

SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS CERÁMICOS de Al_2O_3 - Al_2TiO_5 Y CARACTERIZACIÓN DE SUS PROPIEDADES MECÁNICAS

PROYECTO FIN DE CARRERA PRESENTADO POR:

Juan José Álvarez Montero

PARA OPTAR AL TÍTULO DE:

INGENIERO TECNICO INDUSTRIAL: QUIMICA INDUSTRIAL

Tutores

Dra. María Isabel Santacruz

Dra. Carmen Baudín

Dra. Asunción Quintanilla

Campus de Cantoblanco, Madrid 20 de Septiembre de 2010

Contenido

Agradecimientos.....	3
Resumen.....	4
Introducción teórica.....	5 - 12
Objetivo.....	13
Procedimiento experimental.....	14 - 28
Análisis de resultados.....	29 - 49
Conclusiones.....	50
Bibliografía.....	51

Agradecimientos

Este proyecto fin de carrera se ha llevado a cabo con la ayuda inestimable de numerosas personas a las que quiero agradecer su colaboración. Gracias a todos por su ayuda y por ser como son aunque no figuren con nombre y apellido.

Mi principal agradecimiento va dirigido al ICV-CSIC y a la U.A.M por haberme permitido realizar este proyecto fin de carrera en sus instalaciones.

Agradecer el apoyo y la dedicación recibida, así como todo lo aprendido, a la Dra. M^a Isabel Santacruz y Dra. Carmen Baudín, tutoras de mi proyecto.

Quiero expresar a la Dra. M^a Isabel Nieto, colaboradora en este proyecto, mi más sincero agradecimiento por su dedicación, apoyo y sus constantes sugerencias e ideas durante el desarrollo de esta investigación, este trabajo no se hubiese materializado nunca si no hubiese sido por su dedicación.

Agradecer a la Dra. Asunción Quintanilla el aceptar ser mi tutora académica, así como sus buenos consejos y correcciones.

A todos los becarios y compañeros del ICV, por los buenos momentos que hemos compartido y la ayuda prestada. Con especial cariño a Ana Vargas, Sonia Molina, y Emilio, a todas aquellas personas que con su paso por el centro han contribuido a esos momentos: Mónica, Miguel, María, Carmen...

A todo el personal del Instituto de Cerámica y Vidrio por su acogida y ayuda durante todo este tiempo. En particular a Marisa, Luque, Paco, Francisco, Vicente y Pilar...

A todos mis amigos, en especial a mis amigos de toda la vida José y Rober, los de Madrid Barcelona y Torino, por vuestro interés en cómo me iban las cosas y vuestra disposición para escucharme.

A mis amigos del trabajo y de la facultad por aguantarme y apoyarme en numerosas ocasiones durante tantos años juntos.

A mi familia, mis padres, hermanos, a mis niñas de Toledo, muy especialmente a mi hermana Esther, sin la que todo esto no hubiese tenido sentido nunca, gracias de todo corazón.

Muchas gracias a todos

Resumen

En este trabajo se estudia la obtención de un material compuesto de alúmina - titanato de aluminio (95% v/ 5% v), mediante procesamiento coloidal de las suspensiones de partida y posterior sinterización reactiva, el objetivo es obtener titanato de aluminio en una fase nanométrica y bien disperso de tal manera que se consiga un mecanismo de refuerzo proveyéndole de esta manera una mejora en sus propiedades mecánicas (dureza, módulo de elasticidad, etc), haciendo idóneo el empleo de este tipo de materiales en todas aquellas situaciones donde haga falta una gran resistencia a la abrasión, rozamiento, soportar altas temperaturas, y resistencia a la corrosión tanto química como biológica. Claros ejemplos de su utilización son prótesis biomédicas, refuerzo y protección del fuselaje de aeronaves, mecánica de altas prestaciones y automoción.

El procesamiento del material compuesto se ha estudiado en sus diferentes fases, suspensiones de partida, compacto en verde y material sinterizado. De las primeras se han estudiado y optimizado el comportamiento reológico en función del contenido de dispersante, el sistema de mezclado (tipo de agitación y tiempo). La eliminación del agua de las suspensiones optimizadas, con contenido en sólidos del 72% en peso, se ha efectuado por congelación-liofilización.

El material en verde conformado mediante prensado isostático se caracterizó mediante la medida de su densidad en mercurio presentando una densidad del 57% de la teórica, y con el ensayo dilatómetro se consiguieron diseñar los diferentes ciclos de sinterización reactiva.

El sinterizado se caracterizó con la medida de su densidad en agua, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), finalmente se realizó una caracterización mecánica que incluyó ensayos de dureza y medida del módulo de elasticidad.

Por último se concluyó que el enfriamiento lento durante el ciclo de sinterización daba como resultado la descomposición del titanato de aluminio y por ende la pérdida del mecanismo de refuerzo del material, por lo que no se consiguió mejorar sus propiedades mecánicas, sin embargo, un estudio posterior de los materiales donde se los sometió a un enfriamiento brusco, demostró la no descomposición del titanato formado y por lo tanto la mejora en sus propiedades mecánicas.

I. Introducción teórica

1.1 Materiales cerámicos con aplicaciones estructurales

Bajo el nombre de cerámica avanzada o cerámica técnica se clasifica un amplio número de materiales inorgánicos, no metálicos, que se obtienen a través de un refinamiento o modificación sustancial de las materias primas de partida con objeto de conseguir propiedades específicas para una aplicación deseada. Dentro de estos materiales avanzados se encuentran las cerámicas funcionales, para aplicaciones eléctricas, electrónicas, magnéticas, etc., y los materiales cerámicos estructurales, cuya principal función es la de crear estructuras resistentes a esfuerzos mecánicos a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas. El comportamiento mecánico de los materiales cerámicos es un importante campo de estudio tanto para el desarrollo de componentes cerámicos estructurales como para las cerámicas funcionales, ya que las exigencias mecánicas que actúan sobre un determinado componente funcional también pueden ser suficientes para producir su deterioro y llevarlo al fallo mecánico¹

Los materiales cerámicos oxídicos en aplicaciones estructurales presentan una serie de ventajas frente a los materiales metálicos y plásticos como son su alta inercia química, resistencia a la corrosión y al desgaste, buena refractariedad y el hecho de mantener alta resistencia a la deformación en rangos de temperaturas elevadas en los que otros materiales desarrollan fenómenos de fluencia generalizada. Debido al enlace covalente-iónico altamente direccional que presentan, se caracterizan por la ausencia de deformación plástica bajo cargas (salvo algunos materiales a alta temperatura), lo que conduce a un comportamiento frágil².

En los materiales con comportamiento frágil, el inicio de la fractura está determinado por la presencia de defectos que actúan como concentradores de tensiones, produciendo el fallo catastrófico del material. Por lo tanto, la tensión de fractura de estos materiales es un parámetro altamente variable, dependiente de la distribución de defectos existentes en ellos.

Para minimizar este tipo de comportamiento, es fundamental comprender cómo su microestructura determina su comportamiento mecánico. Tradicionalmente se ha tratado de mejorar dicho comportamiento usando técnicas de procesamiento en las que se reduce el tamaño y la cantidad de defectos que conducen al fallo del material¹. Este enfoque tiene un límite ya que, en la práctica, fundamentalmente durante la producción masiva, la eliminación total de estos defectos es imposible. Por lo tanto, se busca el diseño de microestructuras que den origen a mecanismos de refuerzo que hagan a los materiales más tolerantes a los defectos.

1.2 Materiales de alúmina (Al_2O_3) titanato de aluminio (Al_2TiO_5)

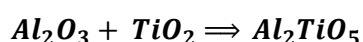
Materiales de alúmina

El óxido de aluminio (alúmina) constituye la base de un importante grupo de materiales cerámicos, debido principalmente a su alto punto de fusión (2054 °C), elevada inercia química biológica, resistencia a la corrosión y elevada dureza ($\cong 18\text{-}20$ GPa para materiales con densidad superior al 97 % de la densidad teórica) mantenida incluso a alta temperatura³. Todo

esto hace que los materiales de alúmina con alta densidad (> 97 % de la densidad teórica) se usen en diferentes aplicaciones estructurales tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura. Sin embargo, aunque son materiales con una tenacidad de fractura relativamente alta para un material oxidico ($K_{IC} \approx 4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ frente a valores de aproximadamente $2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ para la mullita), el problema que presentan en aplicaciones estructurales es su relativamente baja tolerancia a los defectos¹.

Materiales de Titanato de Aluminio

El titanato de aluminio, Al_2TiO_5 , es un compuesto estequiométrico en atmósfera oxidante, formado por un mol de alúmina, Al_2O_3 , y otro de titanía, TiO_2 . Su reacción estequiométrica viene descrita por:



Es termodinámicamente favorable por encima de los 1280 °C. Por debajo de esta temperatura el titanato de aluminio se descompone en alúmina y titanía, si bien a temperaturas inferiores a 800-900 °C existe una inhibición cinética de dicha descomposición¹.

El titanato de aluminio cristaliza con una estructura ortorrómbica, que se caracteriza por una fuerte anisotropía en la expansión térmica de los ejes cristalográficos ($\alpha_{a25-1000 \text{ °C}} = 10.9 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$; $\alpha_{b25-1000 \text{ °C}} = 20.5 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$, $\alpha_{c25-1000 \text{ °C}} = -2.7 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$)³. Debido a esta anisotropía, al enfriar los materiales desde la temperatura de sinterización se generan tensiones entre granos de distinta orientación, lo que puede producir microagrietamiento. La formación de microgrietas depende fundamentalmente del tamaño de grano, existiendo un valor crítico, por tanto, es imprescindible un control del crecimiento de grano, tendiéndose a conseguir microestructuras con granos nanométricos.

Por su bajo coeficiente de expansión térmica, los materiales de titanato de aluminio presentan una excelente resistencia al choque térmico. Por otra parte, la presencia de microgrietas da lugar a una baja conductividad térmica. Por lo tanto, el principal uso de estos materiales va encaminado a aplicaciones dónde se requiere aislamiento térmico¹. Sin embargo, dichas aplicaciones se ven limitadas debido a que el microagrietamiento conduce a valores de tensión de fractura un orden de magnitud inferior a los valores típicos de materiales cerámicos ($\sigma_f \approx 15\text{-}20 \text{ MPa}$).

Materiales compuestos de Alúmina -Titanato de aluminio

Se ha propuesto la adición de una segunda fase de titanato de aluminio a los materiales de alúmina como método de refuerzo³, consiguiéndose materiales que presentan tolerancia a los defectos respecto a los materiales monofásicos de alúmina. Debido a la alta anisotropía en la expansión térmica del titanato de aluminio y a la anisotropía limitada de la alúmina ($\alpha_{a25-1000 \text{ °C}} = 8.4 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$, $\alpha_{c25-1000 \text{ °C}} = 9.2 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$), en estos materiales compuestos se pueden originar altas tensiones residuales entre los granos, dependiendo de su orientación cristalográfica, durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterización. En concreto, en las orientaciones en las que los granos de titanato de aluminio presentan menor coeficiente de expansión que los granos de alúmina, aquellos quedan sometidos a esfuerzos de compresión y, como consecuencia, pueden actuar como ligamentos resistentes durante la fractura³.

Asimismo, el desarrollo de estas tensiones residuales también origina un aumento en la efectividad de los granos de alúmina de mayor tamaño, que actúan como ligamentos resistentes incluso en los materiales monofásicos de alúmina.

Debido a las tensiones locales extremas que se desarrollan en estos compuestos, pueden generarse microgrietas durante el enfriamiento o durante la carga del material, por lo que la microestructura de los materiales tiene que estar controlada para que no se produzca el fallo generalizado.

Los materiales densos de alúmina – titanato de aluminio con microestructura controlada se pueden fabricar a partir de mezclas de alúmina y polvo de titanato de aluminio previamente sintetizado¹ o de mezclas de alúmina y titania que producen titanato de aluminio mediante la sinterización reactiva de ambos tipos de polvo^{1,3}. Los materiales preparados a partir de polvo de titanato de aluminio previamente sintetizado presentan en general microestructuras más finas y requieren de un procesamiento más costoso, ya que implica una molienda del polvo previamente sintetizado. El procesamiento de los materiales en un solo paso, utilizando la sinterización reactiva de alúmina y titania, es más interesante en términos de costes del proceso y ahorro energético. Sin embargo, pueden darse problemas de baja densidad, crecimiento anormal de grano y partículas de titania sin reaccionar¹, debido a las características especiales de la reacción en estado sólido entre la alúmina y la titania¹.

Una forma de controlar la microestructura obtenida en el proceso de sinterización reactiva es el uso del procesamiento coloidal de estos materiales. Mediante la obtención de suspensiones estables de los polvos cerámicos de partida (alúmina y titania) se evita la formación de aglomerados y se asegura la dispersión homogénea de las partículas dentro del medio acuoso¹.

Un problema añadido a controlar en los materiales compuestos alúmina-titanato de aluminio es que la descomposición a alta temperatura de esta última fase es superior a la que se produce en los materiales monofásicos de titanato de aluminio, debido a la actuación de las partículas de alúmina como puntos de nucleación para la reacción de descomposición^{1,4}.

Procesado coloidal.

El procesamiento de materiales cerámicos está condicionado por el alto punto de fusión de los compuestos de partida (polvos inorgánicos no metálicos) que incluso en presencia de pequeñas cantidades de impurezas requieren altas temperaturas para la formación de líquido. Esto impide la utilización de las técnicas de procesamiento de materiales metálicos o poliméricos.

En la secuencia de etapas del procesamiento cerámico se parte de un polvo que se tiene que conformar para obtener un compacto en verde, poroso, con las partículas cohesionadas mediante fuerzas de Van der Waals, y que se sinteriza en estado sólido o en presencia de pequeñas cantidades de líquido para dar lugar al material final¹. Así, las características de los materiales de partida se van desarrollando en cada una de las etapas del procesamiento hasta llegar al producto final, cuyas propiedades dependerán tanto del material de partida como de los cambios producidos en cada una de las etapas. En concreto, uno de los mayores problemas en el procesamiento es el hecho de que los defectos introducidos en cada etapa se mantienen

en la siguiente, por lo que el control de todas las etapas del proceso es una necesidad básica para poder optimizar las propiedades del material deseado.

