left(\frac{2\pi u}{\ell}\right)}_{\approx 1} \underbrace{\frac{du}{dE}}_{c_i^0} = S_{th} \frac{2\pi c_i^0}{\ell} \quad \text{ec.(5)}$$

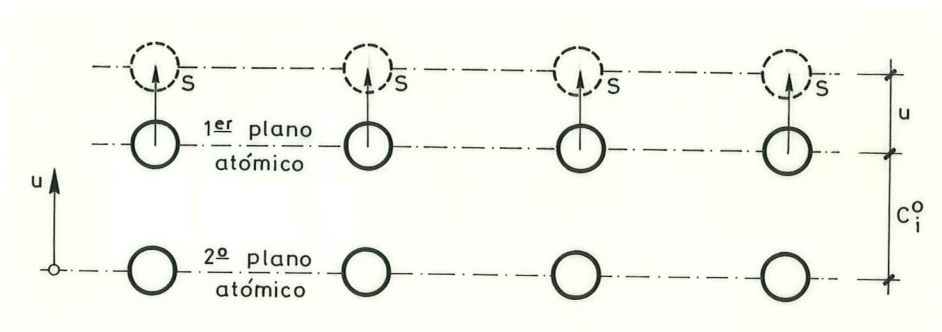


fig.(3) : ||Separación entre dos planos inter-atómicos.

A continuación se presentan dos tablas que muestran la resistencia teórica a tracción y el valor experimental de esta en algunos materiales:

Tabla II : RESISTENCIA TEORICA PARA SEPARAR DOS PLANOS ATOMICOS ADYACENTES. (ecs.(2 y 5)).

Material	Tip. de ligadura	Est. Cristal.	$C[GN/m^2]$ (5)	$S_{th}[GN/m^2]$ (2)
Diamante (C)	covalente	cúbica	1210	205
Silicio (Si)	covalente	cúbica	188	32
Alumina (Al_2O_3)	covalente	hexagonal	460	46
Clor. de Sodio ($NaCl$)	iónica	cúbica	44	4.3
Magnesia (MgO)	iónica	cúbica	245	37
Hierro α (αFe)	metálica	cuerp.cub.cent.	132	30
Cobre (Cu)	metálica	cara cub.cent.	192	39
Zinc (Zn)	metálica	paq.hexa.cerr.	35	3.8

Tabla III: RESISTENCIA EXPERIMENTAL DE ALGUNOS MATERIALES.

Material	Tens. fluen. $S[MN/m^2]$	Resis. flex. $S_f[MN/m^2]$	$C[GN/m^2]$	Densidad $\rho[Mg/m^3]$
Acero (baj. cont. de C)	227		207	7.9
Aleac. ($Al - Cu$)	413		72	2.8
Aleac. (Mg)	241		41	1.7
(Si_3N_4)		680	310	3.2
(SiC)		510	380	3.1
(Al_2O_3)		480	364	3.8
Vidrio		90	69	2.5
Fib. de Vidrio		595	69	1.7
Nylon		55	3	1.1
Madera		135	14	0.3
Hormigón		19	19	2.5

II.2 . Trabajo de Fractura - Resistencia teórica Modo I.

Durante el estado de deformación que se alcanza mientras se aplica una carga cuasi-estática (período de aplicación de la carga mucho menor que el período fundamental de la estructura), se desarrolla un trabajo que se almacena en forma de *energía de deformación*. Cuando esta energía alcanza la magnitud de la *densidad de energía superficial del material* $2\bar{\gamma}^0$, ocurre la fractura separándose la pieza en dos partes, donde cada una de ellas recupera su deformación inicial, en tanto la energía acumulada se relaja como trabajo de fractura.

La *densidad de energía superficial del material* $2\bar{\gamma}^0$ se define como el trabajo reversible necesario para crear dos nuevas superficies, por adición de nuevos átomos en cada una de ellas. Por otro lado, esta energía es igual a la *energía de fractura por unidad de área fracturada* G_f (área encerrada por la curva fuerza-desplazamiento. fig.(2) y ver ref. ⁴³), cuando el trabajo plástico por unidad de área fracturada es nulo $\bar{\gamma}^p = 0$ *, esto es:

$$G_f \simeq \int_0^{L/2} S_{th} \sin\left(\frac{2\pi u}{\ell}\right) du = S_{th} \frac{\ell}{\pi} \quad ec.(6)$$

y de aquí surge que el trabajo total realizado, para desarrollar una superficie de fractura A_f será :

* Nota ^{9,10} : La energía de fractura G_f incluye la energía superficial del material $2\bar{\gamma}^0$, y el trabajo plástico por unidad de área $\bar{\gamma}^p$: $G_f = \bar{\gamma}^p + 2\bar{\gamma}^0$. El factor 2 que multiplica la energía superficial, se debe a las dos superficies creadas a cada lado del plano de fractura.

$$W_f = G_f A_f = S_{th} \frac{\ell A_f}{\pi} \quad ec.(7)$$

tal que para un material frágil, es decir cuando $\bar{\gamma}^p \rightarrow 0$, se puede escribir el trabajo total como:

$$W_f = G_f A_f \simeq 2 \bar{\gamma}^0 A_f \quad ec.(8)$$

de donde surge que:

$$\bar{\gamma}^0 = \frac{W_f}{2 A_f} = \frac{G_f}{2} = \frac{S_{th} \ell}{2 \pi} \quad ec.(9)$$

Conociendo ℓ a través de la ec.(5), se puede escribir la ec. (9) en función de la resistencia teórica del material. Esto es:

$$\bar{\gamma}^0 = \frac{S_{th}}{2 \pi} \left(\frac{S_{th} 2 \pi c_i^0}{C} \right) = \frac{S_{th}^2 c_i^0}{C} \quad ec.(10)$$

II.3 . Resistencia teórica al corte.

Frenkel ¹⁰ en 1926 estimó la resistencia teórica al corte de un cristal mediante un modelo atómico simple (*fig.(4)*). En esta misma figura se observa una distribución atómica, cuya distancia interplanar es a^0 y la distancia interatómica vale c_i^0 . Si se aplica una tensión cortante τ , como se muestra en la figura, los átomos superiores se mueven respecto a los inferiores una distancia $c_i^0/2$, en el sentido de aplicación de τ , situación donde encuentra un nuevo estado de equilibrio atómico*. Vale decir que entre las dos posiciones de equilibrio ($c_i^0/4$), hay un máximo en la tensión cortante. Por simplicidad, la variación de la tensión cortante se adopta en forma senoidal, como muestra la *fig.(4)*. De esta forma se tiene:

$$\tau = \tau_{th} \sin \left(\frac{2\pi u}{c_i^0} \right) \quad ec.(11)$$

* Nota: El vector que va desde un punto correspondiente a una posición de equilibrio atómico estable, a otro punto correspondiente a una nueva posición de equilibrio atómico estable se lo conoce como vector de Burge, y se lo representa como: $\mathbf{b}$.

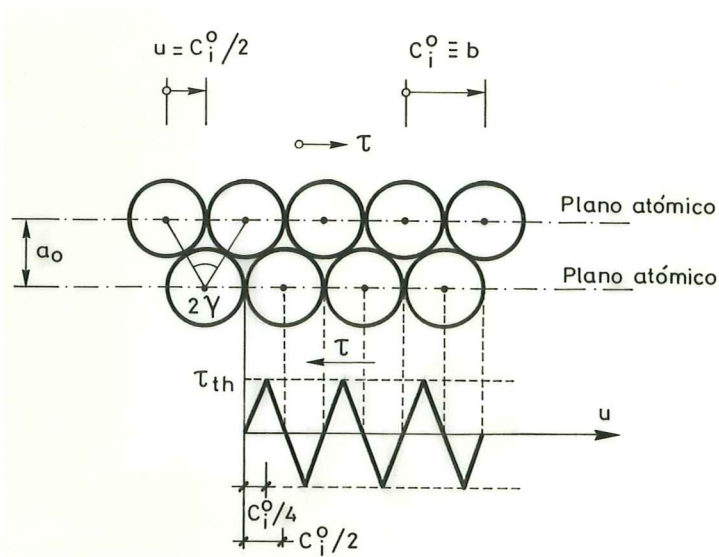


fig.(4) : ||Variación de la tensión cortante.

tal que para pequeños desplazamientos se puede sustituir el seno por su argumento:

$$\tau = \tau_{th} \frac{2\pi u}{c_i^0} \quad ec.(12)$$

El módulo de rigidez al corte, puede escribirse como:

$$G = \frac{d\tau}{d\gamma} = \frac{d\tau}{du} \frac{du}{d\gamma} = k_T^G \frac{du}{d\gamma} \quad ec.(13)$$

Como se trata de un problema de pequeños desplazamientos, se puede sustituir la ec.(12) en la ec.(13) y luego sustituir en esta última $du/d\gamma = a^0$; de donde resulta el siguiente módulo de rigidez distorsional:

$$G = \left(\tau_{th} \frac{2\pi}{c_i^0} \right) a^0 \quad ec.(14)$$

Para materiales con estructura cristalina cúbica, se tiene que $a^0 \simeq c_i^0$. Con esta consideración, se puede escribir la ec.(14) como:

$$G = \tau_{th} 2\pi \quad ec.(15)$$

En la siguiente tabla (tabla IV) ¹⁰, se relacionan las tensiones tangenciales experimentales y teóricas, y se presenta el módulo de rigidez al corte teórico.

Tabla IV : TENSION TANGENCIAL TEORICA Y MODULO DISTORSIONAL TEORICO

Material	Est. Cristal.	G [GN/m^2]	τ_{th} [GN/m^2]	τ_{ex} [MN/m^2]
Cobre (Cu)	car.cub.cent.	30.8	1.2	0.93
Oro (Au)	car.cub.cent.	19.0	0.74	0.49
Plata (Ag)	car.cub.cent.	19.7	0.77	0.54
Aluminio (Al)	car.cub.cent.	23.0	2.62	0.76
Hierro (Fe)	cuer.cub.cent.	60.0	6.6	1.47
Alumina (Al_2O_3)	hexagonal	147	16.9	
Zinc (Zn)	paq.hexa.cerr.	38.0	2.30	0.29
Grafito (C)	hexagonal	2.3	0.12	

De la tabla IV surge con claridad que la resistencia al corte obtenida experimentalmente es varios ordenes de magnitud inferior a la teórica.

II.4 . Razones para no considerar el comportamiento ideal de los materiales.

En los apartados anteriores se ha tratado ligeramente el concepto de resistencia teórica para modo I de fractura (separación de caras de fisura), y para modo II de fractura (deslizamiento entre caras de fisura). Se ha mencionado también que los valores de resistencia teórica son mayores, en varios ordenes de magnitud, que los valores experimentales. Esto que parece una inconsistencia en la teoría desarrollada, no es tal si se piensa que el material teórico no adolece de ningún tipo de defecto (dislocaciones, microfisuras, poros, etc.), estado utópico para los materiales reales; donde la experiencia indica que solo los problemas de dislocaciones y microfracturas son los principales responsables de la disminución de la resistencia del material.

Es importante recordar que los materiales cuya fractura viene determinada por movimientos de dislocaciones (fenómeno plástico), se denominan materiales dúctiles, en cambio los materiales cuya fractura es determinada por el crecimiento de las microfisuras, se denominan materiales frágiles. En la práctica es difícil que estos fenómenos actúen totalmente independientes, por el contrario actúan ambos con preponderancia de uno sobre el otro, según el material sea más dúctil o más frágil.

Estos defectos se pueden considerar en la resistencia teórica a través del criterio de *concentración de tensiones*. Así, se asimilan las microfisuras a elipses muy delgadas donde se determina la tensión límite que puede soportar el material en la cabeza de cada elipse; y se relaciona esta tensión con la resistencia teórica del material. Esta nueva tensión será considerada como la resistencia teórica, que tiene en cuenta los problemas de microfisuración previa. Así, según Inglis ¹⁰, la tensión máxima en una elipse delgada se concentra en la cabeza de la elipse, y vale (*fig.(5)*):

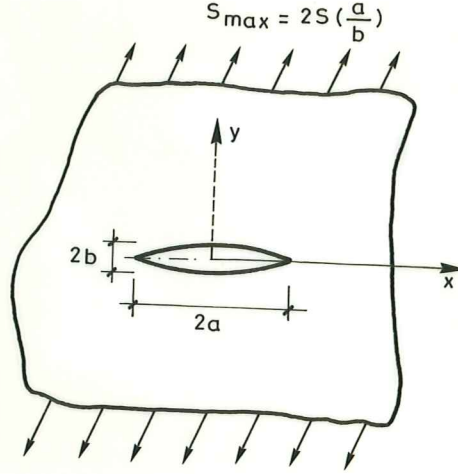


fig.(5) : ||Micro fisura elíptica, sometida a una tensión uniforme en el plano.

$$S_{max} = 2 S \left(\frac{a}{b} \right) \quad ec.(16)$$

Donde a y b son los semiejes mayores y menores de la elipse, respectivamente. Asimilando esta elipse a una microfisura, se tiene que la ruptura vendrá cuándo la tensión máxima S_{max} sobrepase la resistencia teórica S_{th} . Esto es, a partir de las ecs.(16 y 10):

$$S_{max} = S_{th}$$

$$2 S \left(\frac{a}{b} \right) = \sqrt{\frac{C\gamma^0}{c_i^0}} \quad ec.(17)$$

siendo c_i^0 la distancia interatómica de equilibrio estable. De la ec.(17), resulta la tensión de fractura como:

$$S_f = \sqrt{\frac{C\gamma^0}{4 c_i^0} \frac{b^2}{a^2}} \quad ec.(18)$$

Haciendo la hipótesis que, para fisuras cuya relación $\frac{b}{a} \ll \frac{1}{2}$, donde se cumple que $b \rightarrow 0$, se puede sustituir la expresión anterior por la siguiente ¹⁰, quedando la tensión de fractura expresada como:

$$S_f \simeq \sqrt{\frac{C\bar{\gamma}^0}{4a}} \quad ec.(19)$$

Por medio del balance energético introducido por la teoría de Griffith (1920) ^{9,10}, se sabe que una fisura es inestable y se propaga, si la energía almacenada supera a la energía superficial del material $2\bar{\gamma}^0$. Esta teoría permite determinar la tensión de fractura en un modo alternativo al expresado en la ec.(19), de donde resulta ¹⁰:

$$S_f = \sqrt{\frac{2 C\bar{\gamma}^0}{(1-\nu^2) \pi a}} \quad , \text{ para def. plana} \quad ec.(20)$$

$$\text{y } S_f = \sqrt{\frac{2 C\bar{\gamma}^0}{\pi a}} \quad , \text{ para tens. plana}$$

Para materiales muy frágiles, donde la energía plástica disipada durante la fractura es poco importante, se puede introducir en las expresiones de Griffith la energía de fractura en vez de la energía superficial: $G_f \simeq 2\bar{\gamma}^0$.

Las ecs.(20) permiten ver la influencia del tamaño de la micro fisura en la resistencia a la fractura del material (ver fig.(6))

Una generalización de las ecs.(20), para un material con un cierto grado de comportamiento plástico, ha sido propuesta por Irwin y Orowan. Esta generalización se basa en una simple modificación de las expresiones de Griffith, consistentes en sustituir en ellas la energía superficial del material por la energía de fractura, la cual incluye el término del trabajo plástico realizado. Esto es:

$$G_f = \bar{\gamma}^p + 2\bar{\gamma}^0 \quad ec.(21)$$

La forma de medir la energía de fractura G_f , se realiza mediante un ensayo de tracción con control de desplazamientos. Graficando la relación *carga-desplazamiento* $F - u$ y luego integrando el área de esta curva, se tiene la energía total disipada W_f . La energía de fractura será la que surge de hacer el cociente entre la energía total disipada y el área de la fractura ¹⁰ $G_f = \frac{W_f}{A_f}$ (fig.(7)).

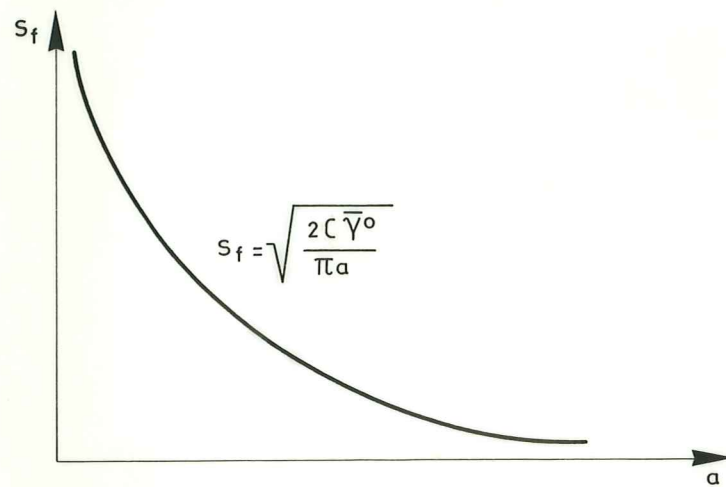


fig.(6) : || Resistencia de un material frágil, en función de la medida de las microfisuras existentes en la masa del sólido.

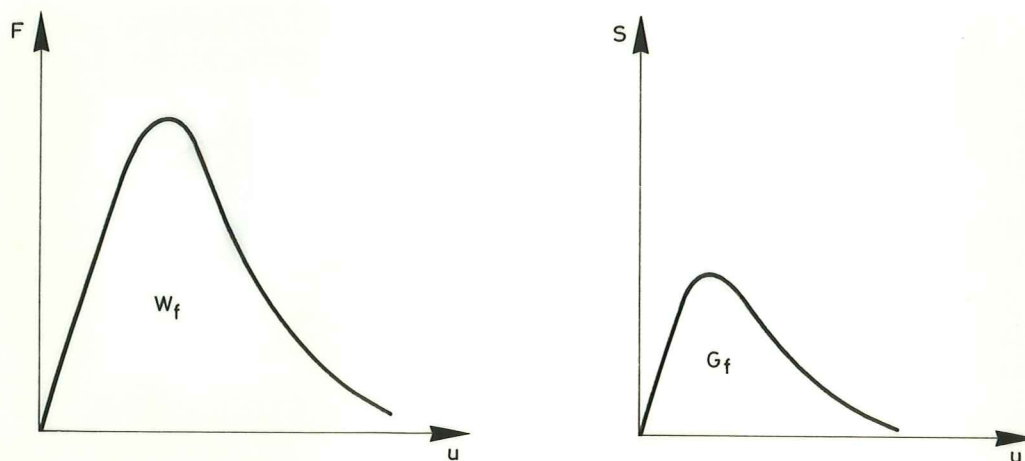


fig.(7) : || Curva típica de comportamiento de un material sometido a un ensayo de tracción.

II.5 . Relación entre energía relajada y factor de intensidad de tensiones.

Se considera en este apartado la energía de fractura en Modo I G_f , la cual es una característica del material. Formulando el factor de intensidad de tensiones K_I en una fisura elíptica muy

delgada ¹⁰ , se puede demostrar la relación que existe entre este factor y la energía relajada. Esto es:

$$\begin{aligned} \text{Para tensión plana:} \quad K_I &= \sqrt{2C\bar{\gamma}^0} = \sqrt{CG_f} \\ \text{Para deformación plana:} \quad K_I &= \sqrt{\frac{2C\bar{\gamma}^0}{1-\nu^2}} = \sqrt{\frac{CG_f}{1-\nu^2}} \end{aligned} \quad \text{ec.(22)}$$

Y en cualquier caso plano, la relación entre este factor de intensidad y la tensión de fractura vale:

$$\left. \begin{aligned} \text{Para tensión plana:} \quad S_f &= \sqrt{\frac{2C\bar{\gamma}^0}{\pi a}} \\ \text{Para deformación plana:} \quad S_f &= \sqrt{\frac{2C\bar{\gamma}^0}{(1-\nu^2)\pi a}} \end{aligned} \right\} = S_f = \frac{K_I}{\sqrt{\pi a}} \quad \text{ec.(23)}$$

III . COMPORTAMIENTO DE LOS “PULVIMATERIALES” RESPECTO A LA TEMPERATURA Y LOS FENOMENOS VISCOELASTICOS.

III.1 . Resistencia de los cerámicos.

Resulta de gran utilidad comparar entre sí la resistencia de algunos cerámicos ingenieriles. Para ello, en la tabla V se se presenta su resistencia junto a algunas propiedades mecánicas de estos materiales. Los valores aquí presentados han sido extraídos de la ref. ¹⁰ , y es muy probable que difieran de los presentados por otros autores, debido a que actúan muchos factores en su determinación, como son: • La forma de realizar el ensayo, • Tamaño de la muestra ensayada, • Tipos de técnicas utilizadas en su fabricación, etc.

Tabla V : PROPIEDADES MECANICAS DE ALGUNOS CERAMICOS

Material	M. Young $C[GN/m^2]$	E. Supe. $\bar{\gamma}^0[J/m^2]$	R. flex. $S[MN/m^2]$	R. comp. $S_C[MN/m^2]$	grano μm	defecto. μm
Si_3N_4 (comp. en frio)	160	10	150	500	0.5	40
Si_3N_4 (HIP)	310	12	680	827	0.8	10
SiC	380	15	500	1100	6	28
Al_2O_3	360	14	260	1200	50	90
Cordierita (Vidr. Cera.)	160		145			
UO_2	193	8	170	680	8	50
MgO	310	5	200	700	25	25

III.2 . Efecto de la temperatura en la resistencia a fractura.

Debido a que los materiales cerámicos se utilizan a menudo a muy altas temperaturas, es importante estudiar el efecto de la temperatura en el cambio de su resistencia a la fractura S_f .

La *fig.(8)* muestra la variación de la resistencia a la fractura en función de la temperatura. En esta figura se pueden ver tres regiones de comportamiento: a) Frágil, b) Frágil-dúctil, c) Dúctil con endurecimiento. Tanto la forma de comportamiento como los rangos de validez de cada región no son totalmente generalizables a todos los materiales cerámicos (curvas experimentales pueden verse en Ref. ^{9,18}).

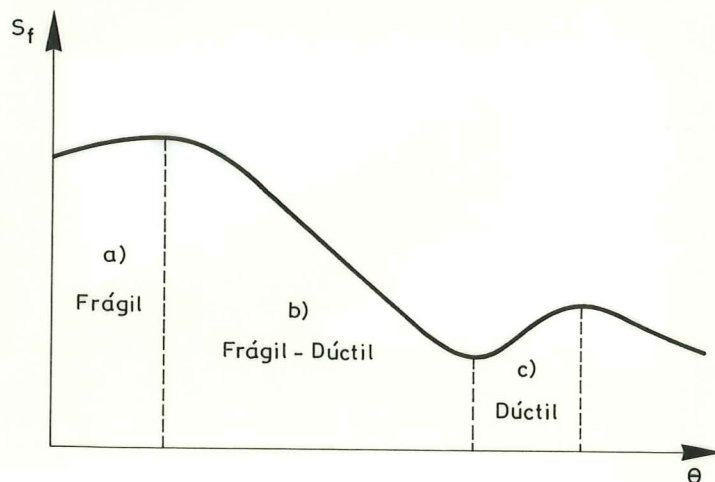


fig.(8) : Relación "tensión de fractura-temperatura", para los materiales cerámicos.

En la **región (a)**, la fractura ocurre por el crecimiento de una microfisura preexistente en el material. La tensión requerida para propagar la fisura en cada punto defectuoso viene dada por la *ec.(23)*. Esta tensión crece ligeramente con el aumento de la temperatura *fig.(8)*, debido a que G_f crece como consecuencia de un aumento en el trabajo plástico $\bar{\gamma}'$ (*ec.(21)*), en tanto el módulo de Young decrece ligeramente.

En la **región (b)**, la fractura cambia de mecanismo de origen, pasando de producirse por el crecimiento de una microfisura preexistente, a producirse por el crecimiento de una microfisura provocada por una deformación inelástica del mismo proceso.

En la **región (c)**, la fractura se produce después que las microfisuras toman dimensión macroscópica, y a menudo provienen de la propagación de una fisura iniciada por el fenómeno inelástico. Esta propagación es exitada por el fenómeno de deslizamiento entre granos.

III.3 . Mecanismo de deslizamiento en la red cristalina.

Este mecanismo de deslizamiento entre granos es típico de los fenómenos plásticos. Ocurre normalmente en metales, en cambio en materiales cerámicos con ligaduras iónicas y/o covalentes, se desarrollan fuerzas que reducen o impiden el desarrollo de este mecanismo. Esta imposibilidad se debe también a que en los cerámicos el vector de Burge $\mathbf{b}$ es bastante más grande que en los metales, como consecuencia de la compleja estructura cristalina de estos materiales.

Desde un punto de vista citológico, hay dos tipos de deformaciones plásticas (*fig.(9)*): a) la más común, provocada por un deslizamiento cizallante, y b) aquella provocada por un deslizamiento simétrico dentro de una banda.