1.3 Procesamiento coloidal de materiales monolíticos

Consideraciones previas

Para la obtención de materiales homogéneos mediante procesamiento coloidal es necesario conseguir suspensiones de los polvos de partida con una elevada estabilidad para evitar la sedimentación. La estabilidad de las partículas depende de las interacciones que sufren entre sí y con el medio líquido que las rodea ¹.

En concreto, según el modelo de Stern ¹, debido a la carga superficial presente en las partículas, cuando éstas se encuentran en suspensión se rodean de iones de signo opuesto para mantener la electroneutralidad. Así, las partículas de óxidos cerámicos habitualmente presentan una carga global negativa debido a que el anión oxígeno es más voluminoso y se encuentra en mayor número y, como consecuencia, cuando se encuentran suspendidas en un medio polar se rodean de iones de signo contrario, formando una doble capa eléctrica cuya distribución de cargas depende del medio de suspensión (iones H_3O^+ y OH^- , cuando se utiliza agua, que son conocidos como iones determinantes de potencial) y de los electrolitos presentes, siendo los cationes monovalentes los que presentan una mayor influencia ¹⁹. La doble capa está formada por una capa de iones fuertemente adheridos a la superficie de la partícula (conocida como capa de Stern) y tras la cual comienza una capa difusa en la que la concentración de iones contrarios decrece con la distancia a la superficie. El espesor de esta doble capa va a condicionar el comportamiento y estabilidad de la suspensión ¹, ya que determina cuantitativamente el alcance de la repulsión electrostática entre las partículas. La suspensión es estable cuando las fuerzas repulsivas debidas a esta doble capa electrostática prevalecen sobre las fuerzas atractivas de tipo London-Van der Waals; en el caso contrario la suspensión tiende a formar aglomerados de partículas.

Cuando una partícula se mueve a través del líquido, la capa de Stern y parte de la capa difusa se mueven con ella. El potencial en el plano de cizalla entre la capa de Stern y la capa difusa se conoce como potencial zeta que, a diferencia del potencial en la superficie de la partícula, se puede determinar experimentalmente a partir de la movilidad electroforética de la partícula o velocidad de desplazamiento de la partícula afectada por un campo eléctrico.

Al cambiar la concentración de iones determinantes de potencial, es decir, el pH, la adsorción relativa de los iones positivos y negativos varía y con ello la doble capa eléctrica de la partícula. Es decir, se puede controlar la estabilidad de la suspensión considerando solamente las repulsiones electrostáticas entre las partículas. El valor de pH en el que el potencial zeta es cero define el punto isoeléctrico.

El potencial zeta y la viscosidad son dos indicadores de la dispersión de suspensiones

La mayor estabilidad de una suspensión se ve reflejada en los valores de viscosidad dinámica de la misma, que se define como la resistencia interna que ofrece un líquido al movimiento de sus distintas partes¹. Así, en una suspensión estable, las partículas se encuentran bien

dispersas y la posibilidad de movimiento de dichas partículas en el medio de suspensión es alta, lo que da lugar a bajos valores de viscosidad ¹.

La viscosidad de la mayor parte de las sustancias puede verse afectada sensiblemente por variables como la naturaleza de la sustancia, la temperatura, la presión, la velocidad de cizalla, el tiempo de cizalla, e incluso la presencia de campos eléctricos y magnéticos. De todas estas variables la más importante, desde el punto de vista reológico, es la velocidad de cizalla.

Existe una proporcionalidad directa entre el esfuerzo aplicado (σ) y la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$); la representación gráfica del esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla se denomina curva de flujo y cuando se representa la viscosidad frente a la velocidad se denomina curva de viscosidad. La **figura 1**, muestra un ejemplo claro de una curva de flujo y de viscosidad de un fluido newtoniano, donde el esfuerzo aumenta de manera proporcional a la velocidad de cizalla, **fig 1.a**, la viscosidad se mantiene constante al variar la velocidad de cizalla ⁷ **fig 1.b**

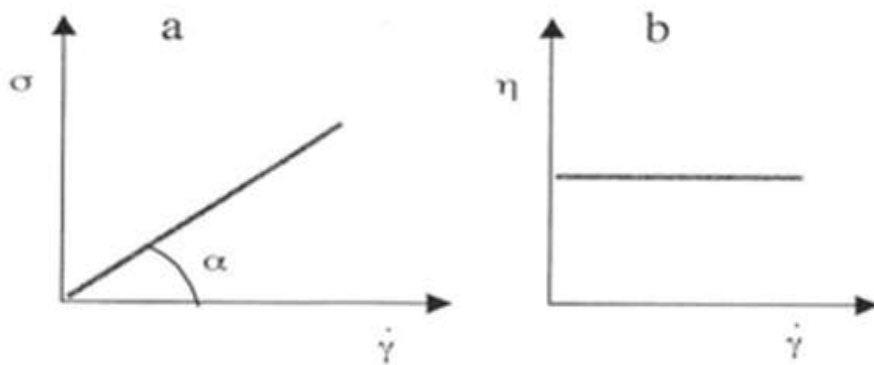


Fig 1. Curva de flujo a) y viscosidad b) de un líquido newtoniano²⁴.

Sin embargo, la mayoría de los fluidos son no-newtonianos. En el caso más general, la viscosidad tiende a disminuir a medida que aumenta la velocidad de cizalla, comportamiento conocido como fluidificación por cizalla (en inglés, "shear-thinning")⁷. La terminología clásica se refiere a este comportamiento como pseudoplasticidad, o plasticidad cuando existe un punto de flujo definido, es decir, un valor umbral mínimo a partir del cual se produce el flujo. También se ha empleado el término viscosidad estructural, pero no describe bien la fluidificación por cizalla y puede ser confuso, especialmente al considerar las propiedades viscoelásticas de un material.

Por el contrario, cuando la viscosidad aumenta con la velocidad de cizalla, se dice que el fluido presenta un comportamiento de espesamiento por cizalla (en inglés, "shear-thickening"), que también se refiere como dilatancia.

La **figura 2** muestra la forma de las curvas de flujo de los distintos tipos de comportamiento de flujo. En la **figura 3** se muestran las correspondientes curvas de viscosidad. En ambos casos se muestra el comportamiento newtoniano con fines comparativos.

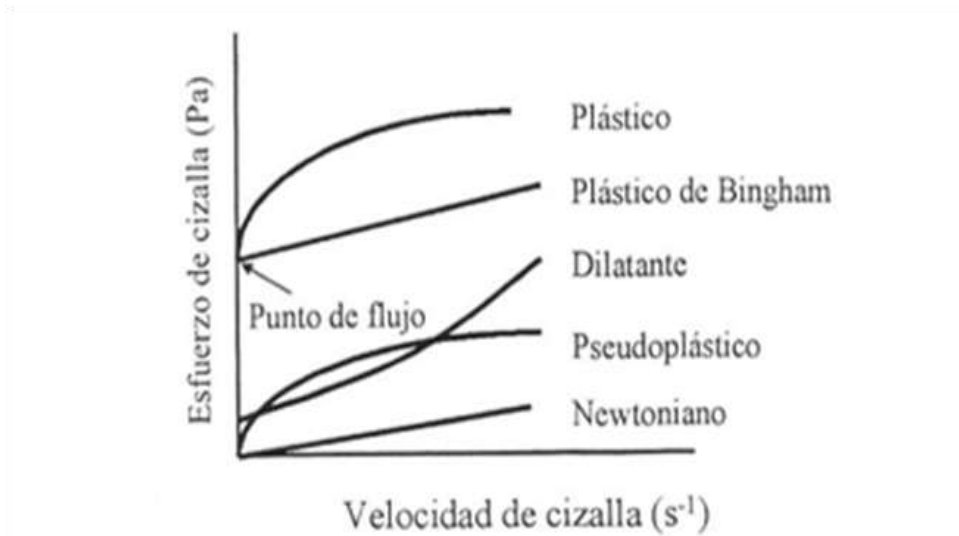


Fig 2. Curvas de flujo de distintos tipos de comportamiento reológico⁷.

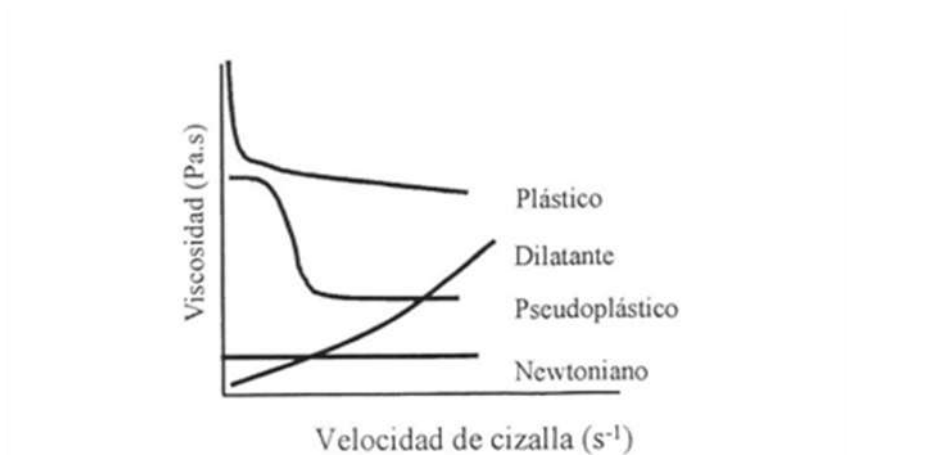


Fig 3. Curvas de viscosidad de distintos tipos de comportamiento reológico⁷.

Tixotropía

El comportamiento de flujo puede verse afectado de dos maneras por el tiempo. El fenómeno por el que la viscosidad disminuye al aplicar un esfuerzo de cizalla y hay una recuperación gradual de la estructura al eliminar el esfuerzo se denomina tixotropía. Por el contrario, el aumento de viscosidad con el tiempo bajo la acción de una cizalla constante, recibe el nombre de antitixotropía o tixotropía negativa, aunque el término más generalizado para describir este comportamiento es el de reopexia. Normalmente, se asocia la tixotropía con el comportamiento fluidificante y la reopexia con el espesante, y ambos procesos pueden ser reversibles o irreversibles⁷.

La forma general de las curvas de flujo obtenidas para fluidos no newtonianos dependientes del tiempo es lo que se recoge en la **figura 4**.

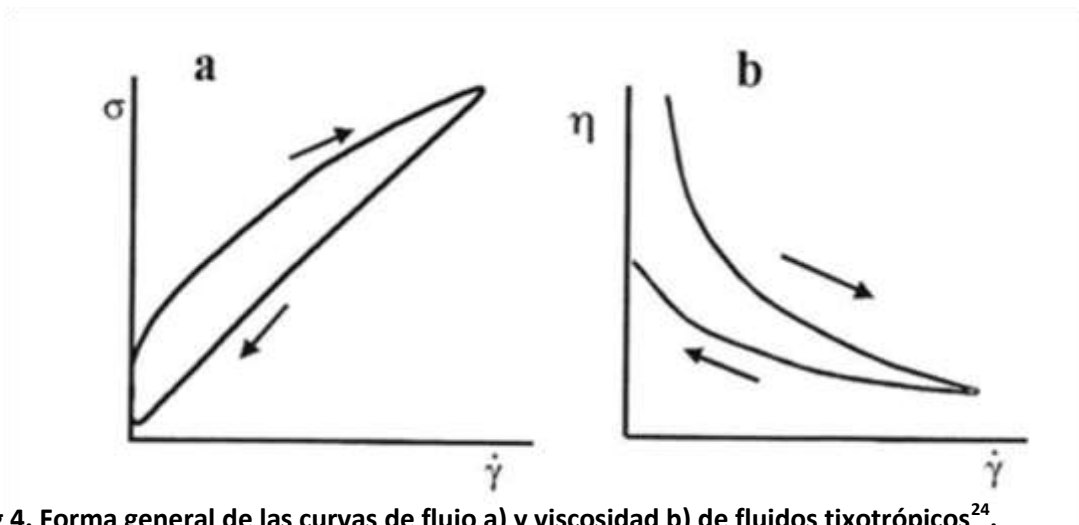


Fig 4. Forma general de las curvas de flujo a) y viscosidad b) de fluidos tixotrópicos²⁴.

Conformado

El uso de suspensiones con menor viscosidad conduce a piezas más homogéneas y con mayores densidades en verde, ya que hay un mejor desplazamiento de las partículas y un mejor empaquetamiento de las mismas¹. También se requiere del uso de suspensiones de partida con un alto contenido de sólidos para obtener una elevada compactación⁵. Como consecuencia de este elevado empaquetamiento de las partículas, la contracción de la pieza durante el secado es menor, por lo que se reduce la generación de tensiones que pueden degradar la resistencia del material.

La eliminación del agua se lleva a cabo clásicamente por un proceso de filtración, vertiendo la suspensión en un molde poroso, lo que se conoce como colado. Sin embargo, la presencia de partículas nanométricas da lugar a problemas en la filtración, por lo que se puede recurrir a un proceso de congelación, para la posterior eliminación del agua por sublimación a vacío, este proceso se conoce con el nombre de liofilización. Este tratamiento requiere un proceso de tamizado para evitar la formación de posibles aglomerados.

Sinterización

Se conoce con el término sinterización al conjunto de procesos que tienen lugar durante el tratamiento térmico de un polvo o compactado metálico o cerámico a una temperatura inferior a la de fusión de la mezcla, durante el cual se aumenta la resistencia del material debido a la formación de enlaces químicos fuertes entre las partículas.

El transporte de la masa durante la sinterización se produce por difusión en estado sólido, o en determinados casos, por formación de líquido a muy alta temperatura, pero por debajo del punto de fusión del compuesto que se desea sinterizar. En el proceso, la difusión atómica tiene lugar entre las superficies de contacto de las partículas a fin de que resulten químicamente unidas¹.

II. Objetivo

El objetivo de este trabajo es la obtención de un material compuesto de alúmina - titanato de aluminio, en la que este último se encuentre en una fase nanométrica, esperando que las nanopartículas de titanato bien dispersas en la matriz de alúmina, le confieran al material una mejora en su comportamiento mecánico frente al comportamiento de los materiales monofásicos de alúmina, y al de los materiales compuestos de alúmina-titanato de aluminio con tamaño de grano micrométrico.

Para ello, se partirá de polvos de alúmina de tamaño submicrónico y de una suspensión de polvos de titania de tamaño nanométrico, se optimizarán las distintas etapas del procesamiento, y se caracterizarán los materiales en verde y sinterizados.