La tensión requerida para provocar una deformación plástica en un simple cristal, se deduce de la fuerza cortante que obra en el plano del deslizamiento (*fig.(10)*). Si el plano normal forma un ángulo φ con la fuerza aplicada, la tensión en dicho plano vale $\tau_{cri} = (F/A) \cos \varphi$. Si la dirección del deslizamiento forma un ángulo ϑ con la dirección de carga, la tensión crítica de deslizamiento valdrá :

$$\tau_{cri} = \left(\frac{F}{A} \right) \cos \varphi \cos \vartheta \quad \text{ec.(24)}$$

Este mecanismo de deslizamiento se ve favorecido con el incremento de la temperatura debido a que las fuerzas de cohesión se relajan, por lo tanto, a medida que aumenta la temperatura se necesita menor tensión de cizallamiento para producir el mismo desplazamiento. Cuando se trabaja con un sistema policristalino, hay varios obstáculos que impiden el deslizamiento. Estos obstáculos pueden clasificarse en dos categorías: 1) Obstáculos que impiden las grandes

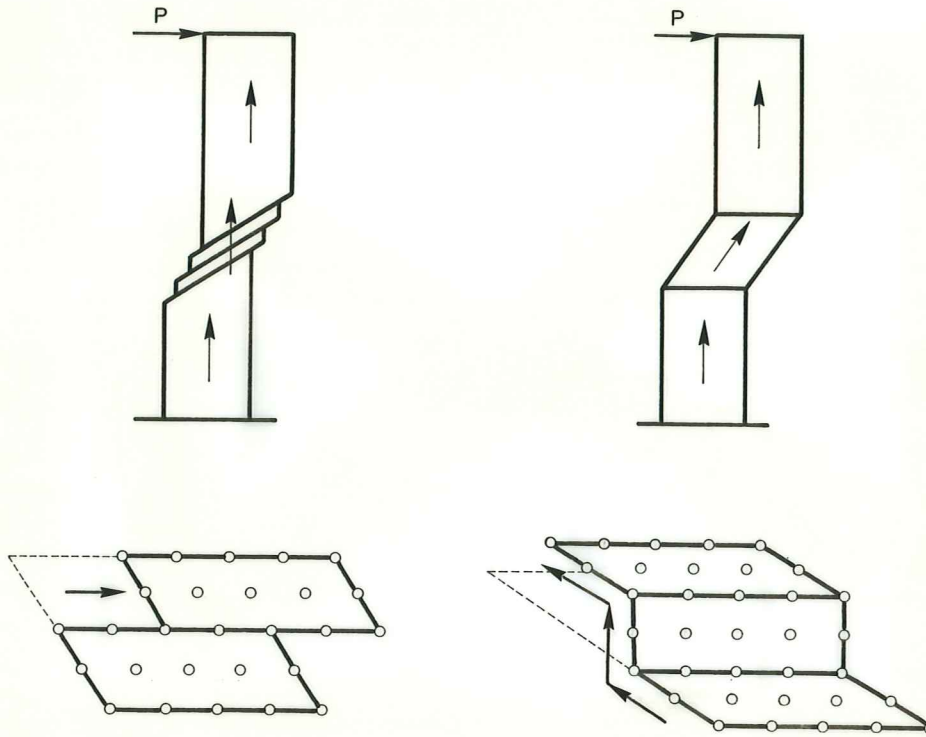


fig.(9) : Representación a) macroscópica y b) microscópica de los dos tipos de deslizamientos en la red cristalina que provocan fenómenos plásticos.

deformaciones, y 2) Obstáculos que se desarrollan por efectos térmicos, impidiendo las pequeñas deformaciones.

Generalmente las deformaciones inelásticas a tensión constante, provocadas por efecto térmico, se desarrollan respetando la siguiente ley general:

$$\dot{E}^v = B S^n e^{(-\Delta h / K \theta)} \quad \text{ec. (25)}$$

donde B es una constante que depende del mecanismo que se desarrolla; Δh representa la activación de la entalpía para sobrepasar un obstáculo que impide el deslizamiento en la red

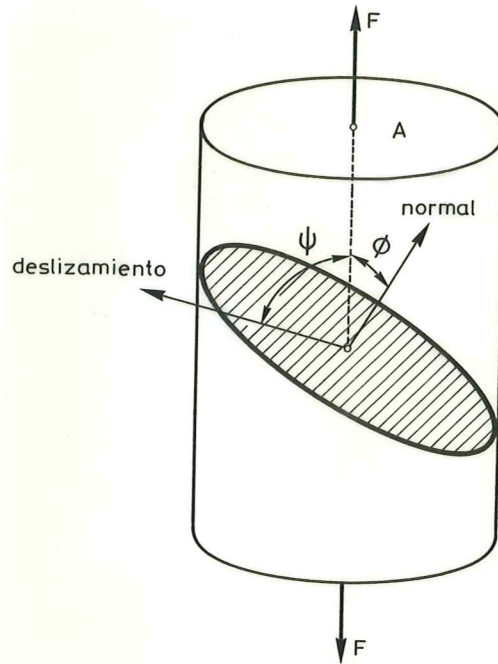


fig.(10) : ||Determinación de la tensión de corte crítica.

cristalina; K es la constante de Boltzmann ($K = 1.37 \times 10^{-12} \frac{\text{cal}}{\text{cm}^2 \text{seg} \text{ } ^\circ \text{K}^4}$ ver Ref. ⁹); θ es la temperatura absoluta, y n es un exponente que depende del mecanismo desarrollado.

III.4 . Mecanismo de dislocación en un plano superior.

Es posible que al producirse un deslizamiento en un plano, en la dirección del vector de Burge, se presente un obstáculo que impida este movimiento. En tal caso, estos obstáculos se sobrepasan debido a que se desarrolla una dislocación en el plano atómico superior fig.(11). Esta dislocación se produce por emisión de átomos de este plano al inmediato inferior, tratándose de un proceso de difusión atómica que depende de la temperatura. La situación descrita produce deformaciones viscosas estables, que pueden obtenerse a partir de la expresión de Weertman ^{9,10} . Esto es:

$$\dot{E}^v = B S^n e^{(-\Delta h/K \theta)} \quad ; \text{con: } B = \frac{\pi^2 D_0}{b^{0.5} G^{3.5} N^{0.5} K \theta} \quad ; \text{y con: } n = 4.5 \quad \text{ec.(26)}$$

donde D_0 es el coeficiente de difusión inicial, N la densidad de dislocación, G el modulo de rigidez al corte, y b el vector de Burge con una única componente: la distancia interatómica de equilibrio c_i^0 .

III.5 . Mecanismo de deformación difusional.

El fenómeno anterior presentaba un claro mecanismo secundario de difusión atómica, debido a un fenómeno primario de dislocación. En este apartado se presenta un mecanismo primario de

difusión que normalmente ocurre cuando se considera el fenómeno de sinterización de polvos (ver cap.III). Existen dos modelos que se han formulado para tratar parte de este fenómeno de difusión: a) El modelo de Nabarro-Herring que considera la difusión de vacíos desde los extremos de los granos hacia los lados mismos, a través del cuerpo del grano. y b) El modelo de Coble que trata la difusión de los vacíos a lo largo del contorno de los granos. Esto es:

$$\left| \begin{array}{l} \text{Nabarro: } \dot{E}^v = B S^n e^{(-\Delta h/K \theta)} \quad , \text{ con: } B = \frac{2 b^3 D_0}{r_d^2 K \theta} \quad ; \text{ y con: } n = 1 \\ \text{Coble: } \dot{E}^v = B S^n e^{(-\Delta h/K \theta)} \quad , \text{ con: } B = \frac{47 V_v \delta D_b}{r_d^3 K \theta} \quad ; \text{ y con: } n = 1 \end{array} \right. \quad \text{ec. (27)}$$

donde V_v es el volumen de vacíos, D_b es el coeficiente de difusión por los bordes del grano, r_d una medida característica de los granos, y δ el espesor de los granos de borde.

El fenómeno difusional completo puede representarse como la suma de cada mecanismo mencionado en la ec.(27), más el mecanismo de deslizamiento.

III.6 . Mecanismo de deformación viscosa en general.

Debido a que los materiales cerámicos se utilizan en condiciones muy severas de carga y temperatura, es muy importante considerar también en el estudio del comportamiento de estos materiales, la influencia de los fenómenos viscosos. La deformación viscoelástica de los cerámicos aumenta a medida que aumenta la temperatura y la forma de la curva de deformación viscoelástica que exhiben los materiales cerámicos, es muy similar a la de los materiales metálicos. En ella se definen claramente las regiones de: *deformación viscoelástica primaria* (comportamiento transitorio), *deformación viscoelástica secundaria* (comportamiento estable), *deformación viscoelástica terciaria* (comportamiento acelerado) (ver fig.(12)).

Tanto las alúminas (Al_2O_3) como las magnesias (MgO) tienen curvas de deformación viscoelásticas como la que muestra la fig.(12a), en cambio aquellas cerámicas cuyo comportamiento viscoelástico depende solamente del mecanismo de difusión (ej.: el cloruro de sodio $NaCl$), tienen una curva de deformación como la que muestra la fig.(12b).

Los mecanismos por los que se producen deformaciones viscoelásticas han sido mencionados en las secciones anteriores a ésta, razón por la cual en este apartado solo se hará referencia a su comportamiento. Como se ha visto, el comportamiento viscoelástico se desarrolla por un fenómeno termo-activado, por lo tanto la deformación viscoelástica secundaria E^v , depende de la tensión aplicada equivalente S , del tiempo t , la temperatura θ y la medida característica de los granos componentes r_d , (ver compactación de polvos cap.III y las refs. ^{10,21,24}). La ec.(25)

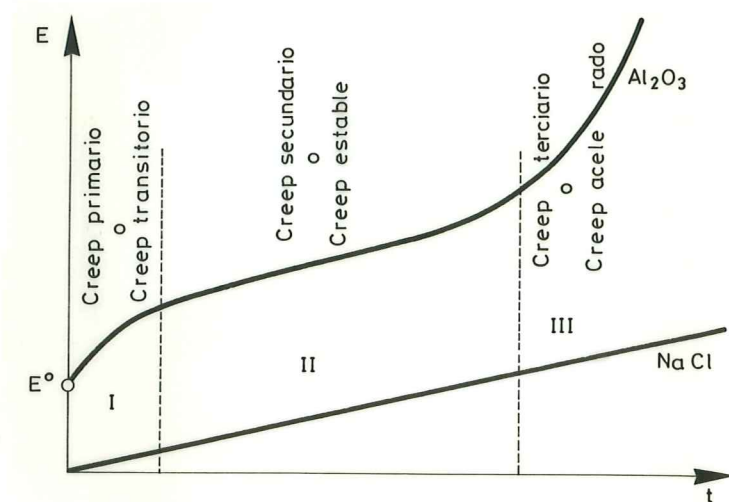


fig.(12) : ||Curvas de deformación viscoelástica: a) Al_2O_3 ; b) $NaCl$.

expresa la forma general de representar deformación viscoelástica y la siguiente expresión trata de generalizar el concepto de la constante B para cada mecanismo viscoso:

$$\dot{E}^v = B S^n e^{(-\Delta h/K \theta)}$$

$$\text{con: } B = \frac{A}{K \theta} \left(\frac{x}{r_d} \right)^m \frac{D_0}{G^{n-1}} \quad \text{ec.(28)}$$

$$\text{tal que: } \left(\frac{x}{r_d} \right)^m \propto t \quad ; \quad \text{ver cap. III.}$$

donde A es una constante, x una medida característica del cuello de unión entre granos, D_0 la constante de difusión inicial del material, K constante de Boltzmann, G módulo de rigidez al corte, y m y n constantes que dependen del mecanismo viscoelástico que se desarrolle. Ver Tabla VII y refs.^{10,54}.

Tabla VII : CONSTANTES m y n PARA DISTINTOS MECANISMOS VISCOELASTICOS

MECANISMO DE ESTRUCTURA:		
• Desliz. y Dislocac.:(Cont. desliz. plano super.)	$m = 0$	$n = 4.5$
• Desliz. y Dislocac.:(Cont. desliz. plano prop.)	$m = 0$	$n = 3$
MECANISMO DE CONTORNO:		
• Deformación. viscoelástica de Nabarro	$m = 2$	$n = 1$
• Deformación. viscoelástica de Coble	$m = 3$	$n = 1$
• Desliz. de borde de granos: (en fase líquida)	$m = 1$	$n = 1$
• Desliz. de borde de granos: (sin fase líquida)	$m = 1$	$n = 2$

IV . PROPUESTA DE UN MODELO GENERAL PARA SIMULAR EL COMPORTAMIENTO DE LOS CERAMICOS DURANTE SU FABRICACION Y EN ESTADO DE SERVICIO.

IV.1 . Introducción.

A continuación se presenta un modelo general para describir una parte importante del comportamiento global de los materiales cerámicos, incluyendo el proceso de fabricación y posterior utilización en servicio.

Se propone una *formulación Lagrangeana* que tiene en cuenta fenómenos *termo-elasto-plásticos*, *viscosos*, de *degradación de rigidez*, y de *densificación relativa*. A pesar que estos dos últimos fenómenos han sido formulados en el modelo para actuar simultáneamente, no se han encontrado pruebas experimentales que así lo confirmen. Por ello se puede considerar el problema de *densificación relativa* sin *degradación de rigidez* durante la etapa de fabricación, y la combinación contraria en la etapa de servicio. Así, en la etapa de fabricación, la densidad relativa variará entre: $(\rho_r)_i \leq \rho_r \leq (\rho_r)_u$ con $(\rho_r)_i$ como densidad inicial del material para el polvo suelto y $(\rho_r)_u \rightarrow 1$ como densidad última tendiente a la teórica para su estado final, en tanto la variable de degradación se mantendrá constante $d = 0$. Terminada la etapa de fabricación, durante la etapa de servicio, la densidad relativa se mantendrá constante en su valor último $(\rho_r)_u$, en tanto la variable de degradación de rigidez variará entre $0 \leq d \leq 1$, tal que para $d = 0$ no habrá daño y para $d = 1$ se habrá alcanzado el estado de daño total.

Todo el comportamiento mecánico *elasto-plástico*, combinado con *fenómenos viscoelásticos*, de *degradación* y *densificación*, son considerados juntamente con el problema térmico. Este problema *termo-mecánico* ha sido considerado en forma desacoplada; es decir que primeramente se tiene un problema térmico puro hasta alcanzar un estado de temperatura estable ($\dot{\theta}$), luego un problema mecánico puro hasta alcanzar el estado de equilibrio, y así sucesivamente hasta alcanzar la temperatura y carga final.

IV.2 . Problema térmico desacoplado.

Para un problema térmico desacoplado, se puede escribir la disipación térmica a partir de la segunda condición de la desigualdad de Clausius-Planck (*Anexo II ecs.(49b o 57b)*). Esto es:

$$\begin{aligned} \Xi_{\theta} &= -\frac{1}{\theta m^0} \bar{q} \cdot \nabla \theta \geq 0 \\ \Xi_{\theta} &= -\frac{1}{\theta m^0} \Omega_{\theta} \geq 0 \end{aligned} \quad \text{ec.(29)}$$

donde Ω_θ es el *potencial de disipación térmica*, cuya expresión puede presentarse en forma sencilla como:

$$\Omega_\theta = -\frac{1}{2}\mathcal{K}_\theta \|\nabla\theta\|^2 \quad \text{ec.(30)}$$

de donde se deduce que el *vector flujo de calor* vale:

$$\bar{q} = \frac{\partial\Omega_\theta}{\partial\nabla\theta} = -\mathcal{K}_\theta \nabla\theta \quad \text{ec.(31)}$$

Siendo esta última la *ecuación de conducción de calor* propuesta por Fourier, donde $\mathcal{K}_\theta$ es el coeficiente de conductividad térmica.

• . **Ecuación de conducción del Calor.**

Considerando la forma clásica de Helmholtz para expresar la energía libre (*Anexo II ecs.(36 y 40)*), se tiene que:

$$\Psi(\mathbf{E}; \theta; \mathbf{p}) = w(\mathbf{E}; \theta; \mathbf{p}) - \theta\eta(\mathbf{E}; \theta; \mathbf{p}) \quad \text{ec.(32)}$$

de donde surge la siguiente forma de presentar la energía interna específica:

$$w(\mathbf{E}; \theta; \mathbf{p}) = \Psi(\mathbf{E}; \theta; \mathbf{p}) + \theta\eta(\mathbf{E}; \theta; \mathbf{p}) \quad \text{ec.(33)}$$

Pero la *densidad de entropía específica* η , puede escribirse para un proceso térmico estable (isotérmico $\dot{\theta} = 0$) ³² (*Anexo II ec.(45b)*) como:

$$\eta = -\frac{\partial\Psi(\mathbf{E}; \theta; \mathbf{p})}{\partial\theta} \quad \text{ec.(34)}$$

Sustituyendo esta última en la ec.(33), y luego haciendo la derivada temporal de la energía interna, se tiene:

$$w(\mathbf{E}; \theta; \mathbf{p}) = \Psi(\mathbf{E}; \theta; \mathbf{p}) - \theta \frac{\partial\Psi(\mathbf{E}; \theta; \mathbf{p})}{\partial\theta} \quad \text{ec.(35)}$$

$$\dot{w} = \dot{\Psi} - \dot{\theta} \frac{\partial\Psi}{\partial\theta} - \theta \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial\Psi}{\partial\theta} \right)$$

Desarrollando y ordenando términos en la derivada temporal de la energía específica interna, se tiene:

$$\dot{\Psi} = \overbrace{\frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{E}} : \dot{\mathbf{E}} + \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \dot{\theta} + \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{p}} \cdot \dot{\mathbf{p}} - \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} - \theta \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta \partial \mathbf{E}} : \dot{\mathbf{E}} - \theta \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} \dot{\theta} - \theta \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta \partial \mathbf{p}} \cdot \dot{\mathbf{p}}} \quad \text{ec. (36)}$$

$$\dot{\Psi} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{E}} - \theta \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta \partial \mathbf{E}} \right) : \dot{\mathbf{E}} + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{p}} - \theta \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta \partial \mathbf{p}} \right) \cdot \dot{\mathbf{p}} - \theta \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} \dot{\theta}$$

Sustituyendo esta en la forma local Lagrangeana del primer principio de la Termodinámica (Anexo II ec.(14)) se tiene una forma general de expresar el balance energético. Sin embargo, debido a que en este apartado se está considerando un problema de conducción térmica desacoplada del problema mecánico, tanto la ec.(36) como el balance energético (Anexo II ec.(14)) quedan expresados, respectivamente, como:

$$\left| \begin{array}{ll} \text{de ec.(36):} & \dot{\Psi} = -\theta \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} \dot{\theta} \\ \text{de Anexo II ec.(14):} & \dot{\Psi} = r - \frac{1}{m^0} \text{div}(\bar{\mathbf{q}}) \end{array} \right. \quad \text{ec. (37)}$$

De donde resulta que:

$$-\theta \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} \dot{\theta} = r - \frac{1}{m^0} \text{div}(\bar{\mathbf{q}}) \quad \text{ec. (38)}$$

siendo $c_k = -\theta (\partial^2 \Psi / \partial \theta^2)$ el calor específico a volumen constante y $r = Q_{prop}/m$ el calor interno del material por unidad de masa. Así se puede escribir la ecuación del calor para un problema térmico, no acoplado al mecánico, como:

$$Q_{prop} - \text{div}(\bar{\mathbf{q}}) - c_k m^0 \dot{\theta} = 0 \quad \text{ec. (39)}$$

Sustituyendo la ecuación de conducción del calor de Fourier (ec.(31)) en la ec.(39), se tiene:

$$Q_{prop} - \text{div}(-\mathcal{K}_\theta \nabla \theta) - c_k m^0 \dot{\theta} = 0$$

$$Q_{prop} + \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\mathcal{K}_\theta \frac{\partial \theta}{\partial x_i} \right) \right] - c_k m^0 \dot{\theta} = 0 \quad ; \text{sum. } i = 1, 2, 3 \quad \text{ec.(40)}$$

En un caso más general de materiales térmicamente ortótropos, se debe considerar un coeficiente de conductividad térmica en cada dirección ortogonal $(\mathcal{K}_\theta)_i$; quedando la ec.(40) formulada en un modo más general:

$$Q_{prop} + \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left((\mathcal{K}_\theta)_i \frac{\partial \theta}{\partial x_i} \right) \right] - c_k m^0 \dot{\theta} = 0 \quad ; \text{sum. } i = 1, 2, 3 \quad \text{ec.(41)}$$

Para un estado térmico estable, se tiene que $\dot{\theta} = 0$, por lo tanto la ecuación del calor se reduce a:

$$Q_{prop} + \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left((\mathcal{K}_\theta)_i \frac{\partial \theta}{\partial x_i} \right) \right] = 0 \quad ; \text{sum. } i = 1, 2, 3 \quad \text{ec.(41)}$$

Siendo θ una función incógnita de la temperatura, y tanto Q_{prop} como $(\mathcal{K}_\theta)_i$ son parámetros del material.

IV.3 . Problema mecánico desacoplado.

El problema mecánico que se presenta, como consecuencia del desacople *termo-mecánico* durante un estado térmico estable $\dot{\theta} = 0$, es complejo y considera los siguientes fenómenos: elásto-plasticidad, problemas viscoelásticos dependientes de la temperatura y el tiempo, problemas de degradación de rigidez y densificación relativa. Entre las referencias consultadas no se tienen antecedentes sobre la modelización conjunta de estos fenómenos, de manera que la formulación que a continuación se presenta, configura un primer intento por presentar esta teoría general aplicable a geomateriales en general.

La disipación mecánica para un problema termo-mecánico desacoplado se obtiene a partir de la primer condición de Clausius-Planck (*Anexo II ec.(57a)*):

$$\Xi_m = \overbrace{\frac{\mathbf{S}:\dot{\mathbf{E}}^e}{m^0} - \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \mathbf{E}^e}:\dot{\mathbf{E}}^e}^{=0} + \frac{\mathbf{S}:\dot{\mathbf{E}}^p}{m^0} - \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \boldsymbol{\alpha}}:\dot{\boldsymbol{\alpha}} - \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \boldsymbol{\beta}}:\dot{\boldsymbol{\beta}} \geq 0 \quad ec.(42)$$

de donde resulta la ley constitutiva secante del material (ec.(54a) del Anexo III):

$$\mathbf{S} = m^0 \frac{\partial \bar{\Psi}(\mathbf{E}^e; \theta; \boldsymbol{\alpha}; \boldsymbol{\beta})}{\partial \mathbf{E}^e} \quad ec.(43)$$

y también la descomposición de la disipación mecánica en una parte plástica, y en otra parte debida a otros problemas no-plásticos. Esto es:

$$\Xi_m = \Xi_m^p + \Xi_m^{np} \begin{cases} \Xi_m^p = \frac{\mathbf{S}:\dot{\mathbf{E}}^p}{m^0} - \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \boldsymbol{\alpha}}:\dot{\boldsymbol{\alpha}} \geq 0 \\ \Xi_m^{np} = -\frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \boldsymbol{\beta}}:\dot{\boldsymbol{\beta}} \geq 0 \end{cases} \quad ec.(44)$$

A continuación se definen las características fundamentales del modelo.

a) **Energía libre:** Para el caso de un sólido elasto-plástico, con un comportamiento termo-elástico lineal, con degradación de rigidez del tipo de la de Cachanov ⁴³, con densificación relativa (como un fenómeno de eliminación de poros y vacíos inverso a la degradación de rigidez), y sometido a un estado térmico estable, se puede escribir la energía libre como ²²:

$$\begin{aligned} a) \quad \bar{\Psi}(\mathbf{E}^e; \theta; \boldsymbol{\alpha}; \boldsymbol{\beta}) &= \bar{\Psi}^e(\mathbf{E}^e; \theta; d; \rho_r) + \bar{\Psi}^p(\theta; \boldsymbol{\alpha}) \\ b) \quad \bar{\Psi}(\mathbf{E}^e; \theta; \boldsymbol{\alpha}; \boldsymbol{\beta}) &= \bar{\Psi}^e(\mathbf{E}^e; \theta; d; \rho_r) + w^p(\boldsymbol{\alpha}) - \theta \eta^p(\boldsymbol{\alpha}) \end{aligned} \quad ec.(45)$$

donde $\boldsymbol{\beta} \equiv d$ es considerado como un escalar denominado variable de degradación de rigidez, w^p y η^p es la energía interna disipada y la entropía debidas a las dislocaciones plásticas y densificación respectivamente; y $\boldsymbol{\alpha} = \{\rho_r; c; \kappa^p; \phi; \psi\}$ son las variables internas plásticas (densidad relativa, cohesión, daño plástico, fricción y dilatación respectivamente).

La parte elástica de la densidad de energía libre para pequeñas deformaciones elásticas, puede expresarse según la siguiente forma cuadrática:

$$\overline{\Psi}^e(\mathbf{E}^e; \theta; d; \rho_r) = \frac{1}{2m} \mathbf{E}^e : \mathbf{C}_S : \mathbf{E}^e \quad \text{ec. (46)}$$

donde $\mathbf{C}_S$ es el tensor de rigidez secante que está afectado por la influencia de la temperatura, del fenómeno de degradación mecánica de la rigidez (del tipo de Cachanov) y por el fenómeno de densificación. Pudiéndose expresar como (extensión conceptual de la Ref. ⁴³):

$$\mathbf{C}_S(\theta; \rho_r; d) = (1 - d) \rho_r^2 \mathbf{C}_0(\theta) \quad \text{ec. (47)}$$

donde $\mathbf{C}_0(\theta)$ es el tensor de rigidez teórico (material sin fallos), sólo afectado por la influencia de la temperatura. sustituyendo ésta en la ec.(46), resulta la siguiente expresión para la parte elástica de la energía libre:

$$\overline{\Psi}^e(\mathbf{E}^e; \theta; d; \rho_r) = (1 - d) \rho_r^2 \left[\frac{1}{2} \mathbf{E}^e : \mathbf{C}_0(\theta) : \mathbf{E}^e \right] = (1 - d) \rho_r^2 \overline{\Psi}_0^e(\theta) \quad \text{ec. (48)}$$

Donde $\overline{\Psi}_0^e(\theta)$ es la parte elástica de la energía libre del material virgen (entiéndase por material virgen para el problema de fabricación –compactación– al material con densidad mínima $(\rho_r)_i$, en cambio para el problema de comportamiento en servicio, al material con la densidad al momento de concluir su fabricación $(\rho_r)_u$). Tanto d como ρ_r son variables internas, sólo que la densidad relativa* ρ_r es propia del proceso plástico, en tanto d es una variable interna elasto-plástica, que en este caso representa la variable de degradación de rigidez.

b) Criterio de Fluencia Plástico: Se adopta un criterio definido en el espacio de tensiones $\mathbf{S} = \mathbf{S}(\theta; \mathbf{C}; \alpha)$ de la configuración material ²² :

* Nota: Se pueden utilizar distintas expresiones para simular la variación experimental que sufre la rigidez secante, en función de la densidad relativa del material. Aquí se ha adoptado la correlación experimental de Mackenzie ¹⁰, cuya expresión es:

$$\mathbf{C}_S(\theta) = (1 - A(1 - \rho_r) + B(1 - \rho_r)^2) \mathbf{C}_0(\theta) \quad \text{ec. (47,a)}$$

donde A y B son constantes que dependen del tipo de porosidad del material. Para poros cerrados, de puede escribir: $A = 1 + B$, con $B = 0.9$. Así, la correlación de makenzie se puede aproximar a:

$$\mathbf{C}_S(\theta) \approx \rho_r^2 \mathbf{C}_0(\theta) \quad \text{ec. (47,b)}$$

$$\hat{\mathcal{F}}(\theta; \mathbf{S}; \alpha) = 0 \quad \text{ec. (49)}$$

Este criterio estará expresado por una función homogénea de primer grado en las componentes del tensor de tensiones, es decir que dado un escalar positivo $\hat{\zeta}$, se debe cumplir: $\hat{\mathcal{F}}(\theta; \hat{\zeta} \mathbf{S}; \alpha) \equiv \hat{\zeta} \hat{\mathcal{F}}(\theta; \mathbf{S}; \alpha) = 0$. Esto permite que la variable de endurecimiento isótropo tenga el sentido físico de una tensión equivalente.

c) **Criterio de Potencial Plástico:** Al igual que la función de fluencia, también está definido en el espacio de tensiones $\mathbf{S} = \mathbf{S}(\theta; \mathbf{C}; \alpha)$ de la configuración material:

$$\hat{\mathcal{G}}(\theta; \mathbf{S}; \alpha) = \text{cte} \quad \text{ec. (50)}$$

d) **Descomposición Aditiva de la Deformación:** Se considera una descomposición aditiva de la deformación Lagrangeana (en la configuración material), en la forma propuesta por *Green-Naghdi*, es decir que la deformación elástica $\mathbf{E}^e$ surge de la diferencia que hay entre la total $\mathbf{E}$ y la plástica $\mathbf{E}^p$ (ver Anexo I). Esto es:

$$\mathbf{E}^e = \mathbf{E} - \mathbf{E}^p \longrightarrow \dot{\mathbf{E}}^e = \dot{\mathbf{E}} - \dot{\mathbf{E}}^p \quad \text{ec. (51)}$$

donde la deformación total está compuesta por una parte mecánica y una parte térmica: $\mathbf{E} = \mathbf{E}_m + \mathbf{E}_\theta$; tal que la parte mecánica de la deformación vale: $\mathbf{E}_m \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2}(\mathbf{C} - \mathbf{I})$, con $\mathbf{C} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F}$; y la parte térmica de la deformación es del tipo $\mathbf{E}_\theta = \mathbf{E}_\theta(\theta)$ *. La evolución temporal de la deformación plástica $\dot{\mathbf{E}}^p$, surge de la definición de la regla de flujo plástico, que a continuación se presenta.

e) **Regla de Flujo de Green-Naghdi y Ley de Evolución de las Variables Internas Plásticas:** Se propone la regla de flujo plástico de Green-Naghdi, cuya formulación es compatible con la descomposición aditiva de la deformación presentada en el punto d. En general, para flujo no-asociado, tanto las leyes que gobiernan la evolución de la deformación plástica $\dot{\mathbf{E}}^p$, como la evolución de las variables internas plásticas $\dot{\alpha}$, pueden formularse en función de la dirección del flujo plástico $\mathbf{R}(\theta; \mathbf{S}; \alpha)$ (ver ref. ^{22,41}). Esto es:

* Nota: La deformación térmica tiene una parte elástica y otra inelástica. Para un proceso de densificación por sinterización bajo presión isostática en caliente, se puede definir la evolución temporal de la parte inelástica, como una deformación viscosa termo-activada. Es decir, precisamente como lo expresa la ec.(28) extendida a cada componente del tensor de deformaciones. Los fundamentos de relacionar los procesos viscosos termoactivados con el proceso de sinterización, pueden verse en las Ref. ^{13,20,21}.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Regla de Flujo Plástico: } \dot{\mathbf{E}}^p = \dot{\lambda} \mathbf{R}(\theta; \mathbf{S}; \boldsymbol{\alpha}) = \dot{\lambda} \frac{\partial \hat{\mathcal{G}}(\theta; \mathbf{S}; \boldsymbol{\alpha})}{\partial \mathbf{S}} \quad ; \text{ con: } \dot{\lambda} \geq 0 \\ \text{Varia. Inter. Plásticas: } \dot{\boldsymbol{\alpha}}_i = \dot{\lambda} H_i(\theta; \mathbf{S}; \boldsymbol{\alpha}) = \dot{\lambda} (\mathbf{h}_i(\theta; \mathbf{S}; \boldsymbol{\alpha}) : \mathbf{R}(\theta; \mathbf{S}; \boldsymbol{\alpha})) \quad ; \text{ con: } \dot{\lambda} \geq 0 \end{array} \right.$$

ec.(52)

donde λ es un factor de consistencia plástico, $\mathbf{h}_i(\theta; \mathbf{S}; \boldsymbol{\alpha})$ un tensor a definir para cada variable interna plástica $\boldsymbol{\alpha} = \{\rho_r; c; \kappa^p; \phi; \psi\}$ (se definirán más adelante en cada caso particular).

f) Definición del estado de Carga-Descarga: En adición a los puntos anteriores, se define el estado de *carga-descarga plástica*, a partir de las siguientes condiciones de Kuhn-Tucker (ver Ref. ^{39,43}):

$$\left\{ \begin{array}{l} a) \quad \dot{\lambda} \geq 0 \quad ; \\ b) \quad \hat{\mathcal{F}} \leq 0 \quad ; \\ c) \quad \dot{\lambda} \hat{\mathcal{F}} = 0 \quad , \end{array} \right. \quad \text{ec.(53)}$$

tal que habrá *descarga elástica o carga nula* si: $\hat{\mathcal{F}} < 0$, condición que exige que $\dot{\lambda} = 0$ (para cumplir con la ec.(53c)), por lo tanto $\dot{\mathbf{E}}^p = \mathbf{0}$ y $\dot{\boldsymbol{\alpha}} = \mathbf{0}$; en tanto habrá *carga plástica* si: $\dot{\lambda} > 0$, condición que exige que $\hat{\mathcal{F}} = 0$ (para cumplir con la ec.(53c)), por lo tanto $\dot{\mathbf{E}}^p \neq \mathbf{0}$ y $\dot{\boldsymbol{\alpha}} \neq \mathbf{0}$.

g) Regla de Evolución para la Variable Interna No-Plástica: Se define una regla de evolución para la variable interna de degradación de rigidez. Esta variable no es puramente plástica, sino elasto-plástica (modificación de la forma propuesta por Simo-Ju ^{38,39}). Existen otras formas de considerar este fenómeno, por ej. considerando una variable de degradación elástica y otra plástica (ver Ref. ^{43,45,46}). Sin embargo, se ha considerado la primera forma, por ser una formulación más simple y adecuada para el fin que se busca.

Se define la *densidad de energía mecánica acumulada del material no dañado*, como:

$$w_0 = \frac{1}{2} \mathbf{E} : (\rho_r^2 \mathbf{C}_0(\theta)) : \mathbf{E} \quad \text{ec.(54)}$$

y una *función umbral de degradación*, en el espacio de deformaciones, como:

$$\bar{g}(w_0; \bar{r}) = \sqrt{\mathcal{H}^*(\rho_r) \bar{\Phi}} w_0 - \bar{r} \leq 0 \quad \text{ec. (55)}$$

siendo $\bar{\Phi}$ una constante adimensional que se obtiene de resultados experimentales*, $\bar{r}$ el umbral de degradación que varía entre $0 \leq \bar{r} \leq \bar{r}_{max}$ y $\mathcal{H}^*(\rho_r)$ es la función complementaria de $\mathcal{H}(\rho_r)$ que mide la influencia de la densidad relativa en el proceso global ($\mathcal{H}(\rho_r) = 1$ cuándo $\rho_r < (\rho_r)_u$ y vale 0 cuándo $\rho_r = (\rho_r)_u$). El flujo de degradación, se define como:

$$\dot{d} = \dot{\mu} \frac{\partial \bar{g}(w_0; \bar{r})}{\partial w_0} \quad \text{con: } \dot{\mu} \geq 0 \quad \text{ec. (56)}$$

donde $\dot{\mu}$ es el *factor de consistencia de degradación* de rigidez. Además se propone una regla de evolución para el umbral de degradación, como:

$$\dot{\bar{r}} = \dot{\mu} \quad \text{con: } \dot{\mu} \geq 0 \quad \text{ec. (57)}$$

Para determinar el *factor de consistencia de degradación*, es necesario formular la *condición de consistencia de degradación*. Esto es:

$$\begin{cases} \bar{g} = \sqrt{\mathcal{H}^*(\rho_r) \bar{\Phi}} w_0 - \bar{r} = 0 \\ \dot{\bar{g}} = \frac{\partial \bar{g}}{\partial w_0} \dot{w}_0 + \frac{\partial \bar{g}}{\partial \bar{r}} \dot{\bar{r}} = 0 \end{cases} \quad \text{ec. (58)}$$

de donde surge que:

* *Nota: Se supone un sólido sometido a un estado uniaxial de compresión simple, tal que el tensor de rigidez se puede expresar por el módulo de rigidez de un sólido cuya densidad relativa ha alcanzado su valor máximo $\rho_r = (\rho_r)_u$ y se mantiene constante durante todo el ensayo de degradación. Es decir, a partir de la ec. (47) y teniendo en cuenta que $C_S = \mathcal{C}_S^*$, se puede escribir:*

$$C_S^* = (1-d)\rho_r^2 C_0 \longrightarrow d = \left(1 - \frac{C_S^*}{\rho_r^2 C_0}\right) \equiv \int_{t_0}^t \dot{d} dt = \bar{\Phi} [w_0|_t - w_0|_{t_0}] = \frac{\bar{\Phi}}{2} \rho_r^2 C_0 [E_t^{*2} - E_{t_0}^2] \longrightarrow$$

$$\bar{\Phi} = \frac{2}{\rho_r^2 C_0 (E_t^{*2} - E_{t_0}^2)} \left(1 - \frac{C_S^*}{\rho_r^2 C_0}\right).$$

Donde E^* y C_S^* son la deformación y la rigidez correspondiente a un dado punto de la respuesta del material, respectivamente; en tanto C_0 es la rigidez teórica del material a una dada temperatura, y t_0 el tiempo donde se inicia el proceso de degradación.

$$\dot{\bar{g}} = \sqrt{\mathcal{H}^*(\rho_r)\bar{\Phi}} \dot{w}_0 - \dot{\bar{r}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \dot{\bar{r}} = \sqrt{\mathcal{H}^*(\rho_r)\bar{\Phi}} \dot{w}_0 = \dot{\mu} \quad ec.(59)$$

Sustituyendo este último resultado, y la función de degradación de rigidez en la ec.(56), resulta el flujo de degradación (regla de evolución de la variable de degradación) en forma explícita. Esto es:

$$\dot{d} = \dot{\mu} \frac{\partial \bar{g}(w_0; \bar{r})}{\partial w_0} \equiv \mathcal{H}^*(\rho_r) \bar{\Phi} \dot{w}_0 = \mathcal{H}^*(\rho_r) \bar{\Phi} (\mathbf{E} : \mathbf{C}_0 : \dot{\mathbf{E}}) \quad ec.(60)$$

h) Ley Constitutiva Secante Total: Sustituyendo la expresión de la energía libre (ecs.(45a) y (48)) en la ec.(43), resulta la ley constitutiva en su *forma secante total*; es decir:

$$\mathbf{S} = m^0 \frac{\partial \bar{\Psi}(\mathbf{E}^e; \theta; \alpha; d)}{\partial \mathbf{E}^e} = m^0 \frac{\partial \bar{\Psi}^e(\mathbf{E}^e; \theta; \alpha; d)}{\partial \mathbf{E}^e} = \mathbf{C}_S : \mathbf{E}^e \quad ec.(61)$$

siendo la rigidez secante, definida como en la ec.(47).

i) Ley Constitutiva Tangente: La variación temporal de la ec.(61), puede expresarse como:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{S}} &= \dot{\mathbf{C}}_S : \mathbf{E}^e + \mathbf{C}_S : \dot{\mathbf{E}}^e \\ \text{con: } \dot{\mathbf{C}}_S(\theta; \rho_r; d) &= \underbrace{\frac{\partial \mathbf{C}_S}{\partial \theta} \dot{\theta}}_{=0} + \frac{\partial \mathbf{C}_S}{\partial \rho_r} \dot{\rho}_r + \frac{\partial \mathbf{C}_S}{\partial d} \dot{d} \end{aligned} \quad ec.(62)$$

pero para procesos térmicos estables, se tiene que $\dot{\theta} = 0$, por lo tanto el término de variación de rigidez por temperatura, durante el proceso mecánico desacoplado es nulo. Sustituyendo el tensor de rigidez secante por su expresión en la ec.(62), resulta:

$$\dot{\mathbf{S}} = \mathbf{C}_S : \dot{\mathbf{E}}^e + \left[2\rho_r(1-d)\dot{\rho}_r - \dot{d}\rho_r^2 \right] \mathbf{C}_0(\theta) (\mathbf{C}_S^{-1} : \mathbf{S}) \quad ec.(63)$$

siendo $\mathbf{C}_S^{-1} = \frac{1}{(1-d)\rho_r^2} \mathbf{C}_0^{-1}(\theta)$, tal que sustituido en la ec.(63), resulta:

$$\dot{\mathbf{S}} = \mathbf{C}_S : \dot{\mathbf{E}} - \mathbf{C}_S : \dot{\mathbf{E}}^p + 2 \frac{\dot{\rho}_r}{\rho_r} \mathbf{S} - \frac{\dot{d}}{(1-d)} \mathbf{S} \quad \text{ec. (64)}$$

Sustituyendo en esta última la ecuación de evolución de las variables internas $\dot{\rho}_r$ (ec.(52)), y de $\dot{d}$ (ec.(60)), resulta:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{S}} &= \mathbf{C}_S : \dot{\mathbf{E}} - \mathbf{C}_S : \dot{\mathbf{E}}^p + \left(\frac{2}{\rho_r} \dot{\lambda} \mathbf{h}_{\rho_r} : \mathbf{R} \right) \mathbf{S} - \left(\frac{1}{(1-d)} \bar{\Phi} \mathbf{E} : \mathbf{C}_0 : \dot{\mathbf{E}} \right) \mathbf{S} \\ \dot{\mathbf{S}} &= \mathbf{C}_S : \dot{\mathbf{E}} - \mathbf{C}_S : \dot{\mathbf{E}}^p + \frac{2}{\rho_r} (\mathbf{h}_{\rho_r} \otimes \mathbf{S}) : \dot{\mathbf{E}}^p - \frac{\bar{\Phi}}{(1-d)} [(\mathbf{E} : \mathbf{C}_0) \otimes \mathbf{S}] : \dot{\mathbf{E}} \\ \dot{\mathbf{S}} &= \left\{ \mathbf{C}_S - \frac{\bar{\Phi}}{(1-d)} [(\mathbf{E} : \mathbf{C}_0) \otimes \mathbf{S}] \right\} : \dot{\mathbf{E}} - \left\{ \mathbf{C}_S - \frac{2}{\rho_r} (\mathbf{h}_{\rho_r} \otimes \mathbf{S}) \right\} : \dot{\mathbf{E}}^p \\ \dot{\mathbf{S}} &= \mathbf{C}^e : \dot{\mathbf{E}} - \mathbf{C}^p : \dot{\mathbf{E}}^p \\ \dot{\mathbf{S}} &= \dot{\mathbf{S}}^e - \dot{\mathbf{S}}^p \end{aligned} \quad \text{ec. (65)}$$

siendo $\dot{\mathbf{S}}^e$ la variación temporal del tensor de tensiones elástico por efecto del fenómeno de degradación; y $\dot{\mathbf{S}}^p$ la variación temporal del tensor de tensiones plástico por efecto del fenómeno de cambio de densidad del sólido. Obsérvese que para un problema sin degradación y sin cambio de densidad, se tiene que: $\mathbf{C}^e \equiv \mathbf{C}^p \equiv \mathbf{C}_S$.

Finalmente, se obtiene la *ley constitutiva elasto-plástica tangente* en la configuración material (forma lagrangeana), para condiciones de carga plástica $\dot{\lambda} > 0$ y de degradación $\dot{\mu} > 0$,

imponiendo a la vez las respectivas condiciones de consistencia plástica $\dot{\hat{\mathcal{F}}} = 0$ y de degradación $\dot{\bar{g}}$. Puesto que la condición de consistencia de degradación queda cumplida en $\mathbf{C}^e$ (ec.(65)), ahora solamente se debe exigir el cumplimiento de la condición de consistencia plástica. Esto es:

$$\begin{cases} \text{a): } \hat{\mathcal{F}}(\mathbf{S}; \theta; \alpha) = 0 \\ \text{b): } \dot{\hat{\mathcal{F}}} = \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \mathbf{S}} : \dot{\mathbf{S}} + \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \alpha} : \dot{\alpha} + \underbrace{\frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \theta} \dot{\theta}}_{=0} \end{cases} \quad \text{ec. (66)}$$

Para un proceso térmico estable, se puede escribir la ec.(66b), como:

$$\frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \mathbf{S}} : \dot{\mathbf{S}} = - \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \boldsymbol{\alpha}} : \dot{\boldsymbol{\alpha}} = - \sum_i \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \alpha_i} \dot{\alpha}_i \quad \text{ec.}(67)$$

sustituyendo la regla de evolución de las variables internas en esta última, se tiene:

$$\frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \mathbf{S}} : \dot{\mathbf{S}} = - \dot{\lambda} \sum_i \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \alpha_i} \mathbf{h}_i : \mathbf{R} \quad \text{ec.}(68)$$

Sustituyendo la regla de flujo dada por la ec.(52a) en la ec.(65), y lo que resulte de ésta se sustituye en la ec.(68); quedando esta última:

$$\frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \mathbf{S}} : \mathbb{C}^e : \dot{\mathbf{E}} - \dot{\lambda} \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \mathbf{S}} : \mathbb{C}^p : \mathbf{R} = - \dot{\lambda} \sum_i \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \alpha_i} \mathbf{h}_i : \mathbf{R} \quad \text{ec.}(69)$$

reagrupando términos, se obtiene el factor de consistencia plástica:

$$\dot{\lambda} = \frac{\frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \mathbf{S}} : \mathbb{C}^e : \dot{\mathbf{E}}}{\underbrace{- \sum_i \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \alpha_i} \mathbf{h}_i : \mathbf{R} + \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \mathbf{S}} : \mathbb{C}^p : \mathbf{R}}_A} \quad \text{ec.}(70)$$

donde A es una forma general de expresar el parámetro de endurecimiento. Sustituyendo el parámetro de consistencia plástica en la ec.(65), resulta la ley constitutiva tangente para un problema elasto-plástico con degradación de rigidez y densificación relativa. Esto es:

$$\dot{\mathbf{S}} = \mathbf{C}^e : \dot{\mathbf{E}} - \dot{\lambda} \mathbf{C}^p : \mathbf{R}$$

$$\dot{\mathbf{S}} = \left\{ \mathbf{C}^e - \frac{\left(\mathbf{C}^p : \mathbf{R} \right) \otimes \left(\frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \mathbf{S}} : \mathbf{C}^e \right)}{-\sum_i \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \alpha_i} \mathbf{h}_i : \mathbf{R} + \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \mathbf{S}} : \mathbf{C}^p : \mathbf{R}} \right\} : \dot{\mathbf{E}} \quad \text{ec.(71)}$$

$$\dot{\mathbf{S}} = \mathbf{C}^{ep} : \dot{\mathbf{E}}$$

Se tiene flujo asociado, por lo tanto simetría en $\mathbf{C}^{ep}$, siempre que $\mathbf{C}^p : \mathbf{R} \propto \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \mathbf{S}} : \mathbf{C}^e$, o sin perder generalidad, si se cumple que $\mathbf{C}^p : \mathbf{R} = \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \mathbf{S}} : \mathbf{C}^e$.

IV.4 . Interpretación del Problema de Densificación – Tensión Equivalente.

En la ec.(44), se ha presentado la parte plástica de la disipación mecánica, como:

$$\Xi_m^p = \frac{\mathbf{S} : \dot{\mathbf{E}}^p}{m^0} - \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \alpha} \cdot \dot{\alpha} \geq 0 \quad \text{ec.(72)}$$

tal que, según la ec.(52b), se puede expresar como:

$$\Xi_m^p = \frac{1}{m^0} \underbrace{\left[\mathbf{S} - m^0 \sum_i \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \alpha_i} \mathbf{h}_i \right]}_{\mathbf{S}^{eq}} : \dot{\mathbf{E}}^p \geq 0 \quad \text{ec.(73)}$$

$$\Xi_m^p = \frac{1}{m^0} \mathbf{S}^{eq} : \dot{\mathbf{E}}^p \geq 0$$

donde $\mathbf{S}^{eq}$ es un tensor de tensiones equivalente, que tiene en cuenta el efecto de las variables internas plásticas. Así, para un problema de densificación pura (etapa de fabricación de los pulvimateriales), despreciando la influencia de las otras variables internas, se tiene a partir de la ec.(73) (ver cap.III y Ref. ¹³) la siguiente tensión equivalente:

$$\mathbf{S}^{eq} = \left[\mathbf{S} \quad \underbrace{-m^0 \frac{\partial \overline{\Psi}}{\partial \rho_r} \mathbf{h}_{\rho_r}}_{\mathbf{p}_s} \right] \quad ec.(74)$$

siendo $\mathbf{p}_s$ un tensor hidrostático, denominado *tensor de presión de sinterizado*. Este fenómeno de densificación por sinterizado, se puede acelerar si se introduce en forma adicional una presión hidrostática externa $\mathbf{p}_s^0$ (ver Cap.III), tal que operando algebraicamente a partir de la ec.(42), resulta el siguiente tensor de tensiones equivalente:

$$\mathbf{S}^{eq} = \mathbf{S} + \mathbf{p}_s + \mathbf{p}_s^0 \quad ec.(75)$$

IV.5 . Generalización para Problemas Viscoelásticos.

A continuación, se hace una breve presentación sobre una posible generalización del modelo, antes formulado, con el objeto de incluir en su formulación fenómenos viscoelásticos dependientes del tiempo. La deformación viscoelástica en el tiempo, que se presentará en este apartado, debe considerarse como parte de la deformación viscoelástica total que sufre el sólido, la cual resulta de la suma de las deformaciones viscoelástica por dislocaciones entre planos atómicos (ver apart. III.4), debido a problemas de difusión atómica (ver apart. III.5), etc.

La Energía libre: Para el caso de un sólido elasto-plástico, con un comportamiento termo-elástico lineal, con degradación de rigidez del tipo de la de Cachanov ⁴³, con densificación relativa, con problemas viscoelásticos y sometido a un estado térmico estable, se puede escribir como ²²:

$$\overline{\Psi}(\mathbf{E}^e; \theta; \boldsymbol{\alpha}; \boldsymbol{\beta}; t) = \overline{\Psi}^e(\mathbf{E}^e; \theta; d; \rho_r; t) + \overline{\Psi}^p(\theta; \boldsymbol{\alpha}) \quad ec.(76)$$

con $\boldsymbol{\beta} \equiv d$ como variable de degradación de rigidez escalar, y $\boldsymbol{\alpha} = \{\rho_r; c; \kappa^p; \phi; \psi\}$ como variables internas plásticas.