III. Procedimiento experimental

- 1. Materiales y procedimiento**
 - 1.1 Caracterización de materias primas.**
 - 1.2 Preparación de suspensiones**
 - 1.3 Caracterización de piezas en verde**
 - Densidad en Hg
 - Curva de sinterización
 - 1.4 Caracterización de las piezas sinterizadas**
 - Ciclos de sinterización
 - Densidad en H₂O

- 2. Técnicas de estudio**
 - 2.1 Potencial Zeta**
 - 2.2 Reología**
 - 2.3 Difracción de rayos X (DRX)**
 - 2.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)**
 - 2.5 Caracterización mecánica**

1. Materiales y procedimiento

Como ya se ha expuesto, el procesamiento de materiales cerámicos está basado en una secuencia de etapas que determinan las propiedades del producto final. En general, se parte de un polvo que se tiene que conformar para obtener un compacto en verde, poroso, y que adquiere sus propiedades finales tras un tratamiento térmico en el que se desarrolla la unión química. A continuación se exponen las técnicas empleadas para la caracterización de las piezas en verde y sinterizadas.

1.1. Materias Primas.

Las materias primas usadas en este trabajo son polvos comerciales de alta pureza, α - Al_2O_3 , Condea HPA-0.5, EEUU; y Titania (TiO_2) en una suspensión al 8% en peso en agua (S311, TPL, China).

. **Caracterización de la Alúmina**⁸: α - Al_2O_3 ; $d_{50} = 0.35 \mu\text{m}$;
 $S_s = 9.5 \text{ m}^2/\text{g}$; densidad = $3.97 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) se comprobó el tamaño de partícula, utilizando un microscopio HITACHI S-4700-I (Japón), **figura 5**.

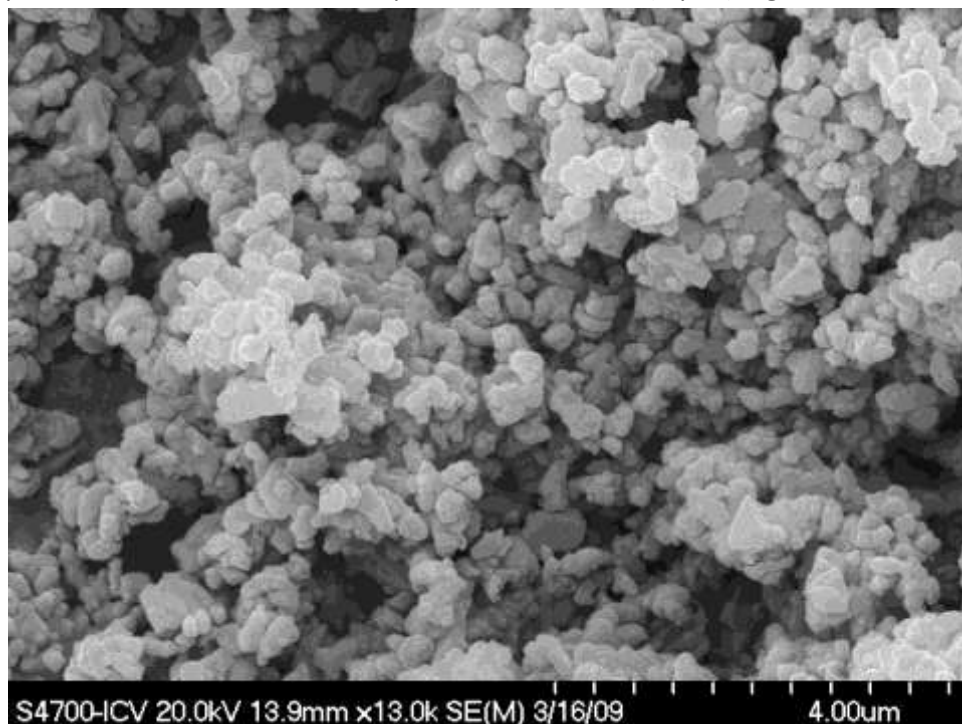


Fig 5. Micrografía obtenida por MEB de polvo de alúmina comercial

. **Caracterización de la titanía:** Con objeto de comprobar el tamaño nanométrico de las partículas de titanía, se estudiaron mediante microscopia electrónica de transmisión (MET), usando un microscopio HITACHI H 7100, 125 KV (Japón). **Figura 6.**

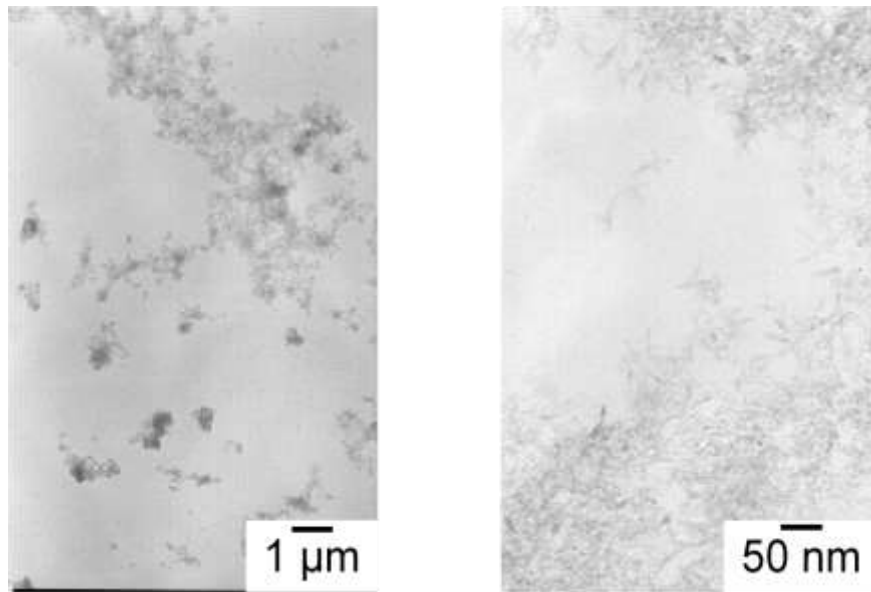


Fig 6. Imagen obtenida por TEM del polvo de titania comercial S311

La determinación de la forma cristalina se determinó mediante difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro D8 Advance de Bruker (Alemania). El difractograma obtenido se muestra en la **figura 7**, del que se ha concluido que la **fase cristalina es anatasa** en su totalidad.

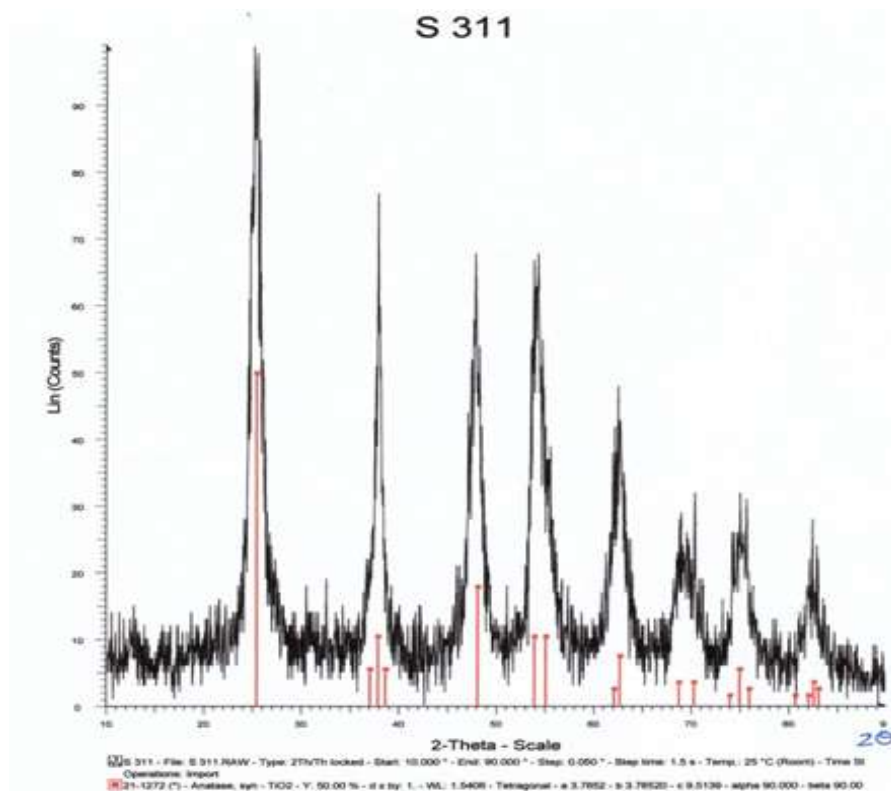


Fig 7. DRX del polvo de titania comercial S311

Por último, se realizó un ensayo de análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) utilizándose un analizador de la casa Netzsch, modelo STA 409, Alemania. El ensayo se realizó a una velocidad de 10° C/ min, el termograma se muestra en la **figura 8**.

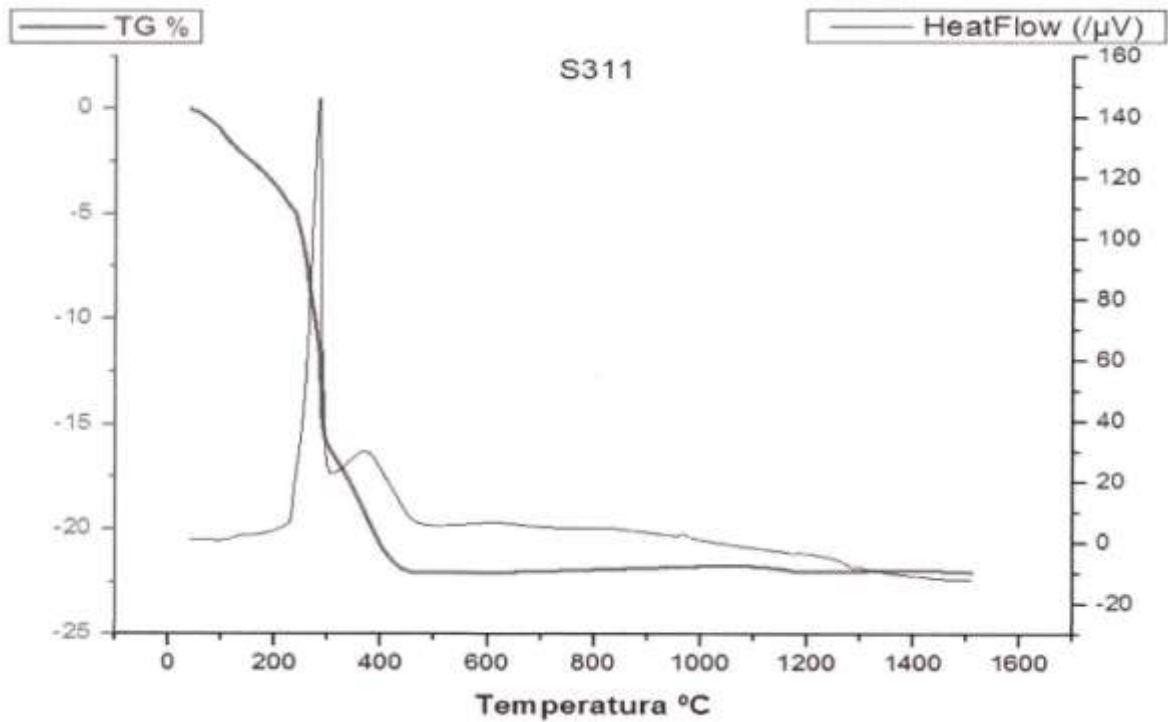


Fig 8. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico del polvo titania comercial S311

De este ensayo se deduce que aproximadamente un 20% en peso del mismo son aditivos orgánicos que cumplirán el papel de estabilizar la suspensión. Estos resultados se tuvieron en cuenta para el cálculo del contenido de titania a adicionar a la composición alúmina-titania

1.2 Preparación de suspensiones

Se han preparado suspensiones acuosas concentradas de Al_2O_3 , se ha optimizado la suspensión comercial de TiO_2 , y por último se preparó y optimizó la suspensión mezcla de Al_2O_3 - TiO_2 en la proporción adecuada para que en un proceso posterior de la pieza de lugar a 95% en volumen de Al_2O_3 - 5% en volumen de Al_2TiO_5

El dispersante utilizado es un polielectrolito comercial (sal amónica de polímero acrílico, PAA), D-3005 de la casa Rohm & Haas, EE.UU, con $P_m \cong 2400\text{D}$.

A continuación se presenta un diagrama de flujo del procesado de suspensiones, quedando así de una forma visual y más clara el procedimiento en su conjunto.