La parte elástica de la energía libre puede expresarse como:

$$\overline{\Psi}^e(\mathbf{E}^e; \theta; d; \rho_r; t) = \frac{1}{2} \mathbf{E}^e : \boldsymbol{\mathcal{C}}_S(\theta; d; \rho_r; t) : \mathbf{E}^e \quad ec.(77)$$

donde: $\mathbf{E}^e = \mathbf{E} - \mathbf{E}^p$, y por otro lado se la puede escribir como la suma de una parte elástica propiamente dicha más una parte viscoelástica: $\mathbf{E}^e = \mathbf{E}_0^e + \mathbf{E}^v$ (extensión del modelo de

Maxwell). Además, $\mathfrak{C}_S$ es el tensor de rigidez secante que está afectado por la influencia de la temperatura, por el fenómeno de degradación mecánica de la rigidez (del tipo de Cachanov), por el fenómeno de densificación y por el tiempo. Así, la rigidez secante, puede expresarse como una extensión de la ec.(47), incluyendo el fenómeno de variación de rigidez en el tiempo (ver Anexo III). Esto es:

$$\mathfrak{C}_S(\theta; \rho_r; d; t) = (1-d) \rho_r^2 \mathfrak{C}_0(\theta) e^{-\left(\frac{ft}{t_R}\right)} \quad ec.(78)$$

siendo t_R el denominado tiempo de retardo, y ft una función a determinar, dependiente del tiempo (Ver Anexo III).

Ley Constitutiva Secante Total y Tangente: Al igual que en el apartado anterior, se puede expresar la ley constitutiva secante total, como (ec.(61)):

$$\mathbf{S} = m^0 \frac{\partial \bar{\Psi}(\mathbf{E}^e; \theta; \alpha; d; t)}{\partial \mathbf{E}^e} = m^0 \frac{\partial \bar{\Psi}^e(\mathbf{E}^e; \theta; d; \rho_r; t)}{\partial \mathbf{E}^e} = \mathfrak{C}_S : \mathbf{E}^e \quad ec.(79)$$

y su variación temporal, como:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{S}} &= \dot{\mathfrak{C}}_S : \mathbf{E}^e + \mathfrak{C}_S : \dot{\mathbf{E}}^e \\ \text{con: } \dot{\mathfrak{C}}_S(\theta; \rho_r; d) &= \underbrace{\frac{\partial \mathfrak{C}_S}{\partial \theta} \dot{\theta}}_{=0} + \frac{\partial \mathfrak{C}_S}{\partial \rho_r} \dot{\rho}_r + \frac{\partial \mathfrak{C}_S}{\partial d} \dot{d} + \frac{\partial \mathfrak{C}_S}{\partial t} \end{aligned} \quad ec.(80)$$

sustituyendo en la anterior el tensor de rigidez secante por su expresión ec.(78), se tiene:

$$\dot{\mathbf{S}} = \mathfrak{C}_S : \dot{\mathbf{E}}^e + \left\{ \left[2\rho_r(1-d)\dot{\rho}_r - \dot{d}\rho_r^2 \right] e^{-\left(\frac{ft}{t_R}\right)} - \frac{f't}{t_R}(1-d)\rho_r^2 e^{-\left(\frac{ft}{t_R}\right)} \right\} \mathfrak{C}_0(\theta) (\mathfrak{C}_S^{-1} : \mathbf{S}) \quad ec.(81)$$

siendo $\mathfrak{C}_S^{-1} = \frac{1}{(1-d)\rho_r^2 e^{-\left(\frac{ft}{t_R}\right)}} \mathfrak{C}_0^{-1}(\theta)$, tal que sustituido en la ec.(81), resulta:

$$\dot{\mathbf{S}} = \mathbf{C}_S : \dot{\mathbf{E}} - \mathbf{C}_S : \dot{\mathbf{E}}^p + 2 \frac{\dot{\rho}_r}{\rho_r} \mathbf{S} - \frac{\dot{d}}{(1-d)} \mathbf{S} - \frac{f't}{t_R} \mathbf{S} \quad ec.(82)$$

Sustituyendo en esta última la ecuación de evolución de las variables internas $\dot{\rho}_r$ (ec.(52)), y de $\dot{d}$ (ec.(60)), resulta:

$$\dot{\mathbf{S}} = \mathbf{C}_S : \dot{\mathbf{E}} - \mathbf{C}_S : \dot{\mathbf{E}}^p + \frac{2}{\rho_r} (\mathbf{h}_{\rho_r} \otimes \mathbf{S}) : \dot{\mathbf{E}}^p - \frac{\bar{\Phi}}{(1-d)} [(\mathbf{E} : \mathbf{C}_0) \otimes \mathbf{S}] : \dot{\mathbf{E}} - \frac{f't}{t_R} \mathbf{S} \quad ec.(83)$$

Teniendo en cuenta la tensión de amortiguamiento (Ley de Newton), escrita en forma general: $\mathbf{S} = \rho : \dot{\mathbf{E}}^v$, se puede escribir el ultimo sumando de la ec.(83) como:

$$-\frac{f't}{t_R} \mathbf{S} = -f't \mathbf{C}_S : \dot{\mathbf{E}}^v \quad ec.(84)$$

tal que sustituida en la ec.(83), resulta:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{S}} &= \left\{ \mathbf{C}_S - \frac{\bar{\Phi}}{(1-d)} [(\mathbf{E} : \mathbf{C}_0) \otimes \mathbf{S}] \right\} : \dot{\mathbf{E}} - \left\{ \mathbf{C}_S - \frac{2}{\rho_r} (\mathbf{h}_{\rho_r} \otimes \mathbf{S}) \right\} : \dot{\mathbf{E}}^p - f't \mathbf{C}_S : \dot{\mathbf{E}}^v \\ \dot{\mathbf{S}} &= \mathbf{C}^e : \dot{\mathbf{E}} - \mathbf{C}^p : \dot{\mathbf{E}}^p - f't \mathbf{C}_S : \dot{\mathbf{E}}^v \\ \dot{\mathbf{S}} &= \dot{\mathbf{S}}^e - \dot{\mathbf{S}}^p - \dot{\mathbf{S}}^v \end{aligned} \quad ec.(85)$$

siendo $\dot{\mathbf{S}}^e$ la variación temporal del tensor de tensiones elástico por efecto del fenómeno de degradación; $\dot{\mathbf{S}}^p$ la variación temporal del tensor de tensiones plástico por efecto del fenómeno de cambio de densidad del sólido, y $\dot{\mathbf{S}}^v$ la variación del tensor de tensiones por problemas viscoelásticos. Obsérvese que para un problema sin degradación y sin cambio de densidad, se tiene que: $\mathbf{C}^e \equiv \mathbf{C}^p \equiv \mathbf{C}_S$; situación que convierte a la ec.(85) en una forma más clásica. La deformación viscoelástica, surge de una generalización de la ec.(16) del Anexo III.

Finalmente, se obtiene la *ley constitutiva elasto-plástica tangente* en la configuración material (forma lagrangeana), para condiciones de carga plástica $\dot{\lambda} > 0$ y de degradación $\dot{\mu} > 0$, exigiendo el cumplimiento de la condición de consistencia plástica:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{a): } \hat{\mathcal{F}}(\mathbf{S}; \theta; \boldsymbol{\alpha}; t) = 0 \\ \text{b): } \dot{\hat{\mathcal{F}}} = \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \mathbf{S}} : \dot{\mathbf{S}} + \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \boldsymbol{\alpha}} : \dot{\boldsymbol{\alpha}} + \underbrace{\frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \theta} \dot{\theta}}_{=0} + \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial t} = 0 \end{array} \right. \quad \text{ec.}(86)$$

Para un proceso térmico estable, se puede escribir la ec.(86b), como:

$$\frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \mathbf{S}} : \dot{\mathbf{S}} = -\frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \boldsymbol{\alpha}} : \dot{\boldsymbol{\alpha}} - \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial t} = -\sum_i \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \alpha_i} \dot{\alpha}_i - \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial t} \quad \text{ec.}(87)$$

sustituyendo la regla de evolución de las variables internas en esta última, se tiene:

$$\frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \mathbf{S}} : \dot{\mathbf{S}} = -\dot{\lambda} \sum_i \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \alpha_i} \mathbf{h}_i : \mathbf{R} - \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial t} \quad \text{ec.}(88)$$

Si se sustituye la regla de flujo dada por la ec.(52a) en la ec.(85), y lo que resulte de ésta se sustituye en la ec.(88) resulta:

$$\frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \mathbf{S}} : \mathbf{C}^e : \dot{\mathbf{E}} - \dot{\lambda} \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \mathbf{S}} : \mathbf{C}^p : \mathbf{R} - \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \mathbf{S}} : \mathbf{C}_s : \dot{\mathbf{E}}^v = -\dot{\lambda} \sum_i \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \alpha_i} \mathbf{h}_i : \mathbf{R} - \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial t} \quad \text{ec.}(89)$$

reagrupando términos, se obtiene el nuevo factor de consistencia plástica:

$$\dot{\lambda} = \frac{\frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \mathbf{S}} : \mathbf{C}^e : \dot{\mathbf{E}} - \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \mathbf{S}} : \mathbf{C}_s : \dot{\mathbf{E}}^v + \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial t}}{\underbrace{-\sum_i \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \alpha_i} \mathbf{h}_i : \mathbf{R} + \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial \mathbf{S}} : \mathbf{C}^p : \mathbf{R}}_A} \quad \text{ec.}(90)$$

donde A es una forma general de expresar el parámetro de endurecimiento. Sustituyendo el parámetro de consistencia plástica en la ec.(85), resulta la ley constitutiva tangente para

un problema elasto-plástico con degradación de rigidez, densificación relativa y problemas viscoelásticos. Esto es:

$$\dot{\mathbf{S}} = \mathbf{C}^e : \dot{\mathbf{E}} - \dot{\lambda} \mathbf{C}^p : \mathbf{R} - \mathbf{C}_S : \dot{\mathbf{E}}^v \quad \text{ec. (91)}$$

IV.6 . Expresión de la Función de Fluencia Plástica y de las Variables Internas Plásticas.

El tratamiento de los pulvimateriales, tanto en la etapa de fabricación como en servicio, requiere de la consideración de ciertos fenómenos, cuya inclusión se logra considerando la intervención de un gran número de variables internas (apartado IV.3). En este apartado sólo se pretende hacer una presentación sobre la formulación de las leyes de evolución de estas variables internas y de la función de fluencia plástica.

Primeramente, antes de entrar en este tema, conviene mencionar que los pulvimateriales durante la etapa de servicio, sufren una variación de resistencia ⁹ y rigidez ¹⁰ por efecto de los cambios de temperatura. Así, se puede observar en la *fig. 8*, a medida que aumenta la temperatura disminuye la resistencia del material (ver Cap.III). Sin embargo, se observa también que no se producen cambios en las deformaciones últimas que sufre el mismo ⁹. De esto se deduce que tanto la energía de fractura, como la rigidez secante del material, se ven afectadas por el mismo fenómeno (ver *fig.(13)*). Con este criterio, se tiene que la energía de fractura y de aplastamiento disminuyen también con el aumento de la temperatura: $(G_f)_1 > (G_f)_2$ y: $(G_c)_1 > (G_c)_2 \quad \forall \theta_1 < \theta_2$. Para simular la influencia de la temperatura en la rigidez, resistencia y energía de fractura, se proponen las siguientes funciones escalares (la variación de la resistencia, se asemeja mucho a la forma experimental presentada en la Ref. ¹⁰):

$$\mathbf{C}(\theta) = \mathbf{C}_0 \left[\left\langle \frac{\theta_{fu} - \theta}{\theta_{fu}} \right\rangle e^{-\frac{\theta}{\theta_{fu}}} \right] \quad \text{ec. (92a)}$$

$$\mathbf{S}(\theta) = \mathbf{S}_0 \left[\left\langle \frac{\theta_{fu} - \theta}{\theta_{fu}} \right\rangle e^{-\frac{\theta}{\theta_{fu}}} \right] \quad \text{ec. (92b)}$$

$$G_f(\theta) = G_f^0 \left[\left\langle \frac{\theta_{fu} - \theta}{\theta_{fu}} \right\rangle e^{-\frac{\theta}{\theta_{fu}}} \right] \quad \text{ec. (92c)}$$

$$G_c(\theta) = G_c^0 \left[\left\langle \frac{\theta_{fu} - \theta}{\theta_{fu}} \right\rangle e^{-\frac{\theta}{\theta_{fu}}} \right] \quad \text{ec. (92d)}$$

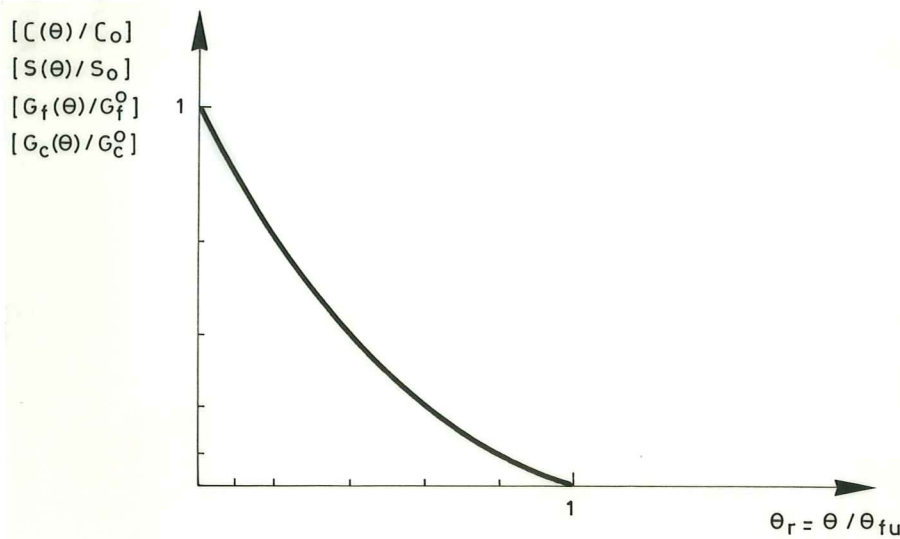


fig.(13) : Evolución de la resistencia, rigidez, energía de fractura y aplastamiento, por efecto de la temperatura.

siendo: θ_{fu} es la temperatura de fusión del material, y C_0 , S_0 , G_f^0 y G_c^0 son la rigidez, la tensión, la energía de fractura y aplastamiento respectivamente a temperatura de cero absoluto. No es precisamente ésta la ley de variación que sufren las tensiones con la temperatura, ya que difiere en parte de la obtenida por estudios experimentales (ver fig.8), sin embargo, aproxima bastante bien en la región (b) correspondiente al comportamiento frágil-dúctil.

a) Forma de la Función de Fluencia: Siguiendo el criterio presentado por Abouaf en su tesis doctoral ¹³, se realiza una generalización de la función de fluencia propuesta en las Refs. ^{43,46}, con el fin que la misma función de fluencia permita simular el comportamiento tanto durante la fabricación (en cuyo caso se utiliza esta función como potencial plástico), como en la etapa de servicio. Esto es:

$$\mathcal{F}(S; \theta; \alpha) = \frac{1}{(1 - \bar{\alpha})} \left\{ \sqrt{3} a_1(\rho_r) J_2 + a_2(\rho_r) [\bar{\alpha} I_1 + \bar{\beta} \langle S^{max} \rangle - \bar{\gamma} \langle -S^{max} \rangle] \right\} - c = 0 \quad (93)$$

Tal que a_1 y a_2 son dos parámetros dados por Abouaf ¹³ para controlar la forma de la función de fluencia, a partir de la densidad relativa ρ_r (ver fig. 14) (Pasa de un material compresible a uno incompresible). El primero de ellos varía entre: $\infty \leq a_1 \leq 1$ para cambios de densidad comprendidos entre $0 \leq \rho_r \leq 1$; y el segundo varía entre: $\infty \leq a_2 \leq 0$ para cambios de densidad comprendidos entre $0 \leq \rho_r \leq 1$ (ver fig.(14)).

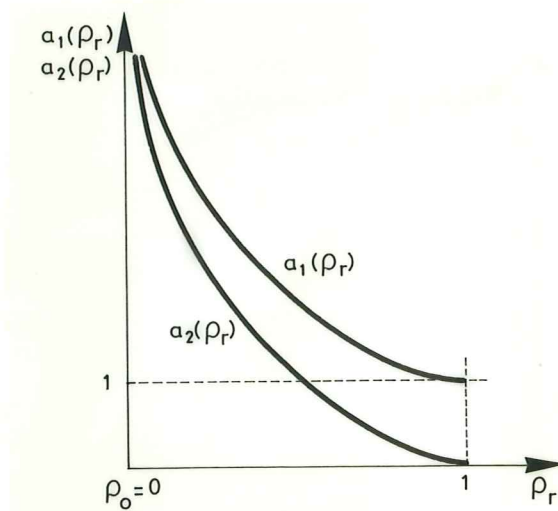


fig.(14) : Variación de los parámetros a_1 y a_2 en función de la densidad relativa ρ_r .

Ahora, los parámetros de ajuste de la función de fluencia: $\bar{\alpha}$, $\bar{\beta}$ y $\bar{\gamma}$ dependen de a_1 y a_2 , en la siguiente forma:

$$\bar{\alpha} = \frac{\frac{S_{cb}^0}{S_C^0} \sqrt{a_1} - 1}{2 \frac{S_{cb}^0}{S_C^0} a_2 - 1} \quad (94)$$

donde S_C^0 y S_{cb}^0 representan la resistencias de compresión uniaxial y equibiaxial para el *límite de discontinuidad inicial*, respectivamente.

$$\bar{\beta} = \frac{1}{a_2} [(1 - \bar{\alpha})R^0 - (\sqrt{a_1} + a_2\bar{\alpha})] \quad (95)$$

donde R^0 representa la relación uniaxial que hay entre la resistencia uniaxial de compresión y tracción cuando se alcanza el *primer límite de discontinuidad plástico*.

$$\bar{\gamma} = \frac{\sqrt{a_1}}{a_2} \frac{3(1 - r_{oct})}{2r_{oct} - 1} \quad (96)$$

tal que la relación entre radios octédricos r_{oct} deja de ser una constante (ver Ref. ⁴³), para convertirse ahora en una función del primer invariante del tensor de tensiones. Esto es:

$$r_{oct} = 1 - 0.5e^{-I_1} \quad (97)$$

donde $r_{oct} = 0.5$ para $I_1 = 0$ y vale $r_{oct} = 1$ para $I_1 \rightarrow \infty$

b) Ley de Evolución de la variable de Daño Plástico: Es una variable interna del proceso plástico durante la etapa de servicio, que representa una *medida relativa de la energía disipada* κ^p , y que hace las veces de *variable de endurecimiento isótropo*. Esta variable vale cero para un estado *no-dañado*, y uno para una situación de daño total en el punto. Su ecuación de evolución, se expresa (forma más general que en Ref.⁴³):

$$\begin{aligned} \dot{\kappa}^p &= \mathbf{h}_{\kappa^p}(\mathbf{S}; \kappa^p; c; \theta; \rho_r) : \dot{\mathbf{E}}^p = \dot{\lambda} \mathbf{h}_{\kappa^p}(\mathbf{S}; \kappa^p; c; \theta; \rho_r) : \mathbf{R} = \dot{\kappa}_f^p + \dot{\kappa}_c^p \\ \dot{\kappa}^p &= \underbrace{\mathcal{H}^*(\rho_r) \left[r(\mathbf{S}) \frac{1}{g_f^*} + (1 - r(\mathbf{S})) \frac{1}{g_c^*} \right]}_{\mathbf{h}_{\kappa^p}} \mathbf{S} : \dot{\mathbf{E}}^p \end{aligned} \quad (98)$$

siendo:

$$\begin{aligned} r(\mathbf{S}) &= \frac{\sum_{i=1}^3 \langle S_i \rangle}{\sum_{i=1}^3 |S_i|} \\ g_f^* &= g_f(\theta) \frac{\sum_{i=1}^3 \langle S_i \rangle}{f(\mathbf{S}; \theta; \alpha) R^0} \quad ; \quad g_c^* = g_c(\theta) \frac{\sum_{i=1}^3 \langle -S_i \rangle}{f(\mathbf{S}; \theta; \alpha)} \\ \text{con : } R^0 &= \frac{S_c^0}{S_T^0} \\ g_f(\theta) &= \frac{G_f(\theta)}{L^p} \quad ; \quad g_c(\theta) = \frac{G_c(\theta)}{L^p} \\ \langle \pm x \rangle &= \frac{1}{2} (x \pm |x|) \text{ Función rampa.} \end{aligned}$$

donde S_T y S_c : son las tensiones uniaxiales de tracción y compresión para un κ^p dado; $G_f(\theta)$ y $G_c(\theta)$: son las energías por unidad de area dañada, para un proceso de tracción uniaxial ec.(92c) y compresión uniaxial ec.(92d), respectivamente ; y L^p : la longitud característica de la zona dañada (ver Refs.^{43,46,47}).

c) Ley de Evolución de la variable de Cohesión: Es una variable interna del proceso plástico que representa una *resistencia equivalente escalada* en cada instante del proceso, y hace

las veces de *función de endurecimiento isotrópico*. Vale c^0 para $\kappa^p = 0$ y tiende a cero para $\kappa^p = 1$. Para el comportamiento en servicio, su evolución viene dada por la siguiente ecuación:

$$\dot{c} = h_c(\mathbf{S}, \kappa^p, c, \theta, \rho_r) \quad \dot{\kappa}^p = \dot{\lambda} \underbrace{h_c \mathbf{h}_\kappa^p}_{\bar{h}_c} : \mathbf{R} = \dot{\lambda} \bar{h}_c : \mathbf{R} \quad (99)$$

siendo:

$$h_c(\mathbf{S}, \kappa^p, c, \theta, \rho_r) = c \left[\frac{r(\mathbf{S})}{c_T(\kappa^p; \theta)} \frac{\partial c_T(\kappa^p; \theta)}{\partial \kappa^p} + \frac{1 - r(\mathbf{S})}{c_C(\kappa^p; \theta)} \frac{\partial c_C(\kappa^p; \theta)}{\partial \kappa^p} \right] \mathcal{H}^*(\rho_r)$$

donde $c_C(\kappa^p; \theta) = \frac{1}{\chi} S_C(\kappa^p; \theta)$ y $c_T(\kappa^p; \theta) = \frac{R^0}{\chi} S_T(\kappa^p; \theta)$ son funciones explícitas que representan la evolución de la cohesión durante un ensayo experimental uniaxial de *compresión* y *tracción simple*, respectivamente; $r(\mathbf{S})$: es una *función de peso* que depende del tipo de estado tensional que se produce en cada instante (tracción, compresión o tracción-compresión), y que varía entre $0 \leq r(\sigma) \leq 1$; y χ es un factor de escala que hay entre la cohesión y la tensión equivalente, cuyo valor depende la función de fluencia (ver Ref. 43).

Para el *proceso plástico de conformado*, la variable de cohesión se puede definir a partir de ensayos de compactación uniaxial, es decir como una función de endurecimiento isotrópico que relacione la tensión uniaxial de compresión S_c con el respectivo cambio de densidad relativa ρ_r ($S_c = S_c(\rho_r, \theta)$). A partir de esta última, se puede obtener la función de cohesión que interviene en la función de fluencia plástica, como: $c = \frac{1}{\chi} S_c(\rho_r, \theta)$ y su respectiva ley

de evolución temporal para un estado térmico estable: $\dot{c} = \frac{1}{\chi} \frac{\partial S_c(\rho_r, \theta)}{\partial \rho_r} \dot{\rho}_r$. El valor último de cohesión que alcance el proceso de conformado, puede ser adoptado como valor umbral de discontinuidad para el proceso que simulan el comportamiento en servicio (c^0).

d) Función de Rozamiento Interno: Es otra variable interna del proceso plástico en servicio, cuya ecuación de evolución viene dada por:

$$\dot{\phi} = h_\phi(\kappa^p; \theta) \dot{\kappa}^p = \dot{\lambda} \underbrace{h_\phi(\kappa^p; \theta) \mathbf{h}_\kappa^p(\mathbf{S}; \kappa^p; c; \theta; \rho_r)}_{\bar{h}_\phi} : \mathbf{R} \quad (100)$$

pero para un problema donde la variación del ángulo de rozamiento interno es independiente del proceso mecánico y además el estado térmico es estable, se puede formular: $h_\phi(\kappa^p; \theta) =$

$\frac{\partial \phi(\kappa^p; \theta)}{\partial \kappa^p}$. Teniendo en cuenta esto, se puede escribir la ecuación de evolución (ec.(100)), como una función explícita:

$$\phi = \phi(\kappa^p; \theta)$$

$$\phi = \arcsin \left[2 \frac{\sqrt{\kappa^p \kappa^L}}{\kappa^p + \kappa^L} \sin \phi^{max} \left\langle \frac{\theta_{fu} - \theta}{\theta_{fu}} \right\rangle e^{-\frac{\theta}{\theta_{fu}}} \right] \quad (101)$$

siendo κ^L el valor límite de la variable de daño plástico, a partir de la cual no crece el ángulo de rozamiento interno. Se puede observar en la expresión anterior, cómo el aumento de la temperatura tiende a eliminar el efecto del rozamiento interno.

e) Función de Dilatancia: Es otra variable interna del proceso plástico en servicio, cuya ecuación de evolución puede escribirse como:

$$\dot{\psi} = h_{\psi}(\phi; \theta) \dot{\kappa}^p = \dot{\lambda} \underbrace{h_{\psi}(\phi; \theta) h_{\kappa^p}(S; \kappa^p; c; \theta; \rho_r)}_{\bar{h}_{\psi}} : \mathbf{R} \quad (102)$$

con el mismo criterio que se ha considerado para el ángulo de rozamiento interno, se puede considerar que el ángulo de dilatancia es independiente del proceso mecánico que se ha desarrollado. En tal caso se puede escribir $h_{\psi}(\phi; \theta) = \frac{\partial \psi(\phi; \theta)}{\partial \phi} \frac{\partial \phi(\kappa^p; \theta)}{\partial \kappa^p}$. Teniendo en

cuenta esto, se puede escribir la ecuación de evolución (ec.(102)), en forma explícita:

$$\psi = \psi(\phi; \theta)$$

$$\psi(\phi; \theta) = \begin{cases} 0 & \forall \phi \leq \phi_{cv} \\ (\phi(\kappa^p; \theta) - \phi_{cv}) & \forall \phi > \phi_{cv} \end{cases} \quad (103)$$

siendo ϕ_{cv} el ángulo de rozamiento interno a volumen constante. En este caso, el aumento de la temperatura tiende a anular el fenómeno de la diltancia.

f) Función de Cambio de Densidad Relativa: Es otra variable interna del proceso plástico, que actúa durante la etapa de fabricación del material y hace las veces de variable de

endurecimiento isotópico. Se propone la siguiente regla de evolución de esta variable interna (surge de una analogía a la propuesta de Abouaf ¹³, cap. III):

$$\dot{\rho}_r = \mathbf{h}_{\rho_r}(\rho_r) : \dot{\mathbf{E}}^p = \dot{\lambda} \mathbf{h}_{\rho_r} : \mathbf{R} \quad (104)$$

donde $\mathbf{h}_{\rho_r}(\rho_r) = -\mathcal{H}(\rho_r)\rho_r \mathbf{I}$, tal que sustituida en la respectiva ecuación de evolución, resulta:

$$\dot{\rho}_r = -\mathcal{H}(\rho_r)\rho_r \mathbf{I} : \dot{\mathbf{E}}^p = -\mathcal{H}(\rho_r)\rho_r \operatorname{tr}(\dot{\mathbf{E}}^p) = -\mathcal{H}(\rho_r)\rho_r \dot{E}_V^p \quad (105)$$

IV.7 . Ecuación de Equilibrio del Sólido para un Estado Térmico Estable.

A continuación se presenta la ecuación de equilibrio de un sólido, durante un estado térmico estable, para un proceso de carga mecánica cuasi estática. De las ecs.(2 y 7)(Anexo II), se tiene que la potencia introducida vale:

$$P_{in} = \int_V \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{2} m v_i v_i \right] dV + \int_V T_{ij} v_{i,j} dV = \oint_S t_i v_i dS + \int_V m b_i v_i dV \quad ec.(106)$$

Pero en problemas cuasi-estáticos se tiene que la aceleración $dv_i/dt \rightarrow 0$, por lo tanto el campo de velocidades se transforma en un incremento temporal del campo de desplazamientos, además $f_i = m b_i$ (peso específico), y la potencia introducida se transforma en el incremento temporal de trabajo introducido. Esto es:

$$\begin{aligned} P_{in} &\rightarrow W_{ext} = \oint_S t_i v_i dS + \int_V f_i v_i dV \equiv \int_V T_{ij} D_{ij} dV = W_{int} = W \\ W_{ext} &= \oint_S \vec{t} \cdot \vec{v} dS + \int_V \vec{f} \cdot \vec{v} dV \equiv \int_V \mathbf{T} : \mathbf{D} dV = W \end{aligned} \quad ec.(107)$$

Para transformar la forma euleriana en lagrangeana, hay que tener en cuenta que: $v_i = \dot{x}_i = \partial x_i / \partial t$, y además que: $\mathbf{T} : \mathbf{D} = \frac{1}{J} \mathbf{S} : \dot{\mathbf{E}}$. Teniendo en cuenta estas consideraciones dentro de la ec.(107), resulta la ecuación de equilibrio energético escrita en la configuración material:

$$\int_V \mathbf{S} : \dot{\mathbf{E}} dV - \int_V \bar{\mathbf{f}} \cdot \dot{\mathbf{x}} - \oint_S \bar{\mathbf{t}} \cdot \dot{\mathbf{x}} dS = 0 \quad ec.(108)$$

donde: $\bar{\mathbf{f}} = J \mathbf{\hat{f}}$ y $\bar{\mathbf{t}} = J \mathbf{\hat{t}}$.

El incremento temporal de trabajo realizado por las fuerzas superficiales *ec.(108)*, puede escribirse como:

$$\oint_S \bar{\mathbf{t}} \cdot \dot{\mathbf{x}} dS = \int_{S^f} \bar{\mathbf{t}}_f \cdot \dot{\mathbf{x}} dS + \int_{S^v} \bar{\mathbf{t}}_v \cdot \dot{\mathbf{x}} dS \quad ec.(109)$$

donde S^v es la parte de la superficie del sólido donde $\mathbf{x} = \mathbf{cte}$, por lo tanto $\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{0}$, y S^f es la parte de la superficie del sólido no vinculada, donde $\mathbf{x}$ es la incógnita y $\bar{\mathbf{t}}_f$ y $\bar{\mathbf{t}}_v$ son las fuerzas de superficie activas y reactivas, respectivamente. De acuerdo a esto, la *ec.(109)* puede escribirse como:

$$\oint_S \bar{\mathbf{t}} \cdot \dot{\mathbf{x}} dS = \int_{S^f} \bar{\mathbf{t}}_f \cdot \dot{\mathbf{x}} dS \quad ec.(110)$$

tal que sustituida en la *ec.(108)*, resulta el *incremento temporal de energía potencial total*, producida por un cambio de posición de los puntos del sólido $\dot{\mathbf{x}}$. Esto es:

$$\int_V \mathbf{S} : \dot{\mathbf{E}} dV - \int_V \bar{\mathbf{f}} \cdot \dot{\mathbf{x}} - \int_S \bar{\mathbf{t}}_f \cdot \dot{\mathbf{x}} dS = 0 \quad ec.(111)$$

donde:

$$\mathbf{S} = \int_0^t \dot{\mathbf{S}} dt = \int_0^t \mathbf{E}^{ep} : \dot{\mathbf{E}} dt$$

$\mathbf{E}^{ep}$: Tensor de rigidez tangente definido en la *ec.(101)*

CINEMATICA EN GRANDES DEFORMACIONES

I . CINEMATICA DEL CONTINUO DEFORMABLE ^{13,14,22,31,32,36,37,41} .

I.1 . Definiciones Básicas y Transformaciones.

Un cuerpo modelado como continuo tridimensional ocupa, el conjunto $B_t \subset \mathbb{R}^3$ en su *configuración actual* en el tiempo t , el conjunto $B_0 \subset \mathbb{R}^3$ en su *configuración referencial*, y el conjunto $\overline{B}_t^e \subset \mathbb{R}^3$ en su *configuración intermedia* (ver fig.(1)).

A un punto $\mathbf{X} \in B_0$ con coordenadas cartesianas $(x_i)_0$, en la configuración Lagrangeana o Material, le corresponde un punto $\mathbf{X} \in B_t$ con coordenadas cartesianas (x_i) , en la configuración Euleriana o Espacial. Así el movimiento del cuerpo se describe como:

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{X}; t) \quad ; \quad \mathbf{X} \in B_0 \quad \text{ec. (1)}$$

Se denomina tensor *gradiente de desplazamientos* a $\mathbf{F}(\mathbf{X}; t)$, y está definido por la siguiente transformación total:

$$\mathbf{F} = \nabla_0 \mathbf{x} = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{x}_0} = \mathbf{J} \quad \text{ec. (2)}$$

donde $\mathbf{J}$ es la *matriz Jacobiana*. Las restantes transformaciones expresadas en la fig.(1) son:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^e &= \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{x}_t} & : & \text{Transformación elástica;} \\ \mathbf{F}^p &= \frac{\partial \mathbf{x}_t}{\partial \mathbf{x}_0} & : & \text{Transformación plástica;} \end{aligned} \quad \text{ec. (3)}$$

El cambio de volumen viene expresado por el determinante de la matriz jacobiana, denominado simplemente *Jacobiano*. Esto es:

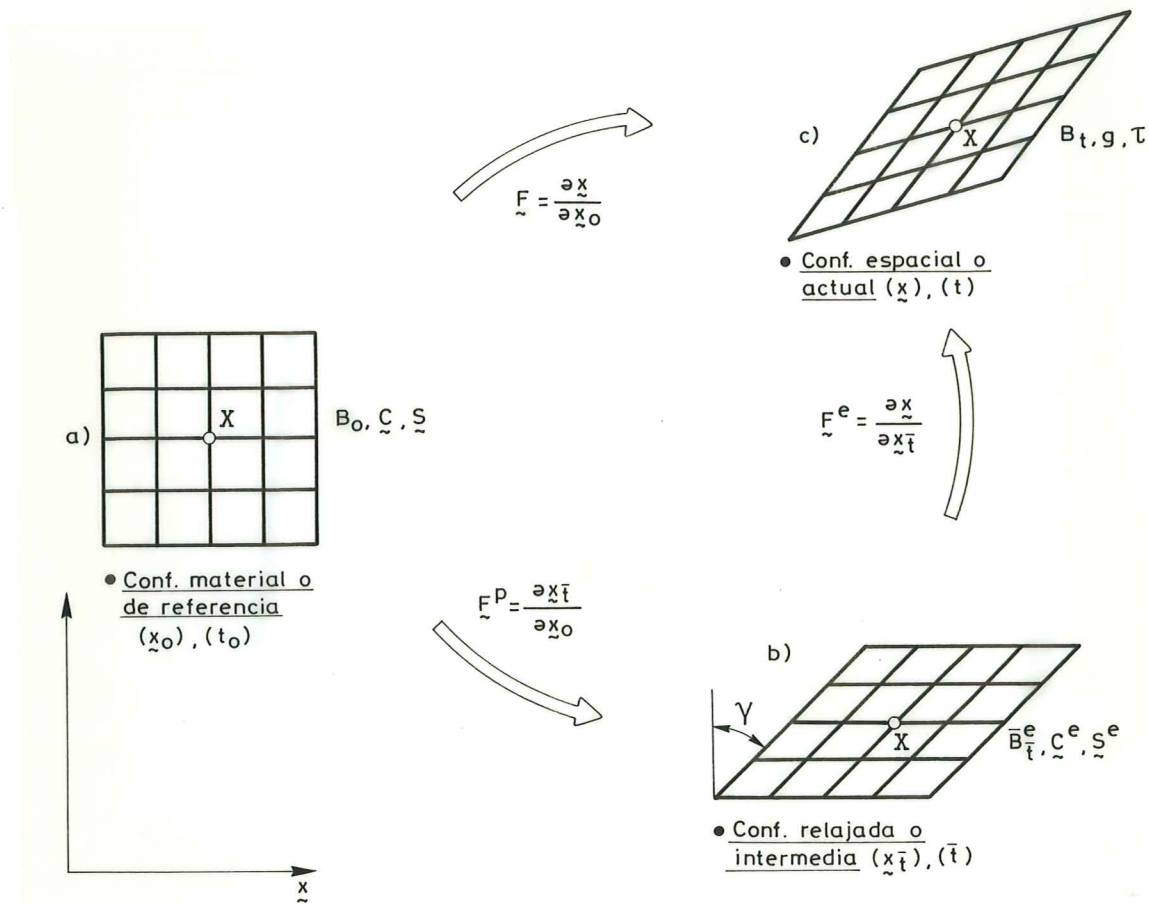


fig.(1) : Representación esquemática de las configuraciones: a) "Material", b) "Intermedia", c) "espacial".

$$J = \det |\underline{J}| = \det |\underline{F}| = \frac{dV}{dV_0} > 0 \quad \text{ec.(4)}$$

siendo dV y dV_0 elementos infinitesimales de volumen en las configuraciones B_t y B_0 respectivamente.

I.2 . Descomposición Polar de $\underline{F}$:

El tensor *gradiente de desplazamientos* se puede descomponer de la siguiente manera:

$$\mathbf{F} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{U} = \mathbf{V} \cdot \mathbf{R} \quad \text{ec. (5)}$$

donde $\mathbf{R}$ es el *tensor ortogonal*, tal que $\mathbf{R} \cdot \mathbf{R}^T \equiv \mathbf{R}^T \cdot \mathbf{R} \equiv \mathbf{I}$; y $\mathbf{U}$ y $\mathbf{V}$ son tensores simétricos, definidos positivos. Se define además el *tensor derecho de Cauchy-Green* como: $\mathbf{C} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F}$, y luego el *tensor derecho de estiramiento* $\mathbf{U} = \mathbf{C}^{1/2}$. Se define también el *tensor izquierdo de Cauchy-Green* como: $\mathbf{B} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^T$, (sustituyendo la ec.(5) en esta, se tiene: $\mathbf{B} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{U} \cdot \mathbf{U} \cdot \mathbf{R}^T = \mathbf{R} \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{R}^T$), y el *tensor izquierdo de estiramiento* $\mathbf{V} = \mathbf{B}^{1/2}$, luego $\mathbf{V} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{U} \cdot \mathbf{R}^T \Rightarrow \mathbf{V} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{R}^T \Rightarrow \mathbf{F} = \mathbf{V} \cdot \mathbf{R}$

Siguiendo a Noll (ver Lubliner ²²), se puede denotar con $\mathcal{V}_{\mathbf{x}}$ a un genérico vector espacial euclideo, definido en la configuración $\mathbf{x}$; así $\mathcal{V}_0$ y $\mathcal{V}$ serán vectores definidos en la configuración referencial y actual, respectivamente. Se designa con $L(\mathbf{x}; \mathbf{y})$ al espacio continuo lineal, que transforma $\mathbf{x} \mapsto \mathbf{y}$. Con base en este criterio, se dice que $\mathbf{C} \in L(\mathcal{V}_0; \mathcal{V}_0)$ y $\mathbf{U} \in L(\mathcal{V}_0; \mathcal{V}_0)$, siendo ambos *tensores Lagrangeanos*. De la misma forma se califican como *tensores Eulerianos* a: $\mathbf{B} \in L(\mathcal{V}; \mathcal{V})$ y a: $\mathbf{V} \in L(\mathcal{V}; \mathcal{V})$; y como *tensores bipuntuales* a: $\mathbf{F} \in L(\mathcal{V}_0; \mathcal{V})$ y a: $\mathbf{R} \in L(\mathcal{V}_0; \mathcal{V})$.

Se denominan *tensores materiales*, es decir que son invariantes ante cualquier transformación Euclidia de $\mathcal{V}$ (para configuraciones intermedias isoclinas - Mandel 1973 ²²), a: $\mathbf{F}^e \in L(\mathcal{V}_p; \mathcal{V})$ y a: $\mathbf{F}^p \in L(\mathcal{V}_0; \mathcal{V}_p)$.

I.3 . Medidas de la deformación.

La *deformación Lagrangeana*, se define como:

$$\mathbf{E}_n = \frac{1}{n} (\mathbf{U}^n - \mathbf{I}) \quad \text{ec. (6)}$$

obteniéndose la *deformación natural* $\mathbf{E}_0 = \ln \mathbf{U}$ para $n = 0$; para $n = 1$ se tiene $\mathbf{E}_1 = \mathbf{U} - \mathbf{I}$; y para $n = 2$ se tiene la *deformación de Green-St. Venant* $\mathbf{E}_2 = \mathbf{E} = \frac{1}{2} (\mathbf{C} - \mathbf{I})$.

La *deformación Euleriana*, se expresa según la forma de Almansi, como:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2} (\mathbf{I} - \mathbf{B}^{-1}) \quad \text{ec. (7)}$$

En el caso en que $|\mathbf{F} - \mathbf{I}| \ll 1$, todas las deformaciones definidas se aproximan a la *deformación infinitesimal* ϵ , que se define como:

$$\epsilon = \frac{1}{2} (\nabla_0 \mathbf{u} + \nabla_0^T \mathbf{u}) = \nabla_s \mathbf{u} \quad \text{ec. (8)}$$

donde $\mathbf{x} = \mathbf{x}_0 + \mathbf{u} \Rightarrow \mathbf{u} = \mathbf{x} - \mathbf{x}_0$; siendo $\mathbf{x}_0$ las coordenadas del punto $\mathbf{X}$ en la configuración de referencia y $\mathbf{u}$ el desplazamiento relativo de dicho punto.

I.4 . Velocidad.

La velocidad en formulación *Lagrangeana*, se define como:

$$\dot{\mathbf{x}} = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} \quad ; \quad ec.(9)$$

y en formulación *Euleriana*, se define como:

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{v} \quad ec.(10)$$

De acuerdo a esta última, se puede escribir:

$$\begin{aligned} \mathbf{F} = \nabla_0 \mathbf{x} = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{x}_0} \quad \Rightarrow \quad \dot{\mathbf{F}} &= \frac{\partial^2 \mathbf{x}}{\partial t \partial \mathbf{x}_0} = \frac{\partial \dot{\mathbf{x}}}{\partial \mathbf{x}_0} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{x}_0} \\ \dot{\mathbf{F}} &= \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{x}} \right) \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{x}_0} \right) = \mathbf{L} \cdot \mathbf{F} \end{aligned} \quad ec.(11)$$

resultando de aquí el *gradiente espacial de velocidades* como:

$$\mathbf{L} \equiv \nabla \mathbf{v} \equiv \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{x}} = \dot{\mathbf{F}} \cdot \mathbf{F}^{-1} \quad ec.(12)$$

siendo éste un tensor Euleriano, tal que $\mathbf{L} \in L(\mathcal{V}; \mathcal{V})$.

El tensor *velocidad de deformación*, se expresa como:

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} (\mathbf{L} + \mathbf{L}^T) = \{\mathbf{L}\}^s \quad ec.(13)$$

donde $\mathbf{L}^s$ expresa el subespacio de $L(\mathbf{x}; \mathbf{y})$ definido por la parte simétrica de la transformación. Este tensor es Euleriano, tal que $\mathbf{D} \in L(\mathcal{V}; \mathcal{V})$.

El tensor de *vorticidad*, se expresa como:

$$\mathbf{w} = \frac{1}{2} (\mathbf{L} - \mathbf{L}^T) = \{\mathbf{L}\}^A$$

ó

ec.(14)

$$\mathbf{w} = \frac{1}{2} \nabla \times \mathbf{v}$$

Según las ecs.(13 y 14), también se puede escribir el *gradiente de velocidades* cómo:

$$\mathbf{L} = \mathbf{D} + \mathbf{w} \quad \text{ec.(15)}$$

La *velocidad (tasa) de deformación Lagrangeana*, se expresa a partir de la ec.(6), como:

$\dot{\mathbf{E}} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{C}} = \frac{1}{2} (\dot{\mathbf{F}}^T \cdot \mathbf{F} + \mathbf{F}^T \cdot \dot{\mathbf{F}})$; pero se tiene que: $\dot{\mathbf{F}} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{F}$ y $\dot{\mathbf{F}}^T = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{L}^T$; que substituidas en la anterior, da:

$$\dot{\mathbf{E}} = \frac{1}{2} (\mathbf{F}^T \cdot \mathbf{L}^T \cdot \mathbf{F} + \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{L} \cdot \mathbf{F}) = \frac{1}{2} \mathbf{F}^T \cdot (\mathbf{L}^T + \mathbf{L}) \cdot \mathbf{F} \quad \text{ec.(16)}$$

$$\dot{\mathbf{E}} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{F}$$

Para $\mathbf{D} = \mathbf{0} \Leftrightarrow \dot{\mathbf{E}} = \mathbf{0}$, se tiene movimiento de cuerpo rígido

I.5 . Tensiones.

Si se denota cómo $\mathbf{T}$ al tensor de *tensiones de Cauchy*, se tiene que la tensión en la configuración espacial viene dada por el *tensor de Kirchoff* $\boldsymbol{\tau}$, cuya relación con el de Cauchy es la siguiente:

$$\boldsymbol{\tau} = J \mathbf{T} \quad ; \quad \text{ec.(17)}$$

y la tensión en la configuración de referencia viene dada por el *segundo tensor de Piola-Kirchoff* $\mathbf{S}$, cuya relación con el tensor de Kirchoff es:

$$\boldsymbol{\tau} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{F}^T \quad ; \quad \text{ec.(18)}$$

y con el tensor de Cauchy (de las ec.(17 y 18))es:

$$\mathbf{T} = \frac{1}{J} \mathbf{F} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{F}^T \quad \text{ec. (19)}$$

Tanto el tensor de tensiones de Piola-Kirchoff $\mathbf{S}$, cómo el tensor de tensiones de Kirchoff $\boldsymbol{\tau}$, se relacionan a través de la ley constitutiva con el tensor de deformaciones de Green-St. Venant $\mathbf{E}$ y el tensor de deformaciones de Almansi $\mathbf{e}$, respectivamente.

II . FORMULACION ELASTO-PLASTICA ^{22,31,32,41} .

En este apartado sólo se reseña, a los fines del trabajo que se presenta, el tratamiento de la plasticidad a partir de considerar una descomposición multiplicativa del gradiente de desplazamientos (Lee), y de una descomposición aditiva de las deformaciones (Green-Naghdi) (Para el tratamiento de este problema en la configuración espacial, se recomienda consultar las referencias antes mencionadas).

II.1 . Descomposición Multiplicativa.

Esta teoría, formulada en la configuración intermedia, consiste en proponer el gradiente de desplazamientos expresado en forma multiplicativa, esto es:

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}^e \cdot \mathbf{F}^p = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{x}_0} = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{x}_t} \cdot \frac{\partial \mathbf{x}_t}{\partial \mathbf{x}_0} \quad \text{ec. (20)}$$

tal que $\mathbf{F}^e$ y $\mathbf{F}^p$ son transformaciones (no estrictamente gradientes de desplazamientos) entre el *estado actual-relajado* y el *estado relajado-referencial*, respectivamente. También se puede definir: $\mathbf{C}^e = \mathbf{F}^{eT} \cdot \mathbf{F}^e$; y $\mathbf{E}^e = \frac{1}{2}(\mathbf{C}^e - \mathbf{G})$; siendo $\mathbf{C} = \mathbf{F}^{pT} \cdot \mathbf{C}^e \cdot \mathbf{F}^p$ y $\mathbf{G}$ es el tensor métrico que resulta de transformar la identidad $\mathbf{I}$, de la configuración material a la intermedia. Además se puede definir: $\mathbf{C}^p = \mathbf{F}^{pT} \cdot \mathbf{F}^p$; $\mathbf{E}^p = \frac{1}{2}(\mathbf{G} - \mathbf{F}^{p-1T} \cdot \mathbf{F}^{p-1})$; y $\mathbf{U}^p = \mathbf{C}^{p1/2}$.