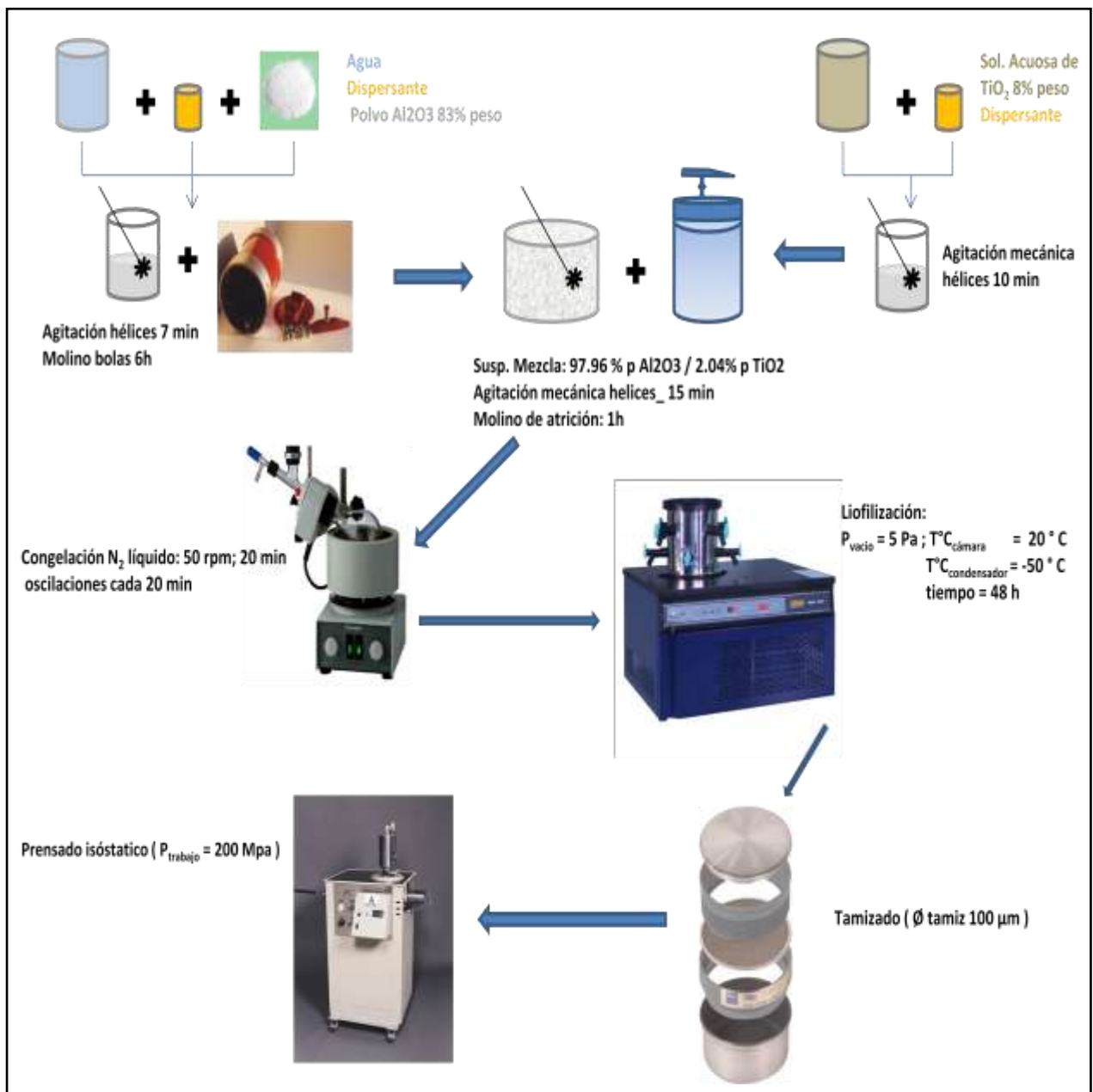


Fig 9. Diagrama de flujo del procesamiento.

La secuencia es la siguiente:

Se mezcla el agua + dispersante, posteriormente se añade poco a poco el polvo de alúmina, **con esto se consigue minimizar la aparición de aglomerados**. Durante todo el procesado, lo que se pretende es que las dispersiones primarias y mezcla estén lo más dispersas posible. La suspensión se somete a agitación mecánica de hélices durante un tiempo de **7 minutos**. Posteriormente pasar esta mezcla a un **molino de bolas** 6h.

Se añade el dispersante sobre la suspensión de titania comercial en las proporciones calculadas, remover **10 minutos** en el **agitador mecánico de hélices**.

A continuación se mezclan las dos suspensiones en el mezclador mecánico de hélices **durante 15 minutos**. La experiencia demostrada en el procesado de suspensiones cerámicas aportada por el CSIC reporta que es muy importante respetar el siguiente orden: **añadir la suspensión de alúmina preparada sobre la titania poco a poco, esto facilita el mezclado de ambas suspensiones y evita la aparición de pequeños agregados**

Después de este tiempo se somete la suspensión mezcla a un proceso de molienda en un **molino de atrición durante un tiempo de 60 minutos**. En el molino se tiene que tener en cuenta que las **bolas inertes** que se añaden tienen que ser **1/3 del volumen total del molino**, ocupando la **suspensión otro tercio del volumen**, quedando así **1/3 del volumen del molino libre**.

A continuación se procede a la eliminación del agua de la suspensión de manera súbita, con lo que se espera obtener una mezcla del polvo más homogénea y que proveerá una mejor estructura a nuestro material final, que utilizando otros métodos (microondas, secado libre, etc).

Para ello se utilizó un rotavapor en **baño de nitrógeno líquido, proceso de congelación de la suspensión**, en el que se preselecciona el siguiente programa: 50 r.p.m, 20 minutos, con oscilaciones cada 10 minutos.

Por último la suspensión congelada se introduce en un **liofilizador (proceso de sublimación), a vacío** durante un periodo de **48 h**, el cual nos asegurará la eliminación de todo el agua.

El polvo así obtenido se pasa por un tamiz de 100 μm de apertura de malla, con objeto de conseguir su desaglomeración. A continuación se embute en un molde cilíndrico de elastómero para someterlo a un prensado isostático a 200 MPa en una prensa hidráulica. La pieza resultante de este proceso se denomina **material en verde o compacto en verde**. Al finalizar este procedimiento se consiguieron **5 probetas** de unos 10 cm de largo x 1cm ancho.

A continuación se muestra un esquema, **figura 10**, de las muestras obtenidas y su posterior procesamiento.

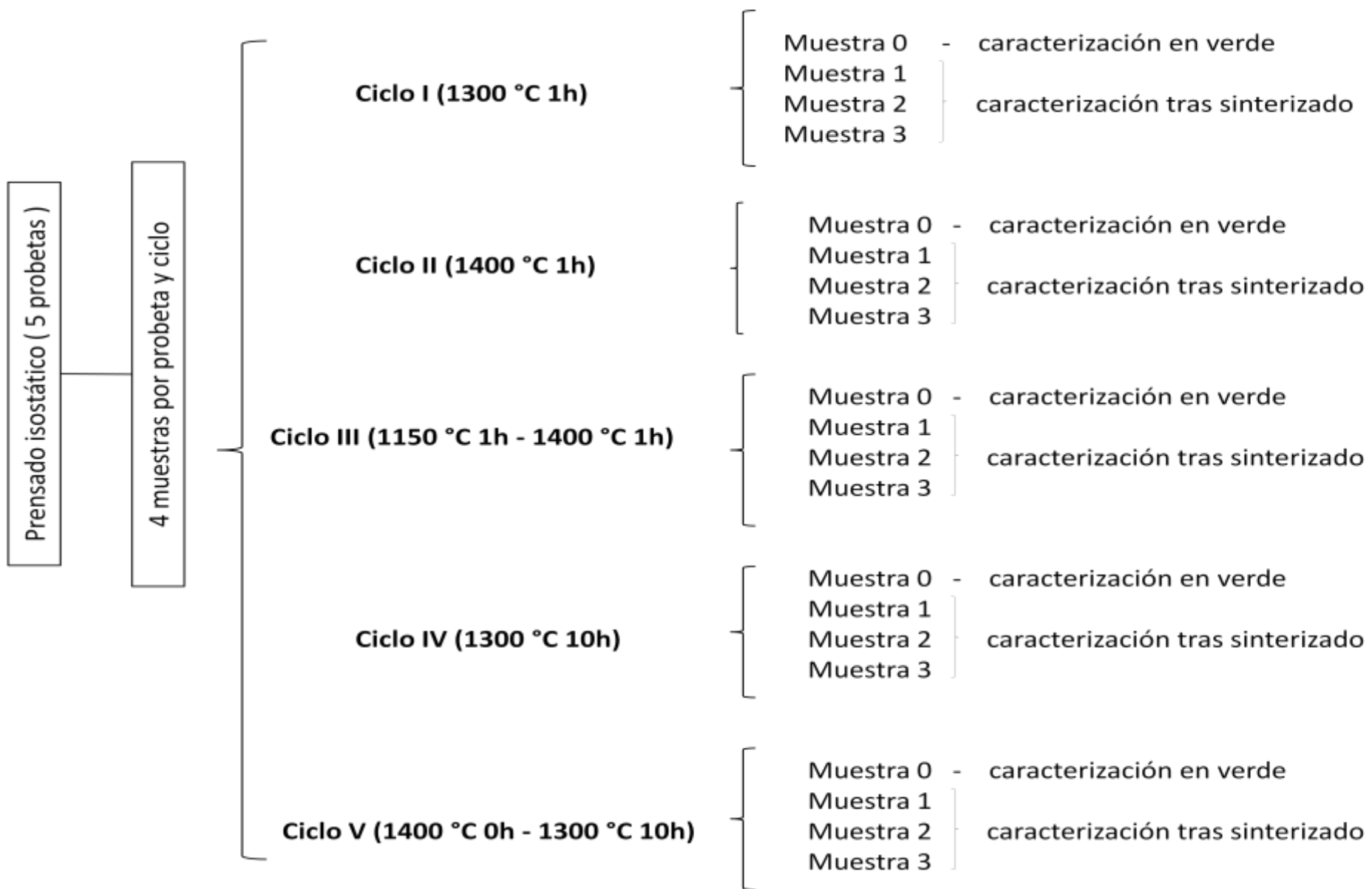


Fig 10. Procedimiento tras compactación en verde (material verde).

1.3 Caracterización de piezas en verde

Tras el prensado isostático (material en verde) se seccionaron cada una de las 5 probetas obteniéndose 4 muestras de cada una de ellas, **una para la caracterización en verde** y las otras **3 para su caracterización tras sinterización**.

Medida de la densidad por inmersión en mercurio

Para determinar la densidad de los compactos en verde se ha utilizado el método de Arquímedes usando mercurio como fluido para la inmersión de las muestras. El mercurio, debido a su elevada energía superficial, recubre la pieza sin penetrar en los poros.

La determinación de la densidad se realizó sobre piezas de aproximadamente 10 x 10 x 10 mm³. Se utilizó un dispositivo acoplado a una balanza de precisión Mettler PE 300, Suiza, para medir el empuje sufrido por las muestras sumergidas en el mercurio.

Por último, para calcular la densidad relativa se aplica la siguiente expresión matemática:

$$\% P = \left[\frac{(P_{as}/P_s + P_{as}) \cdot \rho_{Hg}}{\rho_{th}} \right] \cdot 100$$

P_{as} = peso material en el aire.

P_s = peso material sumergido.

ρ_{Hg} = densidad del mercurio.

ρ_{th} = densidad del material que se está midiendo.

Las densidades relativas fueron calculadas utilizando valores de densidad teórica de 3.99 g/cm³ para la alúmina, 3.70 g/cm³ para el titanato de aluminio, 3.89 g/cm³ para la titania-anatasa, 4.25 g/cm³ titania-rutilo que corresponden a los patrones ASTM: **Al₂O₃ 00-042-1468; AT 00-026-0040; Anatasa 00-021-1272; Rutilo 00-021-1276**.

Para los compuestos se calculó el valor de densidad teórica usando la ley de las mezclas y el porcentaje en volumen de cada fase. Se indica el valor medio de 4 determinaciones y como error la desviación estándar de las medidas.

Curva de sinterización (dilatometría).

Las dilatometrías se han realizado en un equipo modelo DI-24 de la casa Adamel-Lhomagry, Francia, con soporte y palpador de alúmina (T máxima de trabajo de 1600 °C) recubierto con platino. La contracción o dilatación se registra mediante un captador lineal de desplazamiento inductivo (LVDT).

Las medidas se llevaron a cabo sobre muestras de 12 x 5 x 5 mm³, empleando velocidades de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min hasta 1550 °C. La corrección de las medidas se realiza mediante un calibrado utilizando una pieza normalizada de platino, con una expansión térmica conocida y lineal, para determinar la expansión térmica del soporte.

A partir de esta curva se diseñan los ciclos de sinterización.

1.4 Caracterización de las piezas sinterizadas

Por último se procede a la caracterización de las piezas sinterizadas, para ello mediante el ensayo dilatométrico se diseñaron 5 posibles ciclos de sinterización reactiva, para posteriormente medir su densidad por inmersión en agua y seguir caracterizando su microestructura con las técnicas de estudio que se exponen en el apartado 2 de técnicas de estudio.

Ciclos de sinterización.

Se han seleccionado 5 ciclos recogidos en la **Tabla 1** y cuyo esquema general se muestra en la **figura 11**.

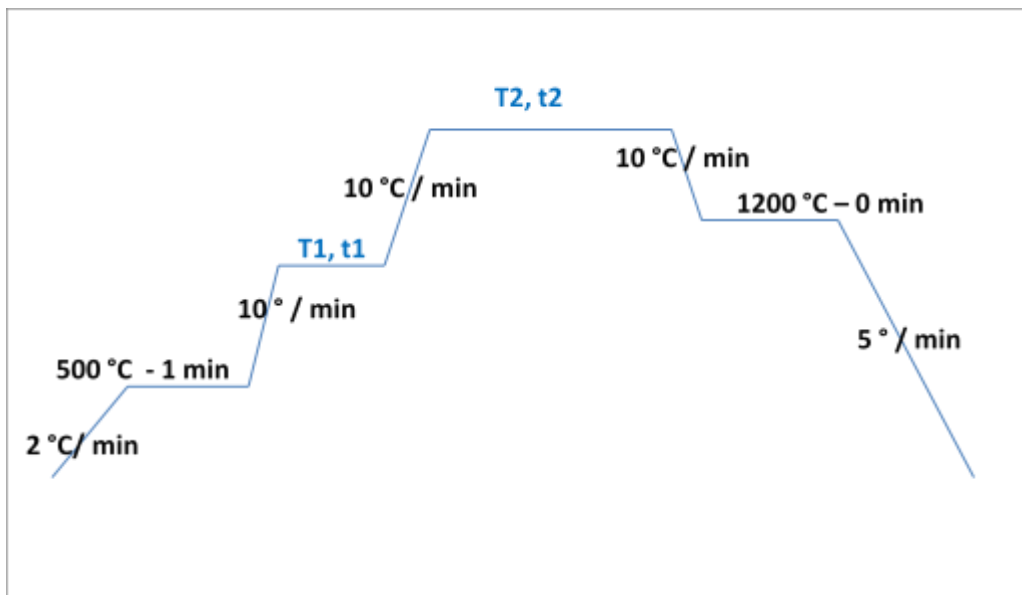


Fig 11. Esquema del diseño de un ciclo de sinterización.

Tabla 1. Relación de los ciclos de sinterización, temperatura y tiempos aplicados.

Nº Probeta	T1 (° C)	t1 (h)	T2 (° C)	t2 (h)
Muestra 3 [Ciclo I]	1150	1	1400	1
Muestra 1 [Ciclo II]	1400	0	1300	10
Muestra 3 [Ciclo III]	1400	1	-	-
Muestra 2 [Ciclo IV]	1300	1	-	-
Muestra 2 [Ciclo V]	1300	10	-	-

En alguno de estos ciclos se ha aplicado un enfriamiento brusco desde la temperatura final, en lugar del enfriamiento reflejado en la **figura 11**, con objeto de analizar las fases formadas a alta temperatura.