El *gradiente espacial de velocidades* se puede expresar cómo:

$$\mathbf{L} = \dot{\mathbf{F}} \cdot \mathbf{F}^{-1} = \mathbf{L}^e + \mathbf{F}^e \cdot \mathbf{L}^p \cdot \mathbf{F}^{e-1} \quad \text{ec. (21)}$$

con $\mathbf{L}^e = \dot{\mathbf{F}}^e \cdot \mathbf{F}^{e-1}$ y $\mathbf{L}^p = \dot{\mathbf{F}}^p \cdot \mathbf{F}^{p-1}$. De la ec.(21) resulta el *tensor velocidad de deformaciones* cómo:

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}^e + \underbrace{(\mathbf{F}^e \cdot \mathbf{L}^p \cdot \mathbf{F}^{e-1})^s}_{\mathbf{D}^p} \quad \text{ec. (22)}$$

El tensor *velocidad (tasa) de deformación Lagrangeana*, vale:

$$\dot{\mathbf{E}} = \mathbf{F}^{pT} \cdot \left[\dot{\mathbf{E}}^e + (\mathbf{C}^e \cdot \mathbf{L}^p)^s \right] \cdot \mathbf{F}^p \quad \text{ec.(23)}$$

La tensión en la configuración intermedia queda expresada por:

$$\mathbf{S}^e = \frac{\partial \overline{\Psi}(\mathbf{E}^e; \mathbf{p})}{\partial \mathbf{E}^e} = J \mathbf{F}^{e-1} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{F}^{e-1T} \quad \text{ec.(24)}$$

siendo Ψ la función de energía libre (ver anexo-II), y $\mathbf{p} = \{\mathbf{F}^p; \boldsymbol{\alpha}\}$ y $\boldsymbol{\alpha}$ el conjunto de variables internas plásticas. El *tensor de rigidez tangente* surge de:

$$\overline{\mathcal{C}} = \frac{\partial \mathbf{S}^e}{\partial \mathbf{E}^e} \quad \text{ec.(25)}$$

La *regla de flujo plástica* se expresa cómo:

$$\mathbf{D}^p = \dot{\lambda} \overline{\mathbf{R}}(\mathbf{S}^e; \mathbf{C}^e; \boldsymbol{\alpha}) \quad \text{ec.(26)}$$

La *regla de evolución de las variables internas* se expresa cómo:

$$\dot{\boldsymbol{\alpha}} = \dot{\lambda} \overline{\mathbf{H}}(\mathbf{S}^e; \mathbf{C}^e; \boldsymbol{\alpha}) \quad \text{ec.(27)}$$

El *criterio de fluencia plástico* se expresa cómo:

$$\overline{\mathcal{F}}(\mathbf{S}^e; \mathbf{C}^e; \boldsymbol{\alpha}) = 0 \quad \text{ec.(28)}$$

La *potencia deformativa* por unidad de masa y volumen se puede escribir, a partir de ec.(23), cómo:

$$\begin{aligned}
\mathbf{S}:\dot{\mathbf{E}} &= \mathbf{S}:\left\{\mathbf{F}^{pT}\cdot\left[\dot{\mathbf{E}}^e + (\mathbf{C}^e\cdot\mathbf{L}^p)^s\right]\cdot\mathbf{F}^p\right\} \\
\mathbf{S}:\dot{\mathbf{E}} &= tr\left\{\mathbf{S}\cdot\left\{\mathbf{F}^{pT}\cdot\left[\dot{\mathbf{E}}^e + (\mathbf{C}^e\cdot\mathbf{L}^p)^s\right]\cdot\mathbf{F}^p\right\}\right\} \\
\mathbf{S}:\dot{\mathbf{E}} &= tr\left\{\underbrace{\mathbf{F}^p\cdot\mathbf{S}\cdot\mathbf{F}^{pT}}_{\mathbf{S}^e}\cdot\left[\dot{\mathbf{E}}^e + (\mathbf{C}^e\cdot\mathbf{L}^p)^s\right]\right\} \quad ec.(29) \\
\mathbf{S}:\dot{\mathbf{E}} &= tr\left\{\mathbf{S}^e\cdot\dot{\mathbf{E}}^e + \mathbf{S}^e\cdot(\mathbf{C}^e\cdot\mathbf{L}^p)^s\right\} \\
\mathbf{S}:\dot{\mathbf{E}} &= \mathbf{S}^e:\dot{\mathbf{E}}^e + \mathbf{P}:\mathbf{L}^p
\end{aligned}$$

sienda esta última, la forma de Mandel para expresar la potencia de deformación descompuesta en una parte elástica y una plástica*. Es necesario tener en cuenta que $\mathbf{S}^e$ y $\mathbf{P}$ difieren del tensor de tensiones de Kirchoff $\boldsymbol{\tau} = J \mathbf{T}$ en magnitudes del orden de $|\mathbf{F}^e - \mathbf{I}|$, siendo:

$$\begin{aligned}
\mathbf{S}^e &= \mathbf{F}^p\cdot\mathbf{S}\cdot\mathbf{F}^{pT} = J \mathbf{F}^{e-1}\cdot\mathbf{T}\cdot\mathbf{F}^{e-1T} \\
\mathbf{P} &= \mathbf{C}^e\cdot\mathbf{S}^e = J \mathbf{F}^{eT}\cdot\mathbf{T}\cdot\mathbf{F}^{e-1}
\end{aligned} \quad ec.(30)$$

Además, $\mathbf{S}^e$ es un tensor simétrico, conjugado del tensor de deformación elástica, y $\mathbf{P}$ es el tensor introducido por Mandel ²², que no siempre es simétrico.

Para un problema de flujo asociado, se puede escribir la *regla de flujo* expresada en ec.(26) cómo:

$$\mathbf{L}^p = \dot{\lambda} \overline{\mathbf{R}}(\mathbf{S}^e; \mathbf{C}^e; \alpha) = \dot{\lambda} \overline{\mathbf{R}}(\mathbf{P}; \alpha) = \dot{\lambda} \frac{\partial \overline{\mathcal{F}}(\mathbf{P}; \alpha)}{\partial \mathbf{P}} \quad ec.(31)$$

* Nota: Se puede obtener la potencia deformativa en forma euleriana, teniendo en cuenta que (ver Anexo-II): $\mathbf{S}:\dot{\mathbf{E}} = J \mathbf{T}:\mathbf{D}$; de donde resulta:

$$\mathbf{T}:\mathbf{D} = \frac{1}{J} \left(\mathbf{S}^e:\dot{\mathbf{E}}^e + \mathbf{P}:\mathbf{L}^p \right) = \overline{\mathbf{S}}^e:\dot{\mathbf{E}}^e + \overline{\mathbf{P}}:\mathbf{L}^p$$

tal que $\mathbf{S}^e = J \overline{\mathbf{S}}^e$ y $\mathbf{P} = J \overline{\mathbf{P}}$.

II.2 . Descomposición Aditiva.

La formulación anterior, configura la forma clásica de presentar el problema elasto-plástico en grandes deformaciones; pero también puede ser tratado a través de una *formulación lagrangeana* (material) en la configuración de referencia. Este tratamiento se debe a Green-Naghdi y se basa en descomponer la deformación total en forma aditiva. Esto es:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^e + \mathbf{E}^p \quad \text{ec.(32)}$$

donde se define:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \frac{1}{2} (\mathbf{C} - \mathbf{I}) \quad ; \quad \mathbf{C} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F} \\ \mathbf{E}^p &= \frac{1}{2} (\mathbf{C}^p - \mathbf{I}) \quad ; \quad \mathbf{C}^p = \mathbf{F}^{pT} \cdot \mathbf{F}^p \\ \mathbf{E}^e &= \mathbf{E} - \mathbf{E}^p \end{aligned} \quad \text{ec.(33)}$$

siendo los respectivos tensores *velocidad de deformación*: $\dot{\mathbf{E}}$; $\dot{\mathbf{E}}^p$; $\dot{\mathbf{E}}^e$; por lo tanto se puede escribir:

$$\dot{\mathbf{E}} = \dot{\mathbf{E}}^e + \dot{\mathbf{E}}^p \quad \text{ec.(34)}$$

La tensión en la configuración de referencia queda expresada por:

$$\mathbf{S} = \frac{\partial \overline{\Psi}(\mathbf{E}^e; \boldsymbol{\alpha})}{\partial \mathbf{E}^e} = J \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{F}^{-1T} = J \mathbf{F}^{p-1} \cdot \overline{\mathbf{S}}^e \cdot \mathbf{F}^{p-1T} \quad \text{ec.(35)}$$

siendo $\overline{\Psi}$ la función de energía libre (ver anexo-II), y $\boldsymbol{\alpha}$ el conjunto de variables internas plásticas. El *tensor de rigidez tangente* surge de:

$$\mathbb{C} = \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \mathbf{E}^e} \quad \text{ec.(36)}$$

La *regla de flujo plástica* se expresa cómo:

$$\dot{\mathbf{E}}^p = \dot{\lambda} \mathbf{R}(\mathbf{S}; \boldsymbol{\alpha}) \quad \text{ec.(37)}$$

La regla de evolución de las variables internas se expresa cómo:

$$\dot{\alpha} = \dot{\lambda} \mathbf{H}(\mathbf{S}; \alpha) \quad ec.(38)$$

El criterio de fluencia plástico se expresa cómo:

$$\hat{\mathcal{F}}(\mathbf{S}; \alpha) = 0 \quad ec.(39)$$

para problemas con flujo asociado, la regla de flujo queda expresada cómo: $\dot{\mathbf{E}}^p = \dot{\lambda} \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}(\mathbf{S}; \alpha)}{\partial \mathbf{S}}$.

Para esta formulación material, la potencia deformativa se puede escribir cómo:

$$\mathbf{S} : \dot{\mathbf{E}} = \mathbf{S} : \dot{\mathbf{E}}^e + \mathbf{S} : \dot{\mathbf{E}}^p \quad ec.(40)$$

Por último, expresadas las leyes constitutivas tangente en ambas configuraciones (intermedia y material), se pueden relacionar sus tensores de rigidez tangente de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{S}}^e &= \overline{\mathcal{C}} : \dot{\mathbf{E}}^e && : \text{Configuración intermedia} \\ \dot{\mathbf{S}} &= \mathcal{C} : \dot{\mathbf{E}} && : \text{Configuración de referencia} \end{aligned} \quad ec.(41)$$

tal que la relación entre tensores de rigidez, viene dada por la siguiente expresión:

$$\mathcal{C} : \dot{\mathbf{E}}^e = \mathbf{F}^{p-1} \cdot \left[\overline{\mathcal{C}} : \left(\mathbf{F}^{p-1T} \cdot \dot{\mathbf{E}}^e \cdot \mathbf{F}^{p-1} \right) \right] \cdot \mathbf{F}^{p-1T} \quad ec.(42)$$

PRINCIPIOS TERMODINAMICOS GENERALES

I . PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA (balance de Energía) 14,22,31,32,36 .

Este principio postula el balance energético, exigiendo la conservación de la energía total interna W del sistema. En otras palabras, el primer principio relaciona la potencia introducida al sistema y la cantidad de calor Q existente en el mismo, con el cambio de energía interna global $\dot{W}$ que éste experimenta.

AXIOMA: Existen: a) Una *cantidad de calor* Q (calor propio más transferencia global de calor o potencia no-mecánica), regida por leyes físicas bien definidas (Newton, Fourier): y b) una *cantidad de energía global interna* W , función del estado físico del cuerpo, tales que:

$$\dot{W} = Q + P_{in} \quad ec.(1)$$

donde P_{in} es la *potencia mecánica introducida*, que vale:

$$P_{in} = \oint_S \vec{t} \cdot \vec{v} dS + \int_V m \vec{b} \cdot \vec{v} dV = \oint_S t_i v_i dS + \int_V m b_i v_i dV \quad ec.(2)$$

donde $\vec{t}$ es la “fuerza de superficie” (siendo $t_i = T_{ij}n_j$, tal que T_{ij} es el tensor de tensiones de Cauchy y n_j el vector normal a la superficie S); $\vec{b}$ las “fuerzas de volumen por unidad de masa”; $m = \frac{M}{V}$ la “masa volúmica aparente”; $\vec{v}$ el “campo de velocidades” (si $t = cte$, $\vec{v}$ se transforma en un “incremento temporal del campo de los desplazamientos”, y la “potencia introducida” se transforma en el “incremento temporal de trabajo introducido”); M es la “masa del sólido”; V el “volumen del sólido” y S la superficie que lo envuelve.

A través del teorema de Green ¹², se puede transformar la integral de superficie, de la ec.(2), en una integral sobre el volumen del sólido. Esto es:

$$\oint_S t_i v_i dS = \oint_S (T_{ij} n_j) v_i dS \equiv \int_V \frac{\partial (T_{ij} v_i)}{\partial x_j} dV = \int_V \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} v_i dV + \int_V T_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} dV$$

Sustituyendo esta última en la ec.(2), se tiene:

$$P_{in} = \int_V \left[v_i \left(\frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} + m b_i \right) + T_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right] dV \quad ec.(3)$$

siendo el término que está entre paréntesis la denominada *ecuación del movimiento* de Cauchy. Esto es:

$$\frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} + m b_i = m \frac{\partial v_i}{\partial t} \quad ec.(4)$$

obsérvese que para aceleración nula $\partial v_i / \partial t = 0$, la ecuación anterior, se convierte en la ecuación de equilibrio de Cauchy, donde $m b_i = f_i$ es la fuerza por unidad de volumen (peso específico), quedando expresada la ec.(4), en este caso particular:

$$\frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} + f_i = 0 \quad ec.(5)$$

Sustituyendo la ec.(4) en la ec.(3), se tiene:

$$P_{in} = \int_V \left[v_i m \frac{\partial v_i}{\partial t} + T_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right] dV \quad ec.(6)$$

Quedando la *potencia introducida*, a partir de esta última:

$$P_{in} = \int_V \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{2} m v_i v_i \right] dV + \int_V T_{ij} v_{i,j} dV \quad ec.(7)$$

Se denomina *cantidad de calor* Q al calor existente en el interior en forma distribuida, más el introducido por las fronteras del sólido, tal que puede expresarse como:

$$Q = \int_V m r dV - \oint_S \underbrace{\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}}_q dS \quad ec.(8)$$

donde q es el flujo de calor por conducción, introducido por las fronteras del sólido, $\mathbf{q}$ el campo vectorial del flujo de calor, $\mathbf{n}$ la normal saliente, en un punto, a la superficie que envuelve el sólido, r una fuente distribuida de calor por unidad de masa, denominada radiación. El signo negativo del segundo sumando, se refiere al calor que “recibe” el sólido a través de su superficie, puesto que el flujo positivo es hacia afuera del sólido.

Se supone que existe un campo escalar w en V , denominado *energía interna específica*, tal que:

$$\frac{dW}{dV} = m w \implies W = \int_V m w dV \quad \text{ec.(9)}$$

Así, se puede expresar el cambio de energía interna global que experimenta el sistema, como:

$$\dot{W} = \frac{d}{dt}(W) = \frac{d}{dt} \left(\int_V m w dV \right) \equiv \int_V m \dot{w} dV \quad \text{ec.(10)}$$

Sustituyendo las ecs.(7, 8, 10) en la ec.(1), se puede escribir la *primera ley de la termodinámica* como:

$$\dot{W} = Q + P_{in}$$

$$\int_V m \dot{w} dV = \int_V m r dV - \oint_S \underbrace{q_i n_i}_q dS + \int_V \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{2} m v_i v_i \right] dV + \int_V T_{ij} v_{i,j} dV \quad \text{ec.(11)}$$

Transformando la integral de superficie en una de volumen, mediante el teorema de Green, y operando algebraicamente, se llega a presentar la primera ley de la termodinámica en la forma local Euleriana:

$$m \dot{w} = m r - \underbrace{\text{div } q_i}_{=0 \text{ :prob. cuasi-estáticos}} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{2} m v_i v_i \right]}_{=0 \text{ :prob. cuasi-estáticos}} + \underbrace{T_{ij} v_{i,j}}_{D_{ij}} \quad \text{ec.(12)}$$

Pudiendose expresar la conservación de la energía en forma local Euleriana, como:

$$m \dot{w} = \mathbf{T}:\mathbf{D} + m r - \text{div } \mathbf{q} \quad \text{ec. (13)}$$

y la expresión en la forma local Lagrangeana, se expresa como *:

$$\begin{aligned} J m \dot{w} &= \mathbf{S}:\dot{\mathbf{E}} + J m r - \text{div}(J \mathbf{q}) \\ m^0 \dot{w} &= \mathbf{S}:\dot{\mathbf{E}} + m^0 r - \text{div}(\bar{\mathbf{q}}) \end{aligned} \quad \text{ec. (14)}$$

$$\text{Siendo } m^0 = J m = \frac{dM}{dV} \frac{dV}{dV_0}.$$

En determinados casos, es posible descomponer la energía interna específica, en: $w = w_m + w_{nm}$, siendo w_{nm} la energía interna no acoplada a los procesos mecánicos (procesos químicos desacoplados), y w_m la parte puramente mecánica de la energía interna. De esta forma, se puede escribir la ec.(13) como:

$$\begin{aligned} m \dot{w}_m &= \mathbf{T}:\mathbf{D} + m r - m \dot{w}_{nm} - \text{div } \mathbf{q} \\ m \dot{w}_m &= \mathbf{T}:\mathbf{D} + m (r - \dot{w}_{nm}) - \text{div } \mathbf{q} \end{aligned} \quad \text{ec. (15)}$$

siendo considerada la *liberación o absorción de energía no mecánica* u_{nm} como una fuente distribuída de calor, de la misma manera que la radiación r .

II . SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA (balance de Entropía) 14,22,31,32,36 .

La *entropía* aparece en termodinámica, como una función de estado relacionada con la transferencia de calor. Se define la entropía por unidad de masa (entropía específica) η , para un proceso reversible, como:

* Nota: Para obtener la forma Lagrangeana, es necesario hacer la siguiente transformación:

$$\mathbf{T}:\mathbf{D} = \text{tr}(\mathbf{T}:\mathbf{D}), \text{ pero } \mathbf{D} = \mathbf{F}^{-1T} \cdot \dot{\mathbf{E}} \mathbf{F}^{-1}, \text{ por lo tanto: } \mathbf{T}:\mathbf{D} = \text{tr}(\mathbf{T} \cdot \mathbf{F}^{-1T} \cdot \dot{\mathbf{E}} \mathbf{F}^{-1}) =$$

$$\left(\underbrace{\mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{F}^{-1T}}_{(1/J)\mathbf{S}} \cdot \dot{\mathbf{E}} \right) = \text{tr} \left(\frac{1}{J} \mathbf{S} \cdot \dot{\mathbf{E}} \right) = \frac{1}{J} \mathbf{S}:\dot{\mathbf{E}}, \text{ pero } J = \det \mathbf{F} = \frac{dV}{dV_0}, \text{ entonces se tiene:}$$

$$\mathbf{T}:\mathbf{D} = \frac{1}{J} \mathbf{S}:\dot{\mathbf{E}}.$$

$$d\eta = \frac{1}{\theta} dq \implies \oint d\eta = \oint \left(\frac{dq}{\theta} \right)_{rev} \quad ec.(16)$$

siendo q el flujo de calor por conducción y θ un campo escalar que representa la temperatura local absoluta. La entropía global o entropía para todo el sólido será :

$$\mathfrak{S} = \int_V m \eta dV \quad ec.(17)$$

Existen muchas formas de presentar el segundo principio de la termodinámica, sin embargo en el continuo de Cauchy se utiliza la forma de la *inecuación de Clasius-Duhem*. Se supone que existe un campo escalar θ y otro η , ambos funciones del estado local, tales que a partir de la ec.(8) se tiene:

$$Q = \int_V m r dV - \oint_S \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} dS = \dot{\mathfrak{S}}_{in} \theta$$

o bien, escrita de otra forma:

$$\dot{\mathfrak{S}}_{in} = \int_V \frac{m r}{\theta} dV - \oint_S \frac{\mathbf{q}}{\theta} \cdot \mathbf{n} dS \quad ec.(18)$$

Representando esta última, el cambio de entropía introducida por transferencia de calor al sistema, en forma instantánea.

De acuerdo a la segunda ley de la termodinámica, para un proceso irreversible, se debe cumplir que el cambio en la *producción interna de entropía* debe ser mayor o igual que el *cambio de entropía introducida*. Es decir:

$$\frac{d}{dt} \mathfrak{S} \geq \dot{\mathfrak{S}}_{in} \quad ec.(19)$$

$$\frac{d}{dt} \int_V m \eta dV \geq \int_V \frac{m r}{\theta} dV - \oint_S \frac{\mathbf{q}}{\theta} \cdot \mathbf{n} dS \quad ec.(20)$$

Siendo esta la denominada *desigualdad de Clasius-Duhem*. Transformando las integrales de superficie en integrales de volumen (a través del teorema de Green), la desigualdad ec.(20) puede expresarse en forma local Euleriana:

$$\frac{d\eta}{dt} \geq \frac{r}{\theta} - \frac{1}{m} \text{div} \left(\frac{\mathbf{q}}{\theta} \right) \quad \text{ec.}(21)$$

$$\dot{\eta} - \frac{r}{\theta} + \frac{1}{m} \text{div} \left(\frac{\mathbf{q}}{\theta} \right) \geq 0$$

$$m \dot{\eta} - m \frac{r}{\theta} + \frac{1}{\theta} \text{div} \mathbf{q} - \frac{1}{\theta^2} \mathbf{q} \cdot \nabla \theta \geq 0 \quad \text{ec.}(22)$$

$$m \theta \dot{\eta} - (m r - \text{div} \mathbf{q}) - \frac{1}{\theta} \mathbf{q} \cdot \nabla \theta \geq 0$$

combinando esta última con la forma local Euleriana del primer principio *ec. (13)*, resulta la disipación local por unidad de masa (o producción interna de entropía), como:

$$\Xi = m (\theta \dot{\eta} - \dot{w}) + \mathbf{T} : \mathbf{D} - \frac{1}{\theta} \mathbf{q} \cdot \nabla \theta \geq 0 \quad \text{ec.}(23)$$

$$\Xi = \theta \dot{\eta} - \dot{w} + \left(\frac{\mathbf{T} : \mathbf{D}}{m} \right) - \frac{1}{\theta m} \mathbf{q} \cdot \nabla \theta \geq 0$$

Para procesos termo-mecánicos, donde la conducción térmica es desacoplada del problema mecánico, se puede exigir el cumplimiento independiente de las siguientes desigualdades:

$$\begin{cases} \theta \dot{\eta} - \dot{w} + \left(\frac{\mathbf{T} : \mathbf{D}}{m} \right) \geq 0 \\ \mathbf{q} \cdot \nabla \theta \leq 0 \end{cases} \quad \text{ec.}(24)$$

La primera, de las dos anteriores, se conoce como *desigualdad de Clasius-Planck*; y la segunda expresa que el calor fluye hacia el frío.

III . RELACION DE GIBBS ^{9,14,31,32,36} .

La *ecuación de estado* para un medio continuo, supone que la energía interna local por unidad de masa w , viene determinada por el *estado termodinámico del sólido*, el cual está representado por $n + 1$ variables de estado: $\nu_1 \dots \nu_j \dots \nu_n$ y η , donde las ν_j conforman un grupo de variables de estado que incluyen variables del tipo mecánicas, eléctricas y químicas, en tanto

η es la densidad de entropía. En forma general, la energía interna quedará expresada por la siguiente *ecuación de estado*:

$$w = w(\eta; \nu; \mathbf{x}) \quad ; \text{ Variables independientes: } \eta, \nu \quad \text{ec. (25)}$$

o inversamente, la entropía se expresará :

$$\eta = \eta(w; \nu; \mathbf{x}) \quad ; \text{ Variables independientes: } w, \nu \quad \text{ec. (25)}$$

Para un dado movimiento del continuo $\mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{X}; t)$, las variables termodinámicas η y ν como la energía interna w , serán funciones de la posición $\mathbf{x}$ y del tiempo t . La *temperatura termodinámica* θ y las *tensiones termodinámicas* τ_j , se definen como:

$$\theta \equiv \left(\frac{\partial w}{\partial \eta} \right)_{\nu=\text{cte}} \quad ; \quad \tau_j \equiv \left(\frac{\partial w}{\partial \nu_j} \right)_{\eta=\text{cte}} \quad \forall j = 1, 2 \dots n \quad \text{ec. (26)}$$

Así, para cada cambio en el estado termodinámico de una partícula $\mathbf{X}$, se obtiene:

$$dw = \theta d\eta + \tau_j d\nu_j \quad \text{sum. } j = 1 \dots n \quad \text{ec. (27)}$$

siendo ésta una generalización de la ecuación de Gibbs, quien consideró como única variable de estado, el volumen específico $\nu \equiv V$, resultando en este caso particular (fluidos):

$$\tau \equiv -p = \left(\frac{dw}{dV} \right)_{\eta=\text{cte}} \quad \text{ec. (28)}$$

donde p es la *presión termodinámica*. Resultando la forma clásica de la ecuación de Gibbs:

$$dw = \theta d\eta - p dV \quad \text{ec. (29)}$$

IV . POTENCIAL TERMODINAMICO ¹⁴ .

Suponiendo la existencia de la *ecuación de estado*, se pueden introducir cuatro potenciales termodinámicos en función de la energía interna específica: 1) El primer potencial, es la propia **Energía Interna** w , cuyas variables independientes son η y ν_j . 2) **Densidad de**

Energía libre de Helmholtz es la parte de la energía interna aprovechable para realizar un trabajo a temperatura constante, $\Psi = w - \eta \theta$, siendo θ y ν_j las variables independientes. 3) **Entalpía o Contenido de Calor** es la parte de la energía interna que puede disiparse en forma de calor, cuando las tensiones termodinámicas se mantienen constantes, $h = w - \tau_j \nu_j$, siendo η y τ_j las variables independientes. 4) **Entalpía Libre o Función de Gibbs** $\hat{g} = w - \eta\theta - \tau_j \nu_j$, siendo θ y τ_j las variables independientes (también se puede presentar la función de Gibbs como: $\hat{g} = h - \eta\theta$ o $\hat{g} = \Psi - \tau_j \nu_j$).

El estado termodinámico de un sólido puede cambiar hipotéticamente, como consecuencia de una variación en uno o más potenciales termodinámicos:

$$\left\{ \begin{array}{l} a) \quad dw = \theta d\eta + \tau_j d\nu_j \\ b) \quad d\Psi = -\eta d\theta + \tau_j d\nu_j \\ c) \quad dh = \theta d\eta - \nu_j d\tau_j \\ d) \quad d\hat{g} = -\eta d\theta - \nu_j d\tau_j \end{array} \right. \quad ec.(30)$$

V . GENERALIZACION DE LA ENERGIA INTERNA Y LA FUNCION DE GIBBS, PARA PROBLEMAS TERMO-MECANICOS-QUIMICOS ⁹ .

A partir de la forma general de la función de Gibbs ec.(27, 30a), se puede escribir la variación de la energía interna como:

$$dw = dw_m + dw_Q = \theta d\eta + \tau_j d\nu_j \quad ec.(31)$$

siendo dw_m el incremento infinitesimal de trabajo mecánico y dw_Q el incremento infinitesimal de trabajo químico. por otro lado, el trabajo realizado por las tensiones termodinámicas, puede también expresarse como:

$$\tau_j d\nu_j = -p dV + \underbrace{\bar{\gamma}^0 dA}_{dw_r} + \underbrace{\sum_i \mu_i dm_i}_{dw_Q} \quad ec.(32)$$

donde p es la presión termodinámica, V el volumen, dw_r el trabajo reversible requerido para incrementar la superficie del sólido, $\bar{\gamma}^0$ la densidad de energía por unidad de superficie del material, que se define como: el trabajo reversible realizado en crear una nueva superficie por

adición de nuevos átomos en ella y $dw_Q = \sum_i \mu_i dm_i$, tal que $\mu_i = \left(\partial w_m / \partial m_i \right)_{\eta, V, m_j \neq m_i}$ es

el potencial químico del i-ésimo componente, definido como el cambio de energía interna del sistema respecto del cambio de concentración del i-ésimo componente a temperatura constante, y m_i es la fracción de moles en el i-ésimo componente. Sustituyendo la ec.(32) en la ec.(31), resulta.

$$dw = \theta d\eta - p dV + \bar{\gamma}^0 dA + dw_Q \quad \text{ec.(33)}$$

La variación de la entalpía de Gibbs ec.(30d), puede expresarse para un proceso mecanico-químico, como ⁹ :

$$d\hat{g} = -\eta d\theta + V dp + \bar{\gamma}^0 dA + \sum_i \mu_i dm_i \quad \text{ec.(34)}$$

A partir de las ecs.(34 y 33), se puede obtener la densidad de energía por unidad de superficie. Esto resulta:

$$\bar{\gamma}^0 = \left(\frac{\partial W}{\partial A} \right)_{\eta, V, m_i} = \left(\frac{\partial \hat{G}}{\partial A} \right)_{\theta, p, m_i} \quad \text{ec.(35)}$$

siendo $W = \int_V w dV$ la energía interna total para todo el volumen y $\hat{G} = \int_V \hat{g} dV$ la entalpía de Gibbs para todo el volumen del sólido.

VI . EXPRESIONES DEL PRIMERO Y SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA, EN FUNCION DE LA ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ ²² .

La energía libre de Helmholtz, se define como:

$$\Psi \stackrel{\text{def}}{=} w - \eta \theta \quad \text{ec.(36)}$$

siendo su variación temporal:

$$\begin{aligned} \dot{\Psi} &= \dot{w} - \dot{\eta} \theta - \eta \dot{\theta} \\ m \dot{\Psi} &= m \dot{w} - m \dot{\eta} \theta - m \eta \dot{\theta} \end{aligned} \quad \text{ec.(37)}$$

sustituyendo la ec.(13) en la ec.(37), queda la ecuación de la energía presentada en función de la energía libre:

$$m \dot{\Psi} = \mathbf{T} : \mathbf{D} + m \dot{r} - \text{div } \mathbf{q} - m \dot{\eta} \theta - m \eta \dot{\theta} \quad \text{ec.}(38)$$

y sustituyendo la ec.(37) en la ec.(23) resulta la desigualdad de Clasius-Duhem presentada como:

$$\begin{aligned} \Xi &= m \left(-\dot{\Psi} - \eta \dot{\theta} \right) + \mathbf{T} : \mathbf{D} - \frac{1}{\theta} \mathbf{q} \cdot \nabla \theta \geq 0 \\ \Xi &= \left(\frac{\mathbf{T} : \mathbf{D}}{m} \right) - \dot{\Psi} - \frac{1}{\theta m} \mathbf{q} \cdot \nabla \theta - \eta \dot{\theta} \geq 0 \end{aligned} \quad \text{ec.}(39)$$

Entre distintas formas de expresar la energía libre escogeremos, para este trabajo, sólo dos:

$$\Psi = \Psi(\mathbf{E}; \theta; \mathbf{p}) = \bar{\Psi}(\mathbf{E}^e; \theta; \boldsymbol{\alpha}; \boldsymbol{\beta}) \quad \text{ec.}(40)$$

pudiendose clasificar las *variables de estado* como:

Variables libres: $\mathbf{E}$ tensor de deformación de Green-Lagrange; $\mathbf{E}^e$ tensor de deformación elástico de Green-Lagrange y θ temperatura absoluta.

Variables internas: $\mathbf{p} = \{\mathbf{F}^p; \boldsymbol{\alpha}; \boldsymbol{\beta}\}$, siendo $\mathbf{F}^p$ el gradiente de desplazamientos plásticos; $\boldsymbol{\alpha}$ variables de estado plásticas ($\boldsymbol{\alpha} = \{\rho_r; c; \kappa^p; \phi; \psi\}$ siendo respectivamente la densidad relativa, la cohesión entre partículas, la variable de endurecimiento isotrópico, el ángulo de rozamiento interno y el ángulo de dilatancia, no se incluye la deformación plástica); y $\boldsymbol{\beta}$ otras variables internas (ej.: la degradación de rigidez).

Así, la variación temporal de la energía libre se puede expresar cómo:

$$\left\{ \begin{array}{l} a) \quad \dot{\Psi} = \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{E}} : \dot{\mathbf{E}} + \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \dot{\theta} + \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{p}} \cdot \dot{\mathbf{p}} \\ b) \quad \dot{\Psi} = \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \mathbf{E}^e} : \dot{\mathbf{E}}^e + \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \theta} \dot{\theta} + \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \boldsymbol{\alpha}} \cdot \dot{\boldsymbol{\alpha}} + \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \boldsymbol{\beta}} \cdot \dot{\boldsymbol{\beta}} \end{array} \right. \quad \text{ec.}(41)$$

VI.1 . Forma Tradicional de expresar la Disipación.

Sustituyendo la ec.(41a) en la ec.(39), y reordenando términos, se tiene:

$$\left[\mathbf{T} : \mathbf{D} - m \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{E}} : \dot{\mathbf{E}} \right] - m \left[\frac{\partial \Psi}{\partial \theta} + \eta \right] \dot{\theta} - m \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{p}} \cdot \dot{\mathbf{p}} - \frac{1}{\theta} \mathbf{q} \cdot \nabla \theta \geq 0 \quad \text{ec.}(42)$$

cuya forma Lagrangeana, resulta de considerar la transformación *: $\mathbf{T} : \mathbf{D} = \frac{1}{J} \mathbf{S} : \dot{\mathbf{E}}$, quedando la ec.(42):

$$\left[\mathbf{S} : \dot{\mathbf{E}} - J m \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{E}} : \dot{\mathbf{E}} \right] - J m \left[\frac{\partial \Psi}{\partial \theta} + \eta \right] \dot{\theta} - J m \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{p}} \cdot \dot{\mathbf{p}} - \frac{J}{\theta} \mathbf{q} \cdot \nabla \theta \geq 0 \quad \text{ec.}(43)$$

pero, la masa volúmica aparente en la configuración relajada $m = \frac{dM}{dV}$, puede transformarse

en la masa volúmica aparente en la configuración de referencia; es decir: $m^0 = J m = \frac{dM}{dV} \frac{dV}{dV_0}$; y haciendo $\bar{\mathbf{q}} = J \mathbf{q}$, se puede obtener la siguiente forma local de la desigualdad de Clausius-Duhem:

$$\left[\mathbf{S} - m^0 \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{E}} \right] : \dot{\mathbf{E}} - m^0 \left[\frac{\partial \Psi}{\partial \theta} + \eta \right] \dot{\theta} - m^0 \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{p}} \cdot \dot{\mathbf{p}} - \frac{1}{\theta} \bar{\mathbf{q}} \cdot \nabla \theta \geq 0 \quad \text{ec.}(44)$$

Puesto que tanto $\dot{\mathbf{E}}$ como $\dot{\theta}$ representan variaciones temporales arbitrarias de las variables libres, para garantizar el cumplimiento de la desigualdad de Clausius-Duhem para un dado estado termodinámico, sus multiplicadores deben ser idénticamente nulos. De donde surge que:

$$\left\{ \begin{array}{l} a) \quad \mathbf{S} = m^0 \frac{\partial \Psi(\mathbf{E}; \theta; \mathbf{p})}{\partial \mathbf{E}} \\ b) \quad \eta = - \frac{\partial \Psi(\mathbf{E}; \theta; \mathbf{p})}{\partial \theta} \end{array} \right. \quad \text{ec.}(45)$$

y por otro lado se debe cumplir que:

$$m^0 \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{p}} \cdot \dot{\mathbf{p}} - \frac{1}{\theta} \bar{\mathbf{q}} \cdot \nabla \theta \leq 0 \quad \text{ec.}(46)$$

Para problemas termo-mecánicos desacoplados, se puede exigir el cumplimiento en forma independiente de las siguientes inecuaciones:

$$\left\{ \begin{array}{l} a) \quad \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{p}} \cdot \dot{\mathbf{p}} \leq 0 \\ b) \quad \frac{1}{\theta} \bar{\mathbf{q}} \cdot \nabla \theta \leq 0 \end{array} \right. \quad ec.(47)$$

Si se reescribe la *ec.(44)*, considerando la condición *ec.(45b)*, se tiene la forma clásica de presentar la forma local de la desigualdad de Clasius-Duhem en función de la energía libre de Helmholtz:

$$\frac{\mathbf{S} : \dot{\mathbf{E}}}{m^0} - \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{E}} : \dot{\mathbf{E}} - \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{p}} \cdot \dot{\mathbf{p}} - \frac{1}{\theta m^0} \bar{\mathbf{q}} \cdot \nabla \theta \geq 0 \quad ec.(48)$$

Esta desigualdad puede desacoplarse para procesos donde el problema de conducción térmica es desacoplado del problema mecánico. Esta es otra forma de presentar el balance de entropía de Clasius-Planck, expuesto en la *ec.(24)*

$$\left\{ \begin{array}{l} \Xi_m = \overbrace{\frac{\mathbf{S} : \dot{\mathbf{E}}}{m^0} - \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{E}} : \dot{\mathbf{E}} - \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{p}} \cdot \dot{\mathbf{p}}}^{=0} \geq 0 \\ \Xi_\theta = -\frac{1}{\theta m^0} \bar{\mathbf{q}} \cdot \nabla \theta \geq 0 \end{array} \right. \quad ec.(49)$$

de donde se puede decir que Ξ_m representa la disipación de energía mecánica, en tanto Ξ_θ representa la disipación térmica.

VI.2 . Otra Forma de expresar la Disipación.

Sustituyendo la *ec.(41b)* en la *ec.(39)*, y reordenando términos, se tiene:

$$\left[\mathbf{T} : \mathbf{D} - m \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \mathbf{E}^e} : \dot{\mathbf{E}}^e \right] - m \left[\frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \theta} + \eta \right] \dot{\theta} - m \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \boldsymbol{\alpha}} \cdot \dot{\boldsymbol{\alpha}} - m \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \boldsymbol{\beta}} \cdot \dot{\boldsymbol{\beta}} - \frac{1}{\theta} \bar{\mathbf{q}} \cdot \nabla \theta \geq 0 \quad ec.(50)$$

cuya forma Lagrangeana resulta de considerar, de la misma forma que en el apartado anterior, la transformación *: $T:D = \frac{1}{J} S:\dot{E}$, quedando la ec.(50):

$$\left[S:\dot{E} - J m \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial E^e}:\dot{E}^e \right] - J m \left[\frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \theta} + \eta \right] \dot{\theta} - J m \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \alpha}:\dot{\alpha} - J m \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \beta}:\dot{\beta} - \frac{J}{\theta} \mathbf{q} \cdot \nabla \theta \geq 0 \quad ec.(51)$$

$$\left[S:\dot{E} - m^0 \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial E^e}:\dot{E}^e \right] - m^0 \left[\frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \theta} + \eta \right] \dot{\theta} - m^0 \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \alpha}:\dot{\alpha} - m^0 \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \beta}:\dot{\beta} - \frac{1}{\theta} \bar{\mathbf{q}} \cdot \nabla \theta \geq 0 \quad ec.(52)$$

Pero la *potencia deformativa por unidad de masa y volumen* $S:\dot{E}$ puede considerarse compuesta de una parte elástica y otra plástica, en la configuración material, a través de la descomposición aditiva de la deformación propuesta por Green-Naghdi (Anexo-I). Esto es: $S:\dot{E} = S:\dot{E}^e + S:\dot{E}^p$, que sustituida en la ec.(52), resulta:

$$\left[S - m^0 \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial E^e} \right] : \dot{E}^e - m^0 \left[\frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \theta} + \eta \right] \dot{\theta} + S:\dot{E}^p - m^0 \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \alpha}:\dot{\alpha} - m^0 \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \beta}:\dot{\beta} - \frac{1}{\theta} \bar{\mathbf{q}} \cdot \nabla \theta \geq 0 \quad ec.(53)$$

Siendo esta última la forma local de la desigualdad de Clausius-Duhem, que permite hacer las siguientes consideraciones:

a) Puesto que tanto $\dot{E}^e$ como $\dot{\theta}$ representan variaciones temporales arbitrarias de las variables libres, para garantizar el cumplimiento de la desigualdad de Clausius-Duhem, para un dado estado termodinámico, sus multiplicadores deben ser idénticamente nulos. De donde surge que:

$$\left\{ \begin{array}{l} a) \quad S = m^0 \frac{\partial \bar{\Psi}(E^e; \theta; \alpha; \beta)}{\partial E^e} \\ b) \quad \eta = - \frac{\partial \bar{\Psi}(E^e; \theta; \alpha; \beta)}{\partial \theta} \end{array} \right. \quad ec.(54)$$

b) y por otro lado para problemas termo-mecánicos desacoplados, se exige el cumplimiento en forma independiente de las siguientes desigualdades:

$$\left\{ \begin{array}{l} a) \quad \Xi_m = \overbrace{S:\dot{E}^p}^{\Xi_m^p : \text{disip. plástica}} - m^0 \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \alpha} \cdot \dot{\alpha} - \overbrace{m^0 \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \beta} \cdot \dot{\beta}}^{\Xi_m^\beta : \text{otros términos disip.}} \geq 0 \\ b) \quad \Xi_\theta = \frac{1}{\theta} \bar{q} \cdot \nabla \theta \leq 0 \end{array} \right. \quad \text{ec. (55)}$$

Si se reescribe la ec.(53), considerando la condición ec.(54b), resulta la siguiente forma local de la desigualdad de Clasiuss-Duhem en función de la energía libre de Helmholtz:

$$\frac{S:\dot{E}^e}{m^0} - \frac{\partial \bar{\Psi}^e}{\partial E} : \dot{E}^e + \frac{S:\dot{E}^p}{m^0} - \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \alpha} \cdot \dot{\alpha} - \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \beta} \cdot \dot{\beta} - \frac{1}{\theta m^0} \bar{q} \cdot \nabla \theta \geq 0 \quad \text{ec. (56)}$$

De la misma manera que en el apartado anterior, esta desigualdad puede desacoplarse para procesos donde el problema de conducción térmica es desacoplado del problema mecánico. Esta es otra forma de presentar el balance de entropía de Clasiuss-Planck, expuesto en la ec.(24 y 49)

$$\left\{ \begin{array}{l} \Xi_m = \overbrace{\frac{S:\dot{E}^e}{m^0} - \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial E^e} : \dot{E}^e}^{=0} + \frac{S:\dot{E}^p}{m^0} - \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \alpha} \cdot \dot{\alpha} - \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \beta} \cdot \dot{\beta} \geq 0 \\ \Xi_\theta = -\frac{1}{\theta m^0} \bar{q} \cdot \nabla \theta \geq 0 \end{array} \right. \quad \text{ec. (57)}$$

de donde se puede decir que Ξ_m representa la disipación de energía mecánica*, en tanto Ξ_θ representa la disipación térmica.

* Nota: Otras formas de expresar la parte plástica de la disipación mecánica, son ²² :

$$\Xi_m^p = \frac{S:\dot{E}^p}{m^0} = \frac{P:L^p}{m^0} = \frac{S^e:(C^e L^p)^s}{m^0} = \frac{T:(F^e L^p F^{e-1})^s}{m^0}$$

donde el significado de cada variable, puede consultarse en el Anexo-I.

PROBLEMAS VISCOELASTICOS

I . Deformación por viscoelástica y relajación de tensiones ^{9,50,51} .

Conviene recordar que la *deformación viscoelástica* (fig.(1a)) es un fenómeno de redistribución de deformaciones en el tiempo, en tanto las tensiones se mantienen constantes. Además, existe un fenómeno complementario, denominado *relajación viscoelástica de las tensiones* (fig.(1b)) y consiste en redistribuir las tensiones en el tiempo, en tanto las deformaciones se mantienen constantes. Estos dos fenómenos de redistribución de deformación y/o tensión en el tiempo, se desarrollan como una respuesta elástica del material (viscoelasticidad), y normalmente son tratados en conjunto.

Durante una experiencia típica de *deformación viscoelástica*, se aplica una historia de tensiones $S(\bar{t})$ variable en el tiempo ($\bar{t}_0 \leq \bar{t} \leq \infty$), y se mide la historia de deformación correspondiente $E(\bar{t})$. En cambio, en una experiencia típica de *relajación viscoelástica de tensiones*, se aplica una historia de deformaciones $E(\bar{t})$, y se obtiene como resultado una historia de tensiones $S(\bar{t})$.

Durante una *deformación viscoelástica*, para valores de $\bar{t}$ comprendidos en el intervalo ($\bar{t}_0 \leq \bar{t} \leq t$), se obtiene una historia de deformaciones:

$$E(t) = \mathcal{D} \{ S(\bar{t}) \}_{\bar{t}=\bar{t}_0}^{\bar{t}=t} \quad ec.(1)$$

de donde se deduce que el valor de E en el tiempo t , depende de toda la historia de $S(\bar{t})$ para $\bar{t}$ variando entre $\bar{t}_0$ y t ; y donde $\mathcal{D}$ es un funcional, tal que:

$$\mathcal{D} : C(\bar{t}; t) \rightarrow \mathbb{R} \quad ec.(2)$$

donde $C(\bar{t}; t)$ y $\mathbb{R}$ indican el grupo de funciones continuas definidas en $(\bar{t}; t)$ y el conjunto de los números reales, respectivamente.

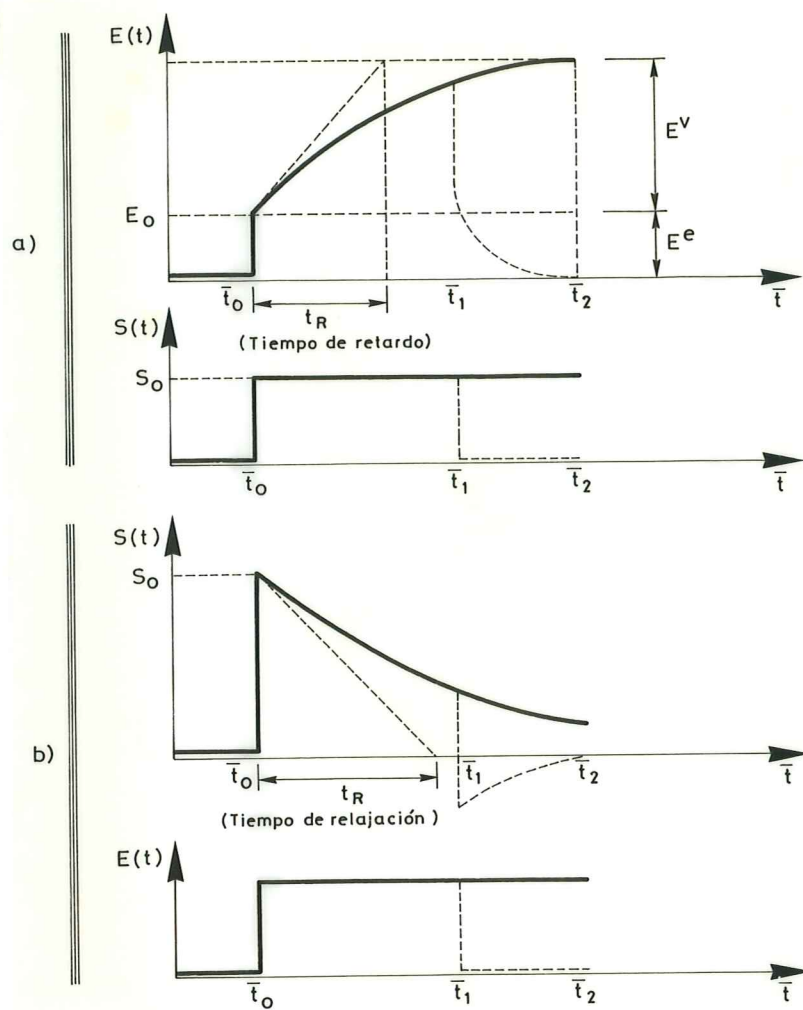


fig.(1) : Fenómenos viscoelásticos: a) deformación viscoelástica; b) relajación viscoelástica de las tensiones.

Si se considera un problema de *viscoelasticidad lineal*, es decir que la relación dada por la ec.(1) es continua ^(a) y lineal ^(b), se puede presentar la expresión del funcional $\mathcal{D}$ mediante

(a) Nota: "Continuidad": Se dice que $\mathcal{D}$ es continua, si para un dado $\lambda > 0$ se puede encontrar un $\delta(\lambda; t) > 0$, tal que: $[S_1(\bar{t}) - S_2(\bar{t})] < 0$ implica que: $[E_1(\bar{t}) - E_2(\bar{t})] < 0$.

(b) Nota: "Linealidad": Se dice que $\mathcal{D}$ es lineal, si y sólo si, para $E_1(t) = \mathcal{D}\{S_1(\bar{t})\}_{\bar{t}=\bar{t}_0}^{\bar{t}=t}$ y $E_2(t) = \mathcal{D}\{S_2(\bar{t})\}_{\bar{t}=\bar{t}_0}^{\bar{t}=t}$, se tiene que: $\alpha_1 E_1(t) + \alpha_2 E_2(t) = \mathcal{D}\{\alpha_1 S_1(\bar{t}) + \alpha_2 S_2(\bar{t})\}_{\bar{t}=\bar{t}_0}^{\bar{t}=t}$; $\forall E_1, E_2, \alpha_1, \alpha_2$.

el teorema de Riesz ⁵⁰ . Esto es:

$$E(t) = \mathcal{D} \{ S(\bar{t}) \}_{\bar{t}=t_0}^{\bar{t}=t} = \int_{t_0}^t [C(t; \bar{t})]^{-1} dS(\bar{t}) \quad \text{ec.(3)}$$

donde $C(t; \bar{t})$ es independiente de $S(\bar{t})$. Además, si existe $\dot{S} = dS/d\bar{t}$; se puede escribir:

$$E(t) = \int_{t_0}^t [C(t; \bar{t})]^{-1} \dot{S}(\bar{t}) d\bar{t} \quad \text{ec.(4)}$$

También, se puede proponer la relación inversa a la expresada en la ec.(4), válida para problemas de *relajación viscoelástica de tensiones* a deformación constante. Esto es:

$$S(t) = \int_{t_0}^t C(t; \bar{t}) \dot{E}(\bar{t}) d\bar{t} \quad \text{ec.(5)}$$

Denominando así a $C(t; \bar{t})$ *función específica de relajación de tensiones*, y a su inversa $[C(t; \bar{t})]^{-1}$ *función específica de deformación*.

Integrando por partes las ec.(4 y 5), se obtiene respectivamente:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{a) } E(t) = \overbrace{[C(t)]^{-1} S(t)}^{E^e(t)} + \overbrace{\int_{t_0}^t [\dot{C}(t; \bar{t})]^{-1} S(\bar{t}) d\bar{t}}^{E^v(t)} \\ \text{b) } S(t) = \overbrace{C(t) E(t)}^{S^e(t)} + \overbrace{\int_{t_0}^t \dot{C}(t; \bar{t}) E(\bar{t}) d\bar{t}}^{S^v(t)} \end{array} \right. \quad \text{ec.(6)}$$

II . Modelos Reológicos ⁵⁰ .

II.1 . Modelo de Kelvin.