Densidad en H₂O

El procedimiento para la medida de la densidad de las muestras sinterizadas es como sigue:

- . Se pesa la muestra en seco = A (g)
- . Se pesa las probetas tras 24 h en agua = P' (g). (lo que se pretende con esto es que la muestra se estabilice, y evaluar su porosidad)
- . Calcular P (g), como $P (g) = (A - P')$.
- . Se anota la densidad del agua en función de la temperatura utilizando valores tabulados, **Tabla 2.**

Tabla 2. Tabla de densidades para agua destilada.

Tabla de densidad para agua destilada:
(según "Handbook of Chemistry and Physics" 66th Ed. 1985-1986, F4-F5)

Temperatura (°C)	Densidad (g/ ml)	Temperatura (°C)	Densidad (g/ ml)
15,0	0,9991	24,0	0,9973
15,5	0,9990	24,5	0,9972
16,0	0,9990	25,0	0,9970
16,5	0,9989	25,5	0,9969
17,0	0,9988	26,0	0,9968
17,5	0,9987	26,5	0,9966
18,0	0,9986	27,0	0,9965
18,5	0,9985	27,5	0,9964
19,0	0,9984	28,0	0,9962
19,5	0,9983	28,5	0,9961
20,0	0,9982	29,0	0,9959
20,5	0,9981	29,5	0,9958
21,0	0,9980	30,0	0,9956
21,5	0,9979	30,5	0,9955
22,0	0,9978	31,0	0,9953
22,5	0,9977	31,5	0,9952
23,0	0,9975	32,0	0,9950

- . Se calcula $\rho_2 = (A / P) \cdot \rho_{H_2O}$, siendo la densidad del material a determinar.
- . Se calcula % ρ teórica como: $\% \rho_{DT} = (\rho_2 / \rho_{teórica}) \cdot 100$ $\therefore \rho_{teórica} = 3.9755 \text{ g/cm}^3$
- . Por último se calcula la media de las densidades determinada así como su error (coincide con la desviación estándar).

2. Técnicas de estudio

En este apartado se tratan las técnicas de caracterización empleadas para cada una de las fases y transformaciones que sufre el material, Potencial Z y caracterización reológica para las suspensiones y DRX, MEB y caracterización mecánica para los materiales ya sinterizados. El material en verde se caracterizó con la densidad en mercurio y la dilatometría pero no se tratan en este apartado.

2.1 Potencial Zeta

Se utilizó un analizador de pulso láser (Zetasizer Nano ZS, RV). Basado en la dispersión dinámica de la luz, la fuente es un haz láser con $\lambda = 633$ nm. Para la medida se prepararon suspensiones al 1% en peso del polvo de titanía en una disolución 10^{-2} N de KCl, usado como electrolito inerte para controlar la fuerza iónica durante la realización de la medida. Estas suspensiones se ajustaron a distintas condiciones de pH mediante la adición de hidróxido sódico (NaOH) 0.001 M y ácido clorhídrico (HCl). También se ha determinado el potencial zeta en función de la concentración de defloculante.

2.2 Caracterización reológica

La caracterización reológica de las suspensiones se realizó en un reómetro (Haake, RS50, Alemania) con un sensor de doble cono-placa (de 60 mm de diámetro y 2° de ángulo de cono) con capacidad para un volumen de muestra de aproximadamente 5 ml.

Se ha trabajado en:

Modo de velocidad controlada (Controlled Rate, CR). En este modo se impone un gradiente de velocidad de cizalla a la suspensión y se mide el esfuerzo producido. Se ha considerado un ciclo en el que se aumenta la velocidad de cizalla de 0 a 1000 s⁻¹ en 5 minutos, se mantiene la velocidad de cizalla en 1000 s⁻¹ durante 2 minutos y se vuelve a reducir la velocidad de 1000 a 0 s⁻¹ en 5 minutos. En todas las medidas se fijó la temperatura en 25 °C.

2.3 Difracción de rayos X (DRX).

El equipo empleado es un difractómetro D8 advance de la casa Brakes (Alemania). El programa informático que controla el equipo y la adquisición de datos es el Diffract/ T2T con detector solx. La radiación empleada es la correspondiente a kX (Cu) con $\lambda = 1.5405$ Å.

Las condiciones del equipo fueron un voltaje de 40 kV y una intensidad de 30 mA. Las muestras se prepararon en portamuestras de vidrio y las condiciones de barrido fueron: un intervalo de barrido 2θ de $10^\circ - 65^\circ$, un tamaño de paso de 0.05° y un tiempo de 1.5 s. La asignación de los picos se llevo a cabo mediante el empleo de fichas ASTM, actualmente llamadas " JCPDS " con número de identificación: **Al2O3 00-042-1468; AT 00-026-0040; Anatasa 00-021-1272; Rutilo 00-021-1276.**

2.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de la casa Hitachi, modelo S-4700, Japón, equipado con una unidad de análisis de rayos X (EDS, energy dispersive spectrometer). El voltaje de aceleración empleado fue de 20 kV.

El estudio de microscopía electrónica se ha realizado sobre las superficies pulidas de los materiales y sobre las superficies de fractura de las probetas utilizadas para la determinación de la tensión de fractura y en los ensayos de fractura controlada.

Para la preparación de muestras pulidas, se prepara un composite (resina + endurecedor) en el que se aloja las muestras, se hace vacío durante 3 min y se dejan 24 h en reposo para que el soporte sintético desarrolle toda su estabilidad. Sobre estas probetas se aplica el proceso de corte (para dejar la muestra en la superficie) y pulido, comenzando por un desbastado y acabando por un pulido fino, en una pulidora automática y con lubricación.

Las muestras fueron sometidas a un proceso de metalización, recubriéndolas con una capa conductora de oro ($<100 \text{ \AA}$), mediante la evaporación y deposición en vacío de la capa en un equipo Emscope, modelo SC500, Reino Unido.

En general, en los materiales con mayor contenido de segunda fase es difícil distinguir las dos fases: alúmina y titanato de aluminio o titania, pero se han tenido en cuenta las siguientes observaciones para su identificación: los granos de alúmina aparecen de un color gris más oscuro y con borde de grano recto. Por el contrario, los granos de titanato de aluminio o de titania son de un tono gris más claro y con formas redondeadas que se adaptan a los bordes de los granos de su alrededor.

2.5 Caracterización mecánica

La determinación del módulo de elasticidad mediante la técnica de indentación instrumentada se ha llevado a cabo usando un microindentador electromecánico (Microtest, España, **Figura 12**) especialmente desarrollado, calibrado y puesto a punto en el Instituto de Cerámica y Vidrio. El equipo consta de una mesa X-Y ($5 \times 5 \text{ cm}^2$) para el posicionamiento de las muestras. La punta de diamante es una pirámide Vickers con un ángulo de 136° , fijada en la columna de carga que, a su vez, está situada en la parte central del marco de carga, junto con la célula de carga. La penetración de la punta en el material se determina mediante un sensor capacitivo colocado en la columna de carga inmediatamente por encima de la punta. Este condensador toma como posición de referencia la superficie de la muestra y permite la detección de cambios en el desplazamiento relativo de hasta $0.01 \mu\text{m}$.

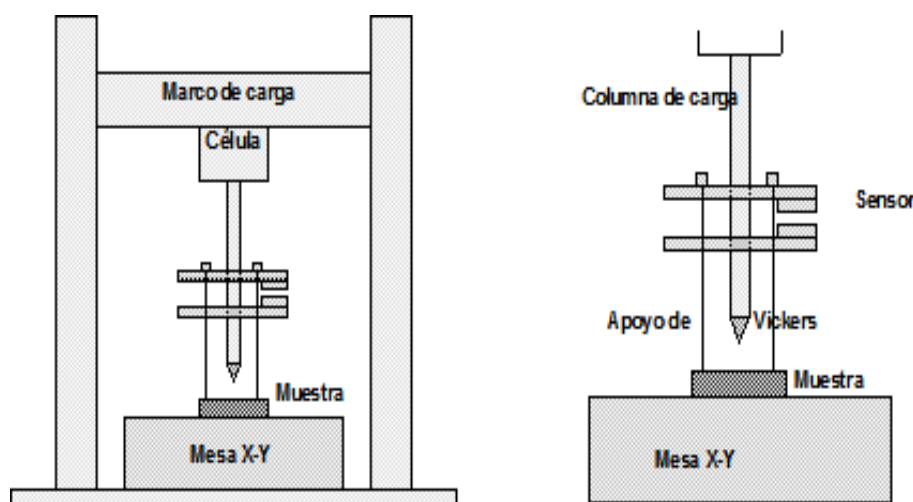


Fig 12. Representación esquemática del microindentador utilizado en los ensayos de indentación instrumentada. Se muestra un detalle del sensor capacitivo para la medida de la penetración⁹.

En la **Figura 13** se muestran las curvas carga – penetración para un patrón de acero y la huella característica producida. El análisis de estas curvas y de las huellas permite determinar un valor de dureza de 7.4 GPa y un módulo de elasticidad de 182 ± 2 GPa, en total acuerdo con los valores estándar: 7.3 GPa y 190 GPa para la dureza y el módulo de elasticidad respectivamente⁹.

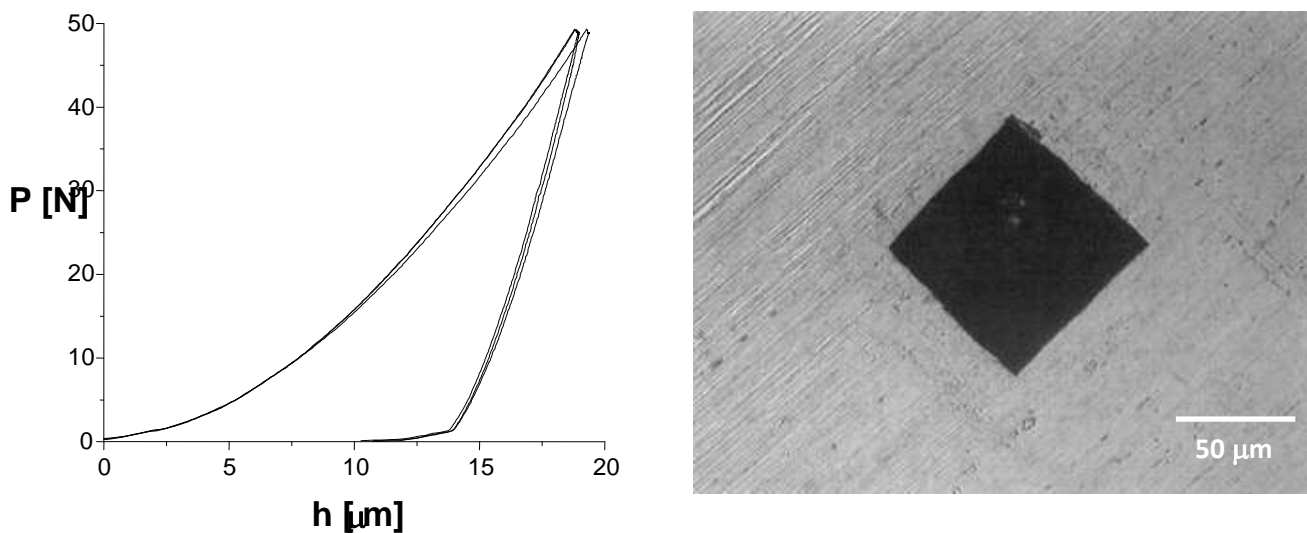


Fig 13. Curvas carga (P) – penetración (h) y huella de indentación características de una probeta patrón de acero 727 HV1-MPA 37519.74, Leco, USA, analizadas para el calibrado del indentador⁹.

Los ensayos de indentación se realizaron sobre probetas con una superficie pulida según el procedimiento descrito anteriormente. La carga sobre la probeta se realizó usando una velocidad constante de 0.1 mm/min para el desplazamiento del marco de carga, se hicieron dos pruebas de carga en función del agrietamiento lateral "desconchado" producido en la superficie del material que fueron de 50 N y 100 N. Esta carga máxima se mantuvo durante 10 s y posteriormente se descargó a la misma velocidad anterior. Para todos los ensayos se registran los valores de tiempo, carga, desplazamiento del marco de carga y penetración.

Las curvas carga - penetración que se registran durante los ensayos de indentación instrumentada permiten la determinación del módulo de elasticidad según la siguiente ecuación¹.

$$S = dP/dh = 2 \cdot \pi^{-1/2} \cdot E_r \cdot A^{1/2}$$

S es la rigidez al comienzo de la descarga de la probeta, determinada directamente a partir de la derivada de las curvas carga - penetración.

h es la penetración de la punta en la probeta.

A es el área proyectada cuando el contacto entre la punta y la probeta es elástico, que se ha determinado a partir de la medida de la diagonal de las huellas. Esta ecuación, inicialmente desarrollada para puntas cónicas, funciona bien para otras geometrías y, en concreto, para puntas Vickers¹.

E_r es un **módulo de elasticidad** reducido que considera los módulos de elasticidad de la punta y de la probeta según la ecuación que asume que la deformación durante el comienzo de la descarga es predominantemente elástica.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}$$

Donde:

E_i = punta del diamante, ya normalizada = 1000 GPa.

ν_i = Coeficiente de poisson del diamante = 0.07

ν = Coeficiente de poisson de la alúmina = 0.223

E = módulo de Young de mi material (o de elasticidad) del material ensayado.

2.5.1 Dureza

Para la determinación de la dureza Vickers, H_v , se emplearon los ensayos de indentación instrumentada descritos en el apartado anterior. La medida de la semidiagonal de la huella dejada por la punta de indentación, a , y de la carga máxima ejercida durante el ensayo, $P = 50 \text{ N}$ o 100 N , permite expresar la dureza Vickers según la ecuación:

$$H_v = 0.4636 \cdot \frac{P}{a^2}$$

Se ofrece el valor medio de las 3 mejores determinaciones medibles y como error la desviación estándar.

IV. Análisis de resultados experimentales

En primer lugar, es necesaria la caracterización reológica de las suspensiones para su optimización (estabilidad y reducción de viscosidad). Las suspensiones preparadas con estos polvos de alúmina se encuentran optimizadas en trabajos anteriores^{1,10}, siendo dichas condiciones: 83 % en peso (55 % en volumen) y dispersante (PAA) 0.8 % en peso respecto al polvo de alúmina. Por tanto, es necesario abordar la optimización de la suspensión de titanía y la de la mezcla $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$.

1. Caracterización reológica de las suspensiones

La optimización de la suspensión comercial de titanía se ha abordado estudiando la influencia de la concentración de PAA y del tiempo de aplicación de ultrasonidos (US). Para ello, se ha variado la concentración de PAA de 0 - 5 % en peso respecto al contenido de titanía.

En la **figura 14** se presentan las curvas de flujo obtenidas con y sin dispersante, además de con y sin aplicación de US. Como puede observarse, esta suspensión se comporta como un fluido tixotrópico, al aumentar de forma constante la velocidad de cizalla, disminuye la viscosidad (curva de subida). En la rampa de bajada, esto es, a medida que la velocidad de cizalla disminuye, el esfuerzo de cizalla es inferior al registrado en la curva de subida (para la misma velocidad de cizalla).

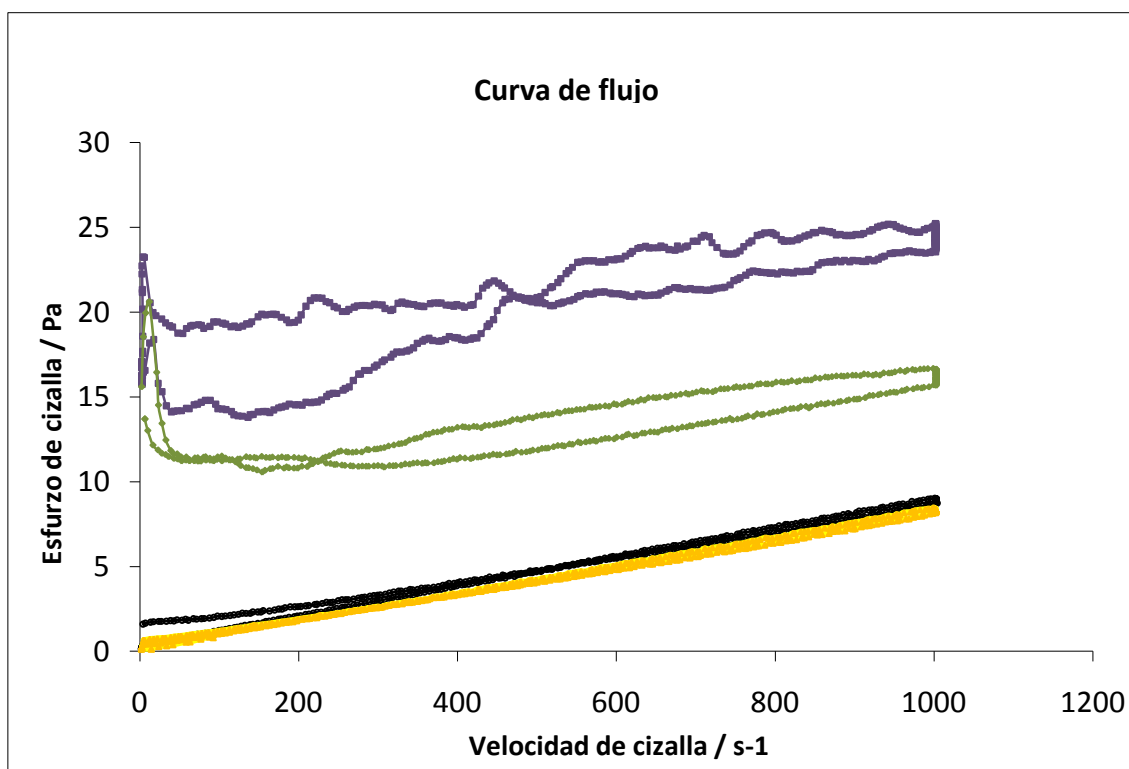


Fig 14. Curvas de flujo de la suspensión comercial de titanía, ■ sin aditivos con US ● y sin US, ◆ con 3.75% de PAA con US y ▲ sin US.

La aplicación de US desestabiliza la suspensión, aumentando la viscosidad, por lo que el estudio de la variación de concentración de PAA se realizó sin aplicar US. En la **figura 15** se representan las curvas de viscosidad correspondientes a distintas concentraciones de dispersante y en la **figura 16** la variación de la viscosidad a una velocidad de cizalla de 500 s^{-1} en función de la concentración de PAA. Como puede observarse, la viscosidad disminuye según se incrementa la concentración de PAA hasta el 3.75%, por lo que se seleccionó dicha concentración para la estabilización de la suspensión.

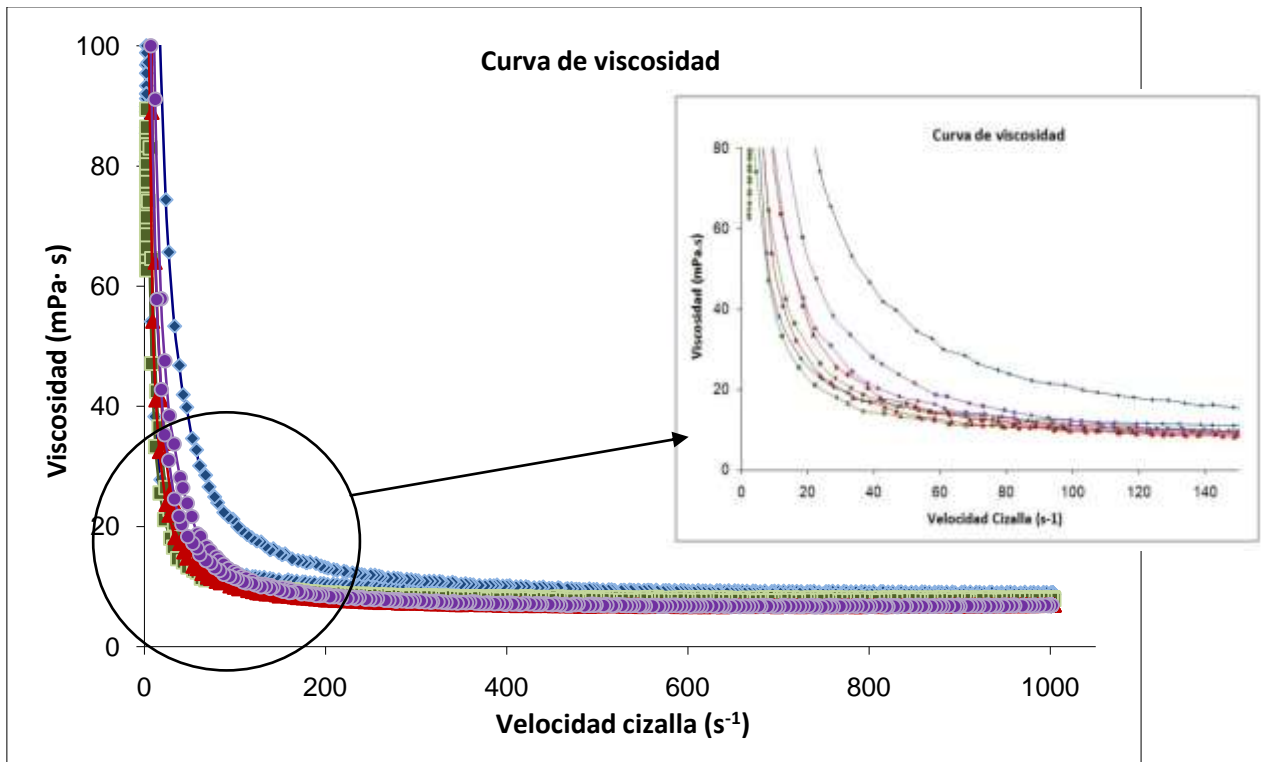


Fig 15. Curva de viscosidad de la suspensión comercial de titanio con diferentes adiciones de PAA. ◆ 0%, ■ 2.5%, ▲ 3.75%, ● 5%.

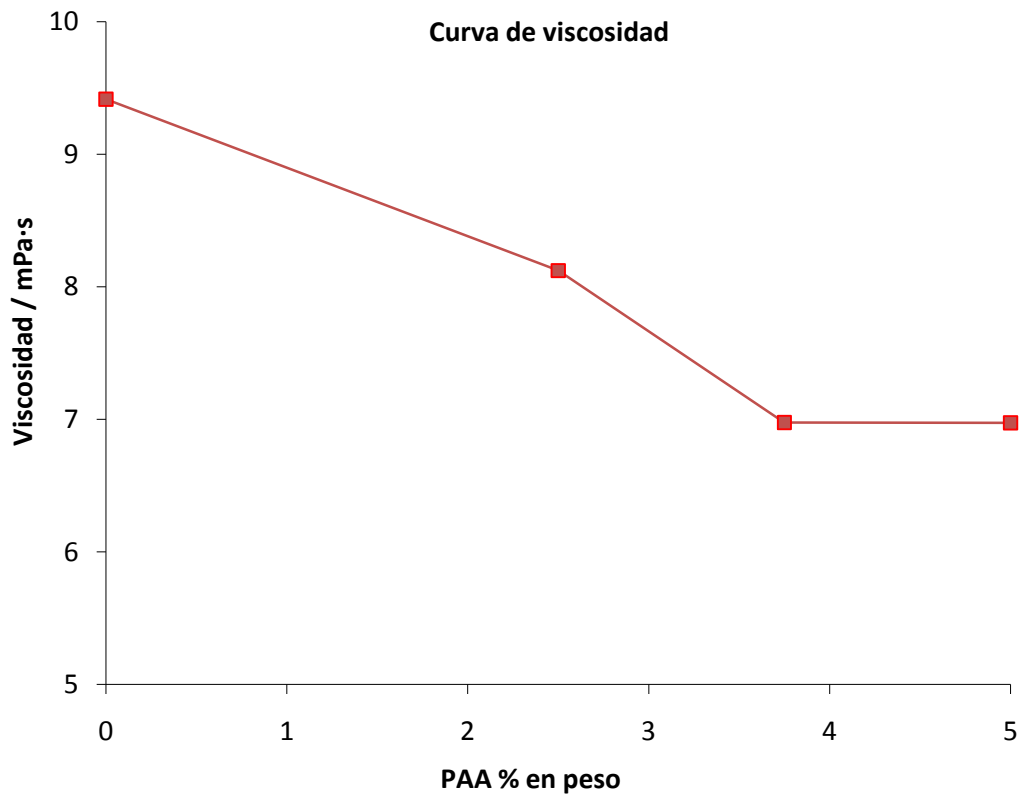


Fig 16. Variación de la viscosidad en función de la concentración de dispersante a $\dot{\gamma} = 500 \text{ s}^{-1}$.

Con objeto de fijar las condiciones óptimas de trabajo, es necesario efectuar un estudio de la variación del potencial zeta en función del pH, para fijar el intervalo de pH de trabajo (alejado del punto isoelectrico y con el mayor valor absoluto posible de potencial zeta). La curva de variación del potencial zeta en función del pH, con y sin dispersante, se presenta en la **figura 17**.

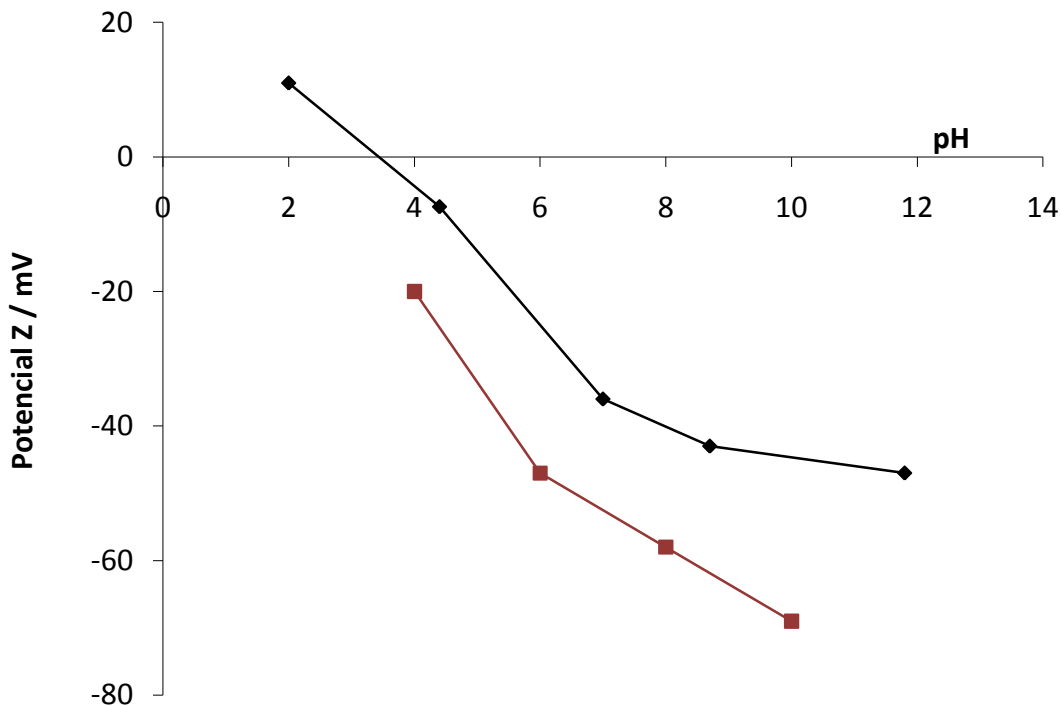


Fig 17. Curva de variación del potencial z en función del pH para la suspensión comercial de titania ◆ sin PAA y ■ 3.75% de PAA.

El punto isoeléctrico de la suspensión es inferior a 4 y al adicionar el dispersante se desplaza a valores todavía más ácidos, lo que demuestra que dicho dispersante se adsorbe sobre la superficie de las partículas en suspensión, eso es debido a que cuando el pH de la disolución es inferior al potencial Z absoluto (pZ) la carga que existiría sobre las partículas sería de signo positivo, nuestro dispersante con fórmula química ($-[CH_2 - CH - COO^-]_n - NH_4^+$), no podría unirse a su superficie, por ello cuando la disolución valores de pH superiores al pZ la superficie de la partícula adquiere carga negativa y entonces se produciría la unión con el dispersante. Además, el valor absoluto del potencial zeta se incrementa, corroborando la mayor estabilidad de la suspensión con 3.75% de PAA. Los resultados obtenidos nos permiten trabajar en un amplio intervalo de pH. Puesto que la suspensión de alúmina con 0.8% de PAA da lugar a un pH de 9, este será el valor de pH de trabajo que se fijó.