Este modelo reológico resulta apropiado para simular un comportamiento *viscoelástico* de un sólido. Consiste en un *simil-mecánico*, que combina un muelle y un amortiguador en paralelo (ver *fig.(2a)*). Las ecuaciones que gobiernan el comportamiento de este modelo son:

$$\left\{ \begin{array}{ll} a) & \text{Ec. de Equilibrio} \quad S(t) = S^e(t) + S^v(t) \quad ; \\ b) & \text{Ec. de Compatibilidad} \quad E(t) = E^e(t) = E^v(t) \quad ; \\ c) & \text{Ec. Const. del muelle} \quad S^e(t) = C E^e(t) \quad ; \\ d) & \text{Ec. Const. del amort.} \quad S^v(t) = \varrho \dot{E}^v(t) \quad ; \end{array} \right. \quad \text{ec.(7)}$$

donde ϱ representa la constante viscosa del amortiguador

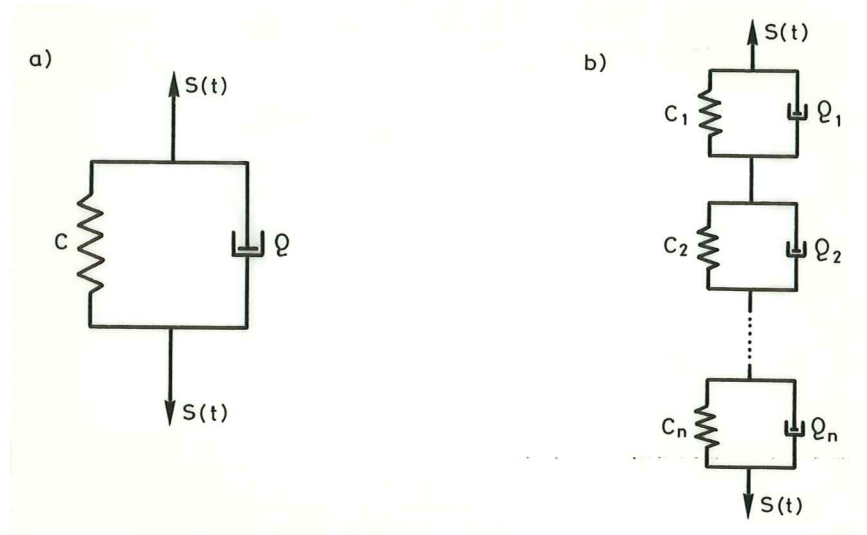


fig.(2) : $\left\{ \begin{array}{l} \text{Simil-mecánico del modelo de Kelvin:} \\ \text{compuesto.} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} a) \text{Modelo simple; } b) \text{Modelo} \end{array}$

De las *ecs.(7a, 7c y 7d)* surge la siguiente ecuación diferencial:

$$S(t) = C E^e(t) + \varrho \dot{E}^v(t) = C E^v(t) + \varrho \dot{E}^v(t) \quad \text{ec.(8)}$$

cuya solución general, para una dada historia de tensiones es:

$$E^v(t) = \frac{1}{\varrho} \int_{t_0}^t S(t) e^{-\frac{c}{\varrho}(t-\bar{t})} d\bar{t} \quad ec.(9)$$

siendo $t_R = \frac{\varrho}{C}$ el denominado *tiempo de retardo* (ver *fig(1)*), que es el tiempo necesario para que la deformación viscoelástica alcance su máximo valor. Relacionando la *ec.(9)* con el segundo sumando de la *ec.(6a)*, se obtiene la variación temporal de la función específica de deformación. Esto es:

$$[\dot{C}(t; \bar{t})]^{-1} = \frac{1}{\varrho} e^{-\frac{c}{\varrho}(t-\bar{t})} \quad ec.(10)$$

integrando en el tiempo, resulta la *función específica de deformación*:

$$[C(t; \bar{t})]^{-1} = \frac{1}{C} \left(1 - e^{-\frac{c}{\varrho}(t-\bar{t})} \right) \quad ec.(11)$$

Para un sistema generalizado de Kelvin (con "n" muelles y "n" amortiguadores) (ver *fig.(2b)*), se tiene que la deformación expresada en la *ec.(9)*, vale:

$$E_i^v(t) = \frac{1}{\varrho_i} \int_{t_0}^t S(t) e^{-\frac{c_i}{\varrho_i}(t-\bar{t})} d\bar{t} \quad ec.(12)$$

y la *función específica de deformación*, expresada en la *ec.(11)* y su derivada temporal, valen:

$$[C(t; \bar{t})]^{-1} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{C_i} \left(1 - e^{-\frac{c_i}{\varrho_i}(t-\bar{t})} \right) \quad ec.(13)$$

$$[\dot{C}(t; \bar{t})]^{-1} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\varrho_i} e^{-\frac{c_i}{\varrho_i}(t-\bar{t})}$$

Haciendo la derivada temporal de la *ec.(12)*, se obtiene la ecuación de evolución de la variable de estado del problema:

$$\frac{dE_i^v(t)}{dt} \equiv \dot{E}_i^v(t) = -\frac{E_i^v(t)}{t_R^i} + \frac{S(t)}{\varrho_i} \quad ec.(14)$$

Hay distintos caminos que permiten integrar la ecuación de evolución de la deformación viscoelástica. Si se utiliza el método de Euler para un dado incremento de tiempo, se tiene:

$$\Delta E_i^v(t) = \left[-\frac{E_i^v(t)}{t_R^i} + \frac{S(t)}{\varrho_i} \right] \Delta t$$

ec.(15)

$$E_i^v(t + \Delta t) = E_i^v(t) + \Delta E_i^v(t)$$

otro camino, es resolver la integral de la ec.(12), de donde resulta (ver ref. ⁵⁰):

$$E_i^v(t + \Delta t) = E_i^v(t) e^{-\Delta t/t_R^i} + [C_i(t)]^{-1} S(t) [1 - e^{-\Delta t/t_R^i}]$$

ec.(16)

II.2 . Modelo de Maxwell.

Este modelo reológico configura otra forma apropiada para simular el comportamiento viscoelástico de un sólido. Consiste en un *simil-mecánico*, que combina un muelle y un amortiguador en serie (ver *fig.(3a)*). Las ecuaciones que gobiernan el comportamiento de este modelo son:

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{a)} & \text{Ec. de Equilibrio} \quad S(t) = S^e(t) = S^v(t) \quad ; \\ \text{b)} & \text{Ec. de Compatibilidad} \quad E(t) = E^e(t) + E^v(t) \quad ; \\ \text{c)} & \text{Ec. Const. del muelle} \quad S^e(t) = C E^e(t) \quad ; \\ \text{d)} & \text{Ec. Const. del amort.} \quad S^v(t) = \varrho \dot{E}^v(t) \quad ; \end{array} \right.$$

ec.(17)

donde ϱ representa la constante viscosa del amortiguador

Haciendo la derivada temporal de la ec.(17b), se obtiene:

$$\dot{E}(t) = \dot{E}^e(t) + \dot{E}^v(t)$$

$$\dot{E}(t) = \frac{\dot{S}^e(t)}{C} + \frac{S^v(t)}{\varrho}$$

ec.(18)

$$\dot{E}(t) = \frac{\dot{S}(t)}{C} + \frac{S(t)}{\varrho}$$

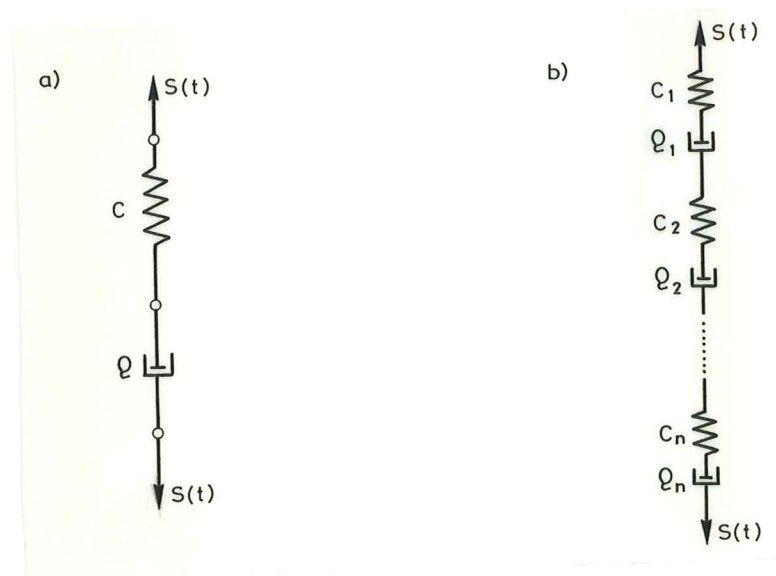


fig.(3) : || Simil-mecánico del modelo de Maxwell: a)Modelo simple; b)Modelo compuesto.

cuya solución general, para una dada historia de tensiones es ⁵⁰ :

$$S(t) = C \int_{t_0}^t e^{-\frac{C}{\tau}(t-\bar{t})} \dot{E}(\bar{t}) d\bar{t} \quad ec.(19)$$

siendo en este caso $t_R = \frac{\tau}{C}$ el denominado *tiempo de relajación* (ver fig(1)), que es el tiempo necesario para que la tensión aplicada se relaje completamente. De esta última, se observa que la función específica de relajación y su derivada temporal, pueden presentarse como:

$$\begin{aligned} C(t; \bar{t}) &= C e^{-\frac{C}{\tau}(t-\bar{t})} \\ \dot{C}(t; \bar{t}) &= -\frac{C}{t_R} e^{-\frac{C}{\tau}(t-\bar{t})} \end{aligned} \quad ec.(20)$$

siendo la primera de las ec.(20), la denominada *función específica de relajación* (es notable observar la similitud que presenta el problema de relajación viscoelástica con un problema simple de relajación de rigidez. Al respecto se refiere también Chaboche en las refs. ^{52,53})

Para un sistema generalizado de Maxwell (con "m" muelles y "m" amortiguadores), se tiene que la ec.(20) se generaliza de la siguiente manera:

$$\mathcal{C}(t; \bar{t}) = \sum_{r=1}^m \mathcal{C}_r e^{-\frac{\mathcal{C}_r}{\tau_r}(t-\bar{t})}$$

ec.(21)

$$\dot{\mathcal{C}}(t; \bar{t}) = \sum_{r=1}^m -\frac{\mathcal{C}_r}{\tau_r} e^{-\frac{\mathcal{C}_r}{\tau_r}(t-\bar{t})}$$

Sustituyendo las funciones específicas de deformación ec.(13) y relajación ec.(21) en las ecs.(4 y 5) respectivamente, resulta:

$$\left\{ \begin{array}{l} a) \quad E(t) = \int_{\bar{t}_0}^t \sum_{i=1}^n \frac{1}{\bar{C}_i} \left(1 - e^{-\frac{\bar{C}_i}{\tau_i}(t-\bar{t})} \right) \dot{S}(\bar{t}) d\bar{t} \\ b) \quad S(t) = \int_{\bar{t}_0}^t \sum_{r=1}^m \mathcal{C}_r e^{-\frac{\mathcal{C}_r}{\tau_r}(t-\bar{t})} \dot{E}(\bar{t}) d\bar{t} \end{array} \right.$$

ec.(22)

III . Viscoelasticidad en tres dimensiones ⁵⁰ .

Tanto la expresión de la deformación, como la tensión, son una extensión de las ec.(4 y 5); tal que estas expresiones resultan ahora:

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{ij}(t) = \int_{\bar{t}_0}^t [C_{ijkl}(t; \bar{t})]^{-1} \dot{S}_{kl}(\bar{t}) d\bar{t} \\ S_{ij}(t) = \int_{\bar{t}_0}^t C_{ijkl}(t; \bar{t}) \dot{E}_{kl}(\bar{t}) d\bar{t} \end{array} \right.$$

ec.(23)

Problema de relajación de tensiones: Para un material isótropo, se puede escribir el tensor de rigidez en coordenadas cartesianas como:

$$C_{ijkl}(t, \bar{t}) = \overbrace{\left(K_S(t, \bar{t}) - \frac{2}{3} G_S(t, \bar{t}) \right)}^{\lambda(t; \bar{t})} \delta_{ij} \delta_{kl} + \overbrace{G_S(t, \bar{t})}^{\mu(t; \bar{t})} (\delta_{ij} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk})$$

ec.(24)

o escrita en forma de matriz de (6×6) como (ver ⁴³):

$$\mathbf{C}_S(t, \bar{t}) = K_S(t, \bar{t}) \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} + G_S(t, \bar{t}) \mathbf{U} \cdot \text{dev} \quad \text{ec. (25)}$$

cuya inversa es:

$$[\mathbf{C}_S(t, \bar{t})]^{-1} = \frac{1}{9K_S(t, \bar{t})} \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} + \frac{1}{G_S(t, \bar{t})} \mathbf{U}^{-1} \cdot \text{dev} \quad \text{ec. (26)}$$

$$\text{donde: } \mathbf{1} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} ; \quad \mathbf{U} = \begin{bmatrix} 2 & & & & & \\ & 2 & & & & \\ & & 2 & & & \\ & & & 1 & & \\ & & & & 1 & \\ & 0 & & & & 1 \end{bmatrix} ; \quad \text{dev} = \mathbf{I} - \frac{1}{3} \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} ; \quad \text{además:}$$

$\lambda(t; \bar{t})$ y $\mu(t; \bar{t})$ son los parámetros de Lamé; $K_S(t; \bar{t})$ y $G_S(t; \bar{t})$ son funciones que dependen del comportamiento volumétrico y de corte, respectivamente.

Las funciones K_S y G_S se obtienen de resultados experimentales, pero en forma simple, se puede considerar que el coeficiente de Poisson ν_S se mantiene constante durante el proceso viscoelástico (situación muy aceptable ⁵⁰), resultando finalmente que el tensor de rigidez sólo depende de la evolución de $\mathcal{C}(t; \bar{t})$; es decir:

$$K_S(t; \bar{t}) = \frac{\mathcal{C}(t; \bar{t})}{3(1 - 2\nu_S)} \quad \text{ec. (27)}$$

$$G_S(t; \bar{t}) = \frac{\mathcal{C}(t; \bar{t})}{2(1 + \nu_S)}$$

donde $\mathcal{C}(t; \bar{t}) = \sum_{r=1}^m \mathcal{C}_r e^{-t_r^R(t-\bar{t})}$. Esta forma simple de expresar la función de relajación,

es equivalente a $\mathbf{C}_S(t; \bar{t}) = \sum_{r=1}^m \mathbf{C}_{r0} e^{-\frac{t_r}{\tau_r}(t-\bar{t})}$. Sustituyendo esta función en las ecs.(23), se obtiene la deformación total y el nivel de tensión, dependiente de la historia de tensiones y deformaciones respectivamente.

Problema de deformación viscoelástica: Conocidas las relaciones constitutivas que intervienen, se puede también generalizar la ecuación de evolución de la deformación viscoelástica. Así, en forma análoga a la ec.(14) se tiene:

$$\left[\dot{E}_{ij}^v(t) \right]_m = -\frac{1}{t_m^R} [E_{ij}^v(t)]_m + \frac{1}{\varrho_m} S_{ij}(t) \quad \text{ec. (28)}$$

su integración puede realizarse mediante un proceso de Euler, o bien en forma análoga a la ec.(16).

IV . Rigidez reducida ⁵⁰ .

Como una aproximación práctica, se puede utilizar en problemas viscoelásticos una rigidez reducida que dependa solamente de la variable de tiempo de envejecimiento del material. Así , el módulo de Young reducido, se puede escribir como:

$$C(t) = C_0 \frac{1}{1 + \phi(t)} = C_0 e^{-\frac{ft}{t_R}} \quad \text{ec.(29)}$$

siendo $\phi(t)$ la función de envejecimiento. En rigor, esta aproximación, es sólo válida para condiciones de carga constante, y en ciertos casos particulares para carga variable. Además, supone que durante los fenómenos viscoelásticos el coeficiente de poisson se mantiene constante.

————— **Nota:** Para un problema tridimensional, se puede escribir en forma general el *tiempo de retardo y relajación*, respectivamente, como:

$$t_R = [\rho_{ijkl}] [C_{ijkl}]^{-1}$$

REFERENCIAS

- [1] - Singer F., Singer S. - Cerámica industrial volumen I - Enciclopedia de la química industrial, tomo 9: principios generales de la fabricación de cerámica - Ediciones Urmo - Bilbao 1971.
- [2] - Singer F., Singer S. - Cerámica industrial volumen II - Enciclopedia de la química industrial, tomo 10: procesos de la fabricación de cerámica - Ediciones Urmo - Bilbao 1971.
- [3] - Singer F., Singer S. - Cerámica industrial volumen III - Enciclopedia de la química industrial, tomo 11: procesos de la fabricación de cerámica - Ediciones Urmo - Bilbao 1971.
- [4] - Mc G. Tegart, W.J. - *Key technologies and their role in economic development of small countries* - Australian Scienze and Technology Council - Australia 1987.
- [5] - Treitiakov J.D. , Metlin J.G. - *La cerámica como material alternativo* - Resumido de la revista "Ximiia" t traducido del ruso por: Anastacio Sanz Coronado - Ingeniería Civil -No. 65 -pp.133,134 - 1987.
- [6]- Riley F.L. -*Adanced high strength industrial ceramics* - Department of Ceramics University of Leeds - U.K. -1987 .
- [7]- Ruh R., Palazotto A. and Watt George -*Introduction to ceramic matrix composite in aerospace applications* - Journal of Aerospace Enginnering - Vol.1 -No.2 -pp.65,73 -1988.
- [8]- Elices M. -*Fractura del hormigón: Método de calculo numérico* - Instituto Eduardo Torroja: Informes de la construcción -No.372 -pp.5,18 -Vol.37 -1985 .
- [9]- Kingery W., Bowen H., Uhlmann D. -*Itroduction to ceramics* - Second Edition - John Wiley and Sons (A Wiley - interscience publication) -USA 1976.
- [10]- Jayatilaka Ayal -Fracture of engineering brittle material - Applied science publishers LTD, England-1979.
- [11]- Navarro J.E. y Amoros Albaro J.L. -*Tecnología cerámica: Introducción a la tecnología cerámica, materias primas* - Vol. 1 - Valencia -1985.
- [12]- Navarro J.E., Amoros Albaro J.L. y Monzo Fuster M. -*Tecnología cerámica: Pastas cerámicas* - Vol. 1 - Valencia -1985.
- [13]- Abouaf M. -*Modélisation de la compaction de poudres métalliques frittées* - These, présentée à L'Universite Scientifique de Grenoble France -1985.

- [14]- **Malvern L.** -Introduction to the mechanics of continuous medium - Prentice Hall USA - 1969.
- [15]- **Timofeyeva I. and Ristió M.** -*The influence of high pressures on behaviour of ionic-covalent compounds* - Sintered Metal-Ceramic Composites, Ed. by Upadhyaya - Elsevier Science Publishers -pp. 19,24-Amsterdam -1984.
- [16]- **Andrievsky R.A.** -*Sintering behaviour and electronic structure of material* - Sintered Metal-Ceramic Composites, Ed. by Upadhyaya - Elsevier Science Publishers -pp. 25,30-Amsterdam -1984.
- [17]- **Kisly P.S.** -*Mechanisms of Synthesis and sintering of high-melting compounds using high pressures* - Sintered Metal-Ceramic Composites, Ed. by Upadhyaya - Elsevier Science Publishers -pp. 31,39-Amsterdam -1984.
- [18]- **Kothari N.C.** -*Dispersion hardening by powder metallurgy* - Sintered Metal-Ceramic Composites, Ed. by Upadhyaya - Elsevier Science Publishers -pp. 71,85-Amsterdam -1984.
- [19]- **Kisly P. and Orlov V.** -*Recent trends of structural ceramics* - Sintered Metal-Ceramic Composites, Ed. by Upadhyaya - Elsevier Science Publishers -pp. 401,409-Amsterdam - 1984.
- [20]- **Besson J. and Abouaf M.** -*Numerical simulation of hot isostatic pressing of ceramic powders* - Int. conf. on HIP of Materials pp. 1,17 - Antwerp -1988.
- [21]- **Besson J. and Abouaf M.** -*Microstructural changes in alumina during HIP* - Ecole Nationale des Mines de Paris Centre des Matériaux France -1988.
- [22]- **Lubliner J.** -*Normality rules in large-deformation plasticity* - Mechanics of Materials -No.5 -pp.29,34 -1986.
- [23]- **Sheinberg H.** -*Novel hard compositions and properties* - Sintered Metal-Ceramic Composites, Ed. by Upadhyaya - Elsevier Science Publishers -pp. 377,398-Amsterdam - 1984.
- [24]- **Vicenzini P. and Babini G.N.** -*The influence of secondary phases on densification, microstructure, and properties of hot-pressed silicon nitride* - Sintered Metal-Ceramic Composites, Ed. by Upadhyaya - Elsevier Science Publishers -pp. 425,454-Amsterdam - 1984.
- [25]- **Asoke C.D., Chaklader** -*Liquid phase densification of alumina* - Sintered Metal-Ceramic Composites, Ed. by Upadhyaya - Elsevier Science Publishers -pp. 471,482-Amsterdam -1984.
- [26]- **Hinton E. and Owen D.R.J.** -Finite elements in plasticity - Pineridge Press Limited - Swansea - U.K. - 1982.

- [27]- Mukerji J. -*Sintering of silicon nitride* - Sintered Metal-Ceramic Composites, Ed. by Upadhyaya - Elsevier Science Publishers -pp. 411,424-Amsterdam -1984.
- [28]- Navarro J.E., Amoros Albaro J.L. y Monzo Fuster M. -*Tecnología cerámica: Tecnología de la fabricación cerámica, preparación de pastas y procesos de formación de piezas.* - Vol. 3 - Valencia -1985.
- [29]- Navarro J.E., Amoros Albaro J.L. y Monzo Fuster M. -*Tecnología cerámica: Tecnología de fabricación cerámica, secado y cocción.* - Vol. 4 - Valencia -1985.
- [30]- Ortiz M. -*A continuum theory of crack shielding in ceramics* - Journal of Applied Mechanics - Vol.54 -pp. 54,58 -1987 .
- [31]- Lubliner J. -*Thermomechanics of deformable bodies* - Edited by Department of Civil Engineering University of California, Berkeley USA -1985.
- [32]- Lubliner J. -*Curso sobre teoría de la plasticidad con deformaciones finitas* - Informe interno de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos Canales y Puertos de Barcelona - 1986.
- [33]- Germain P., Nguyen Q.S., Suquet P. -*Continuum thermodynamics* - Journal of Applied Mechanics -Vol.50 -pp.1010,1020 -1983.
- [34]- Lubliner J. -*A maximum-dissipation principle in generalized plasticity* - Acta Mechanica -No.52 -pp.225,237 -1984.
- [35]- Lubliner J. -*A simple theory of plasticity* - International Solids and Structures -No.10 - pp.313,319 -1974.
- [36]- Lubliner J. -*On thermodynamics foundations of non-linear solid mechanics* - Int. Journal non-linear Mechanics -No.7 -pp.237,254 -1972.
- [37]- Garcia Garino C., Oliver J. -*Estudio comparativo de la influencia de la ecuación constitutiva en la respuesta de sólidos elásticos sometidos a grandes deformaciones* - MECOM'88 - Córdoba -Argentina -1988.
- [38]- Simo J., Ju J. -*Strain and Stress - Based Continuum damage Models I. Formulation* - Int. J. Solids Structures -Vol.23 -No.7 -pp.821,840 -1987.
- [39]- Simo J., Ju J. -*On continuum damage-elastoplasticity at finite strains: A computational framework* - To appear in Computational Mechanics -1987.
- [40]- Hinton E. and Owen D.R.J. -*An Introduction to Finite elements in computation* - Pineridge Press Limited - Swansea - U.K. - 1979.
- [41]- Simo J., Ortiz M. -*A unified approach to finite deformation elastoplastic analysis based on the use of hyperelastic constitutive equation* - To appear in : Comp. Appl. Mech. Engrg.

- [42]- Simo J. -*On the computational significance of the intermediate configuration and hyperelastic stress relations in finite deformation elastoplasticity* - Mechanics of Material -No.4 - pp.439,451 -1985.
- [43]- Oller S. -*Un modelo de daño continuo para materiales friccionales* - Tesis Doctoral - Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos Canales y Puertos de Barcelona - 1988.
- [44]- Oller S., Oliver J., Lubliner J., Oñate E. -*Un modelo constitutivo de daño plástico para materiales friccionales. Parte I: Variables fundamentales, Funciones de Fluencias y Potencial.* - Revista Internacional de Métodos Numéricos para el Cálculo y Diseño en Ingeniería. Vol. 4 -No.4 -pp.397,431 -1988.
- [45]- Oller S., Oliver J., Lubliner J., Oñate E. -*Un modelo constitutivo de daño plástico para materiales friccionales. Parte II: Generalización para Procesos con Degradación de Rigidez.* - Revista Internacional de Métodos Numéricos para el Cálculo y Diseño en Ingeniería. Vol. 4 -No.4 -pp.433,461 -1988.
- [46]- Lubliner J., Oller S., Oliver J., Oñate E. -*A plastic damage model for non linear analysis of concrete* - To appear in: Int. Solids and Structures -1988.
- [47]- Oliver J., Oller S., Oñate E. -*Modelos elastoplásticos para la simulación numérica de procesos de fractura* - Metodos Numéricos Aplicados a la Mecánica de Fractura - Eds. J. Oliver, M. Elices, E. Oñate, M. Astiz. (Centro Internacional de Métodos Numéricos) - pp.27,60 Barcelona -1988.
- [48]- Oñate E., Oller S., Oliver J., Lubliner J. -*A constitutive model of concrete based on the incremental theory of plasticity* - To appear in: Engineering Computations -1988.
- [49]- Oller S., Oñate E., Oliver J., Lubliner J. -*Finite element non-linear analysis of concrete structures using a plastic-damage model* - To appear in special issue of: Engineering Fracture Mechanics - Pergamon Press. -1988.
- [50]- Creuss G. -*Viscoelasticity - Basic Theory and Applications to Concrete Structures* - Springer-Verlag Berlin -1986.
- [51]- Zienkiewicz O.C. -*El método de los elementos finitos* - Ed. Reverté -Barcelona -1982.
- [52]- Chaboche J.L. -*Continuum Damage Mechanics: Part I - General concepts* - Jour. of Applied Mechanics -Vol.55 -pp.59,64 -1988.
- [53]- Chaboche J.L. -*Continuum Damage Mechanics: Part II - Damage growth, crack initiation, and crack growth* - Jour. of Applied Mechanics -Vol.55 -pp.65,72 -1988.
- [54]- Noboru Ichinose -*Introduction to Fine Ceramics - Applications in Engineering* - John Willey and Sons Ltd. UK. -1987.