En estas condiciones se mezclaron y homogeneizaron mediante molienda las suspensiones de alúmina y de titania, estudiando su reología mediante las curvas de flujo recogidas en la **figura 18**, en la que se representan también, a título comparativo, las correspondientes a las suspensiones de alúmina y de titania. Como cabría esperar, la suspensión mezcla presenta una viscosidad menor que la de la alúmina, ya que al adicionar la suspensión de titania, el contenido total de sólidos se ha reducido al 72% en peso. También hay que destacar que esta suspensión mezcla presenta un comportamiento reológico similar sin efectuar molienda, o tras 1h de molienda en molino de bolas, si bien la molienda incrementa ligeramente el ciclo de histéresis observado.

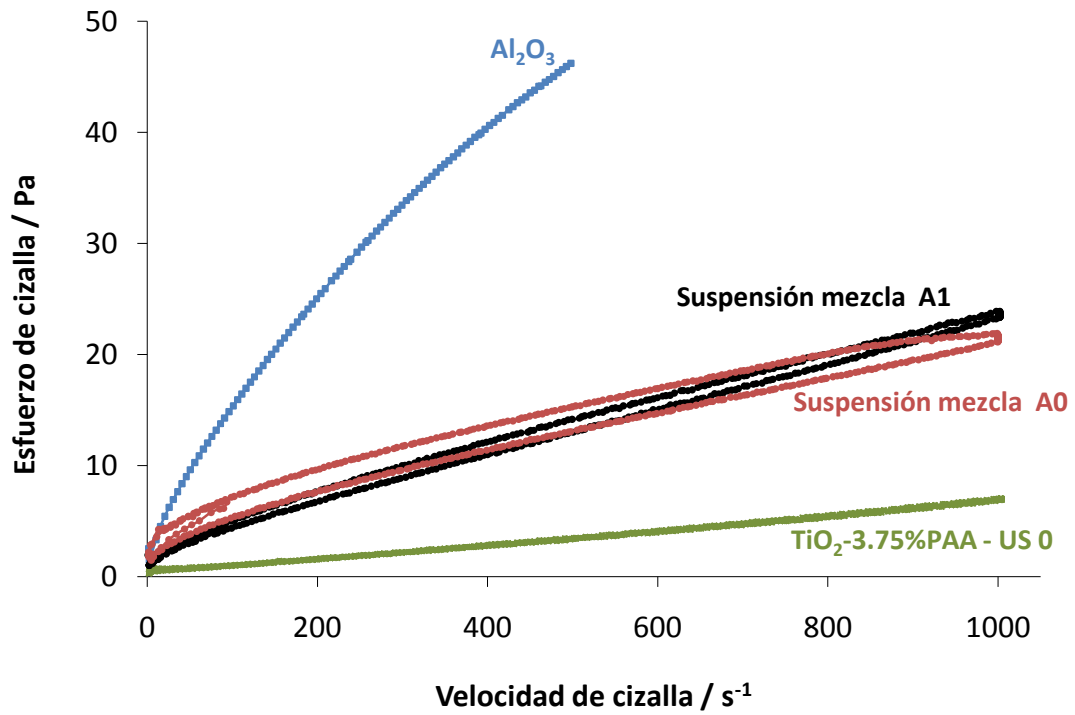


Fig 18. Curvas de flujo de la suspensión mezcla a diferentes tiempos de molienda (A0 sin molienda y A1 1h molino de bolas)

2. Caracterización del material en verde

Considerando el similar comportamiento reológico de la suspensión después de 1h de molienda y sin ella, se procedió al colado de ambas, con objeto de analizar la influencia de la molienda en la microestructura del material en verde. En la **figura 19** se presentan las microfotografías de ambos materiales observadas mediante MEB. Como puede observarse, la pieza obtenida a partir de la suspensión sin molienda presenta muchos defectos, lo que coincide con lo encontrado por otros autores¹, e implica que la molienda conduce a una mayor homogeneización de la suspensión y eliminación de grandes defectos, por lo que se aplicó 1h de molienda para la obtención de los materiales.

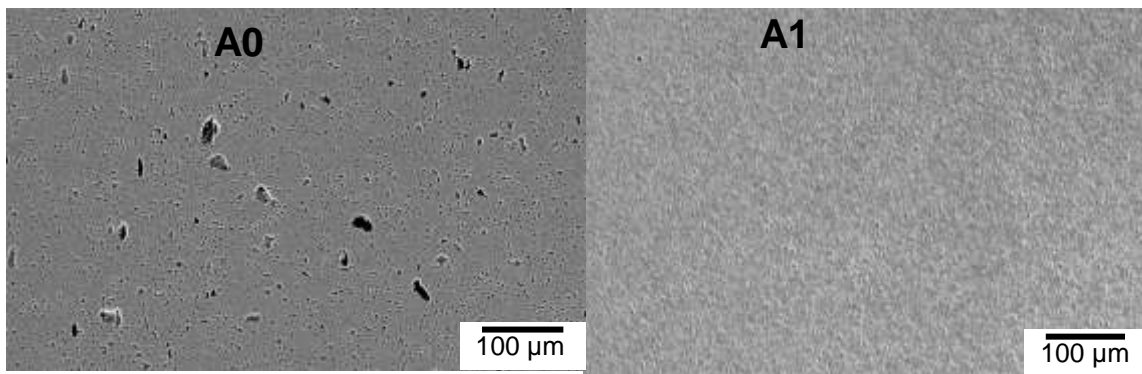


Fig 19. Microfotografías de MEB de las piezas sinterizadas a 1400°C/1h obtenidas por colaje de las suspensiones A1 con y A0 sin molienda.

El conformado de los materiales, tal y como se ha explicado en la parte experimental, se realizó por congelación-liofilización de la suspensión, posterior tamizado del producto obtenido y prensado isostático del polvo. La densidad de las piezas así obtenidas es de $2.24 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ ($57 \pm 1 \%$ de la densidad teórica).

El estudio de la curva de sinterización obtenida mediante el ensayo dilatométrico, **figura 20**, muestra que la contracción comienza a partir de 900 °C, si bien la pendiente de la curva aumenta a partir de 1100 °C, con un máximo de temperatura sobre 1300 °C (curva derivada), temperatura a la que se debe iniciar la formación del titanato de aluminio¹. Por último la sinterización se ralentiza a partir de 1400 °C. Teniendo en cuenta estas consideraciones se diseñaron 5 ciclos de sinterización recogidos en la parte experimental, estudiando así las dos temperaturas relevantes (1300 °C y 1400 °C) y diferentes tiempos, así como, distintos tratamientos intermedios.

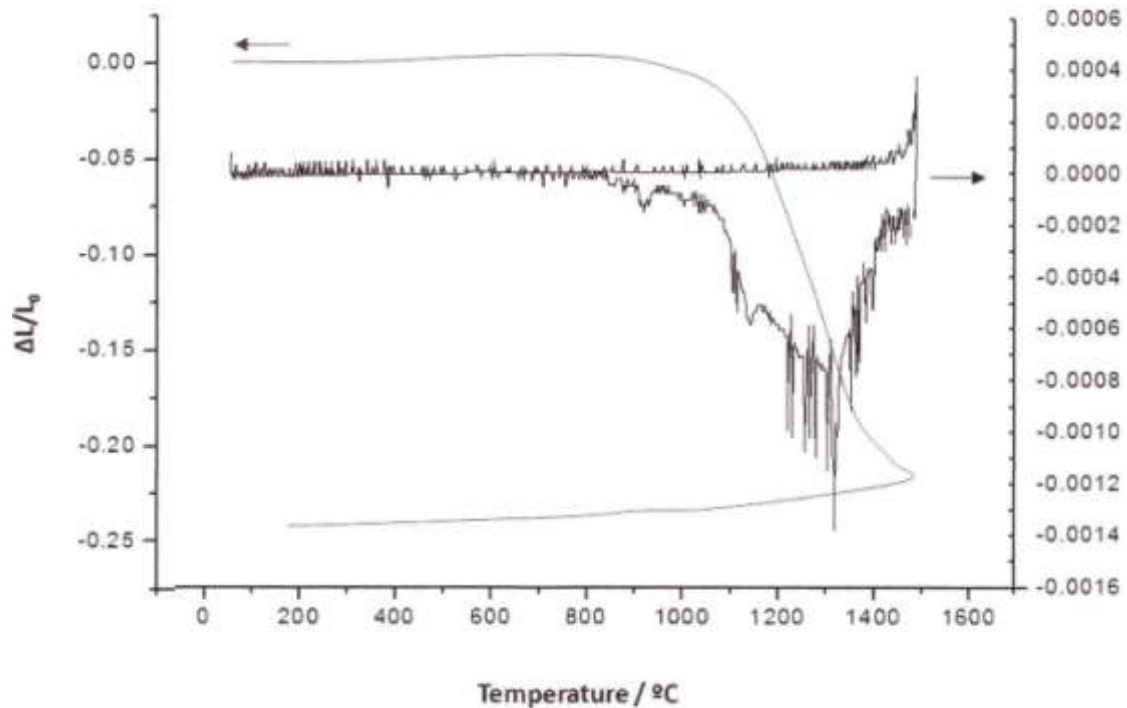


Fig 20. Curva de sinterización mediante ensayo dilatométrico.

3. Caracterización del material sinterizado

A continuación se va a proceder la caracterización de las probetas ya sinterizadas. En función de las densidades obtenidas de cada una de las piezas, **tabla 3**, y su aspecto macroscópico, que permitió comprobar unas piezas blanquecinas con cierta coloración amarillenta la cual variaba en intensidad de unas a otras, signo inequívoco de titanía sin reaccionar (fue lo que hizo sospechar que no se había conseguido la formación de titanato). Éstas fueron las claves para discernir qué única pieza de cada ciclo de sinterización (en azul en la tabla), se iba a caracterizar mecánicamente. En la **figura 21** se presentan las correspondientes microestructuras estudiadas mediante MEB. Como puede observarse, a mayores tiempos y/o temperaturas de sinterización, se obtienen densidades superiores y se observa menor porosidad en las micrografías de superficies pulidas (**figura 21**).

Tabla 3. Relación ciclos de sinterización y densidades obtenidas para cada muestra

Tipo de tratamiento	Nº muestra	$\rho_{teórica}$ (g/cm ³)	$\rho_{obtenida}$ (g/cm ³)	$\rho_{relativa}$ (%)
Ciclo I (1300 °C - 1h)	1	3.9755	3.8036	95.7
	2	3.9756	3.8298	96.3
	3	3.9757	3.8317	96.4
Ciclo II (1400 °C - 1h)	1	3.9758	3.8722	97.4
	2	3.9759	3.8475	96.8
	3	3.9760	3.8712	97.3
Ciclo III (1150 °C 1h - 1400 °C 1h)	1	3.9761	3.8544	97
	2	3.9762	3.8481	96.8
	3	3.9763	3.8817	97.7
Ciclo IV (1300 °C 10h)	1	3.9764	3.8409	96.6
	2	3.9765	3.8634	97.2
	3	3.9766	3.8719	97.4
Ciclo V (1400 °C 0h - 1300 °C 10h)	1	3.9767	3.8772	97.6
	2	3.9768	3.8869	97.8
	3	3.9769	3.8850	97.7

En todos los casos, se observa la segunda fase relativamente bien dispersa y de tamaño submicrónico, tal y como se pretendía, aunque en los tratamientos a menor temperatura (ciclos I y IV) se generan mayor tamaño de defectos (**figura 21 a y d**), que desaparecen si previamente se ha efectuado un tratamiento a temperatura superior (ciclo V y **figura 21 d**).

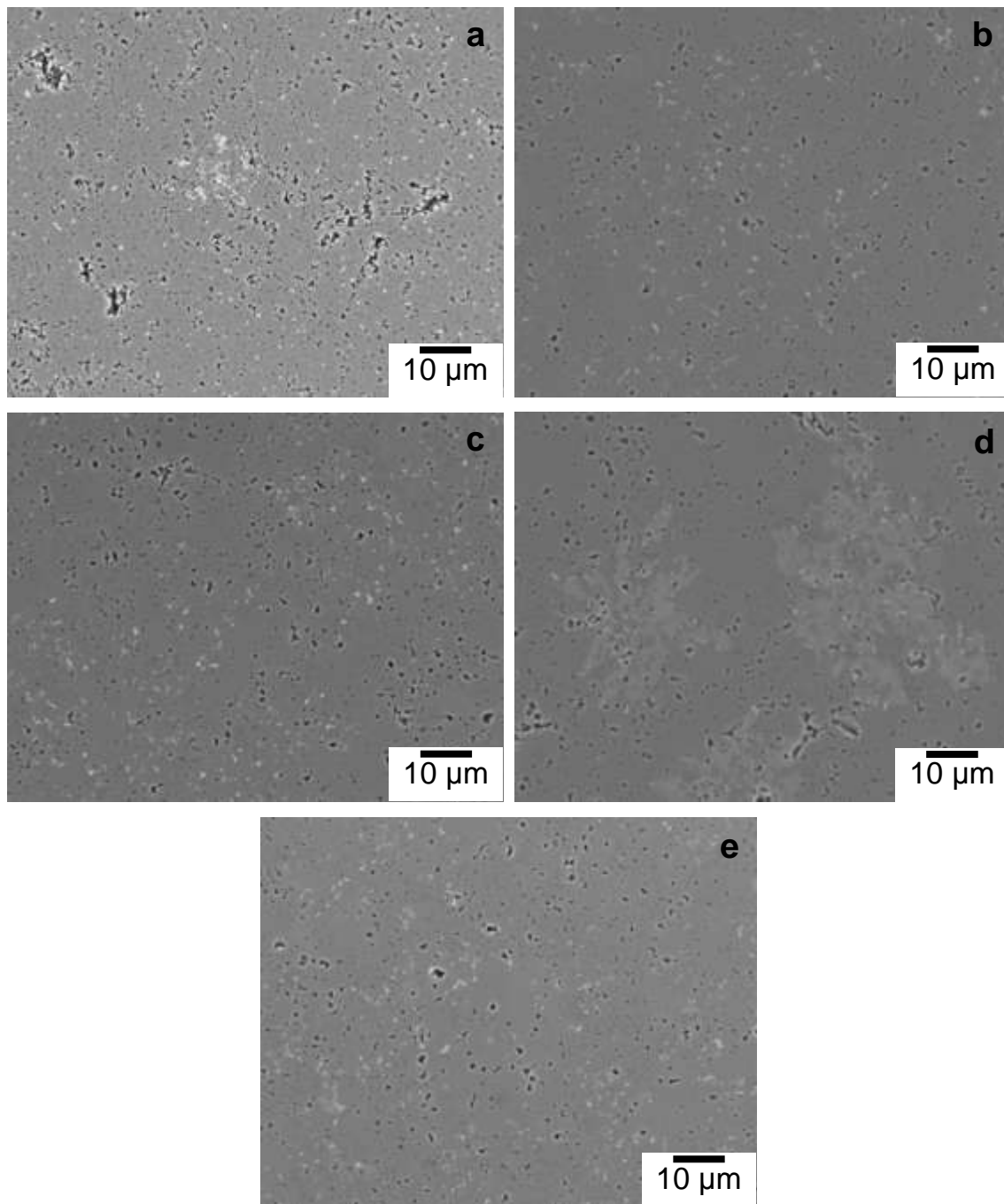


Fig 21 .Microestructuras de las 5 probetas observadas con MEB.

La observación de la superficie de fractura a mayores aumentos, **figura 22**, confirma que, en general, no existe un crecimiento exagerado de grano ni siquiera de la fase mayoritaria y que se encuentran partículas nanométricas. En la **figura 23**, se puede observar que algunos granos de alúmina han experimentado un gran crecimiento. Éste se debe a que la titania acelera los mecanismos de transporte de masa en los materiales de alúmina. También se aprecian granos de la segunda fase intergranulares de geometría más o menos esférica, de aspecto brillante.

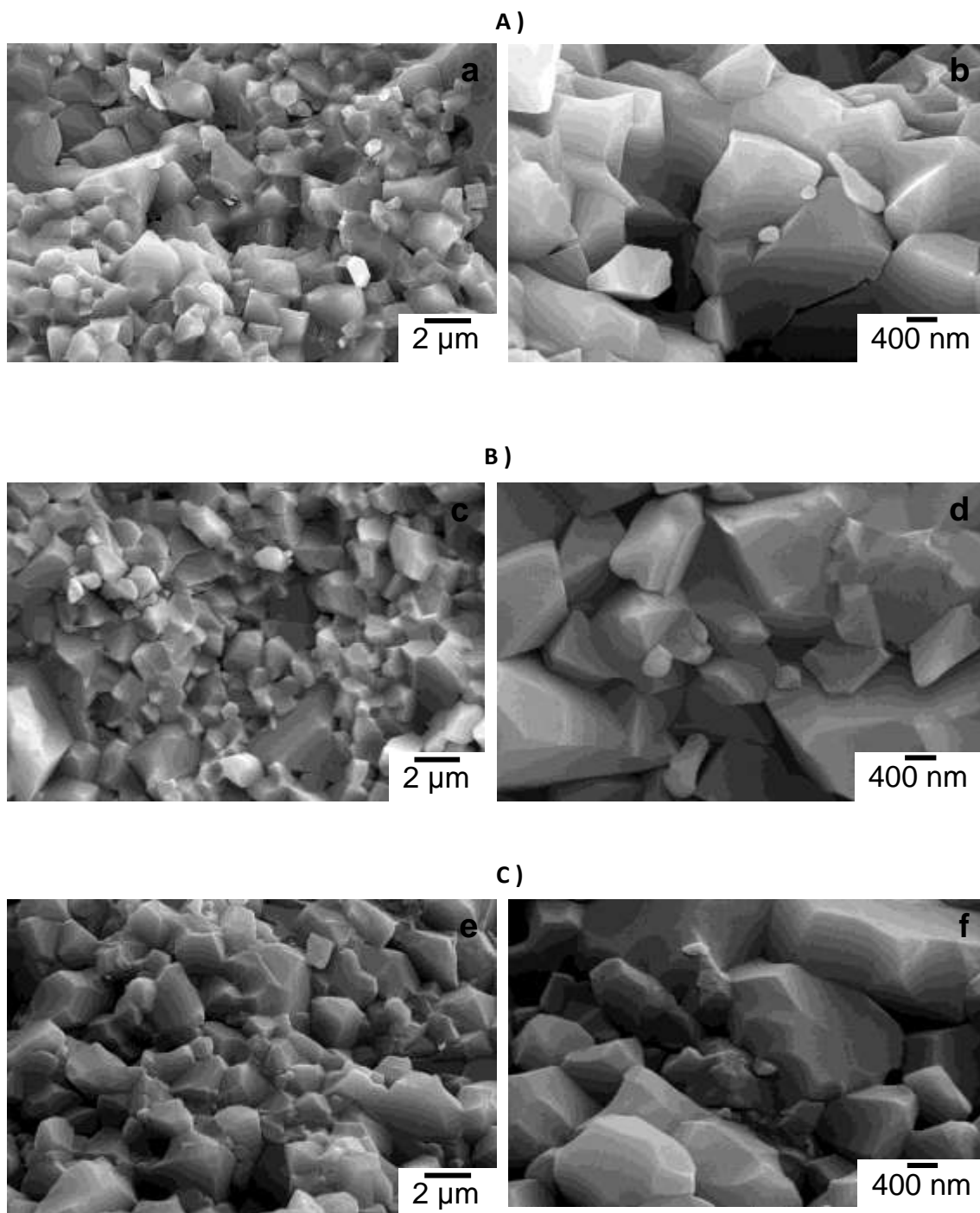


Fig 22. MEB de la superficie de fractura de diferentes muestras sinterizadas.

A) Ciclo II (1400 1h) ; B) Ciclo III (1150 °C 1h - 1400 °C 1h); C) Ciclo V (1400 °C 0h -1300 °C 10h)

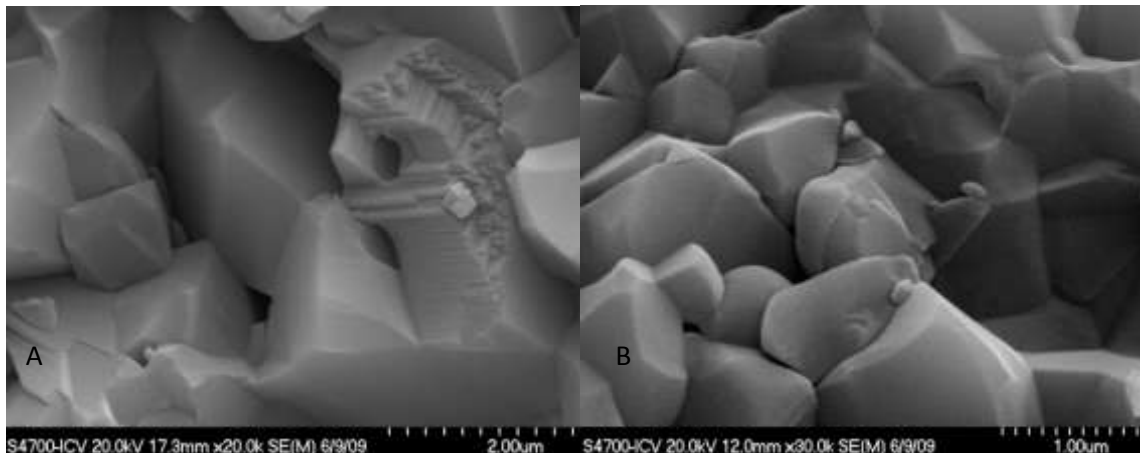


Fig 23. MEB de la superficie de fractura de la muestra sinterizada. A) Ciclo III (1150 °C 1h - 1400 °C (1h)) y B) Ciclo V (1400 °C 0h -1300 °C (10h)).

El color claro y el aspecto de las nanopartículas observadas podría asociarse a que éstas fueran de titanato de aluminio. Sin embargo, el estudio de difracción de rayos X de las muestras **figura 24**, puso de manifiesto que la fase minoritaria es mayoritariamente o exclusivamente (ciclo I) titania-rutilo, lo que implicaría que, o bien la titania no ha reaccionado durante el ciclo térmico o se ha producido una descomposición del titanato de aluminio formado, durante el enfriamiento. Si bien esta segunda posibilidad ha sido anteriormente mencionada por Segadaes y col.⁴, no hay ningún trabajo en la bibliografía que muestre una evidencia experimental.

Para dilucidar entre las dos posibilidades expresadas anteriormente, se enviaron las muestras a la Universidad de Málaga (U.M.A) ya que el CSIC-ICV carece de tales medios para someter a tres de las muestras a unos ensayos de sinterización utilizando alguno de los mismos ciclos, pero tratando los materiales con un enfriamiento brusco, en un horno de ascensor, lo que permite conocer la o las fases formadas a la temperatura de tratamiento.

La difracción de rayos X de las muestras así obtenidas, **figura 25**, puso de manifiesto que salvo para el tratamiento de 1300 °C (1h), en los demás casos toda la titania ha reaccionado para formar el titanato de aluminio, no detectándose titania en las muestras. Entonces se llegó a la conclusión, como ya apuntaba la dilatometría, de que este tratamiento de temperatura y tiempo es insuficiente para que se produzca esta reacción completamente, y solamente se obtiene alúmina y titania.

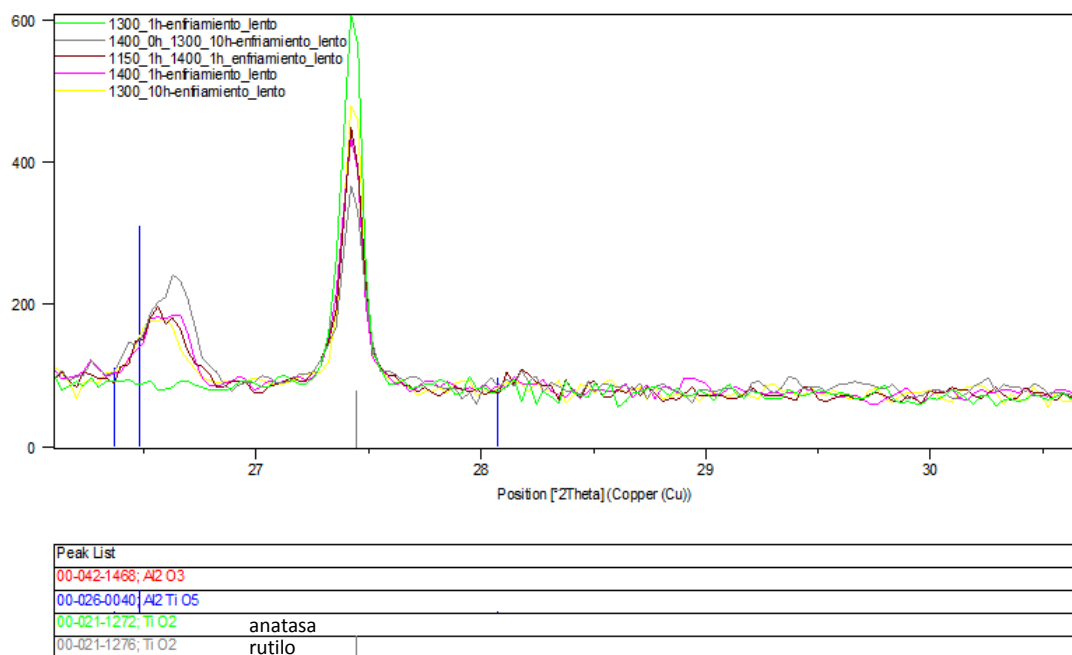


Fig 24. Difractograma de rayos X de las muestras tratadas a los diferentes ciclos de sinterización.

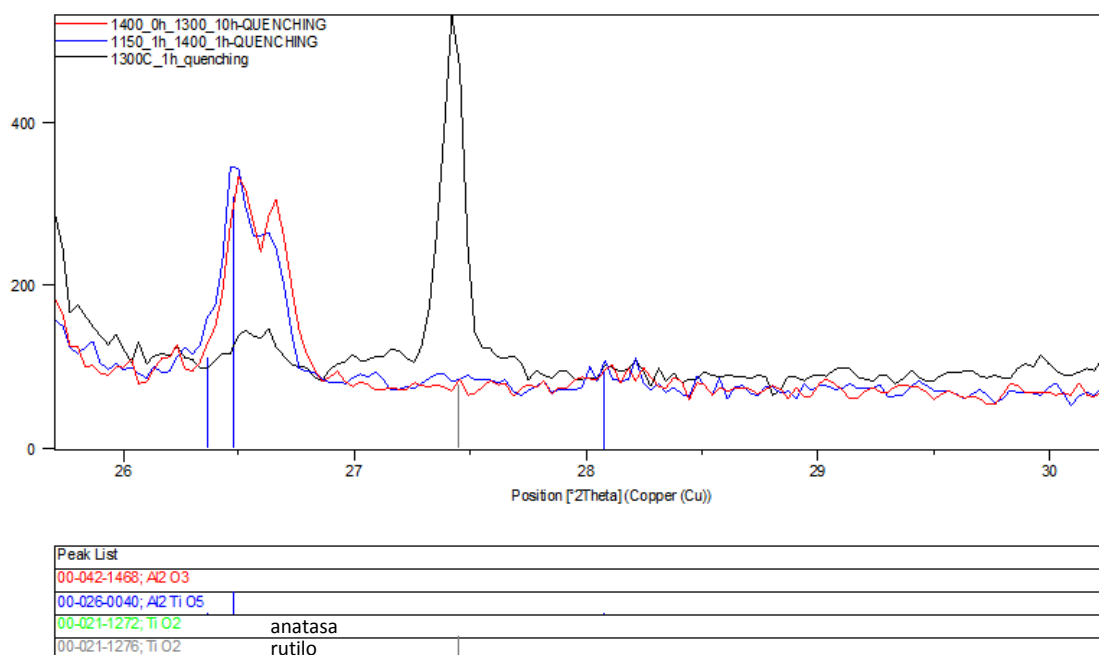


Fig 25. Difractograma de rayos X de las muestras tratadas a las temperaturas indicadas enfriadas bruscamente ("quenching").

El hecho de que el titanato formado a alta temperatura se descomponga durante el enfriamiento, lo que no se había verificado cuando se partía de titania de mayor tamaño de grano¹, indica la importancia del tamaño de la fase de titanato de aluminio formada en la estabilidad de la misma. La observación mediante MEB de la fractura de las muestras enfriadas bruscamente, **figura 26**, muestra que la microestructura es muy similar a la observada para las enfriadas lentamente **figura 22**.

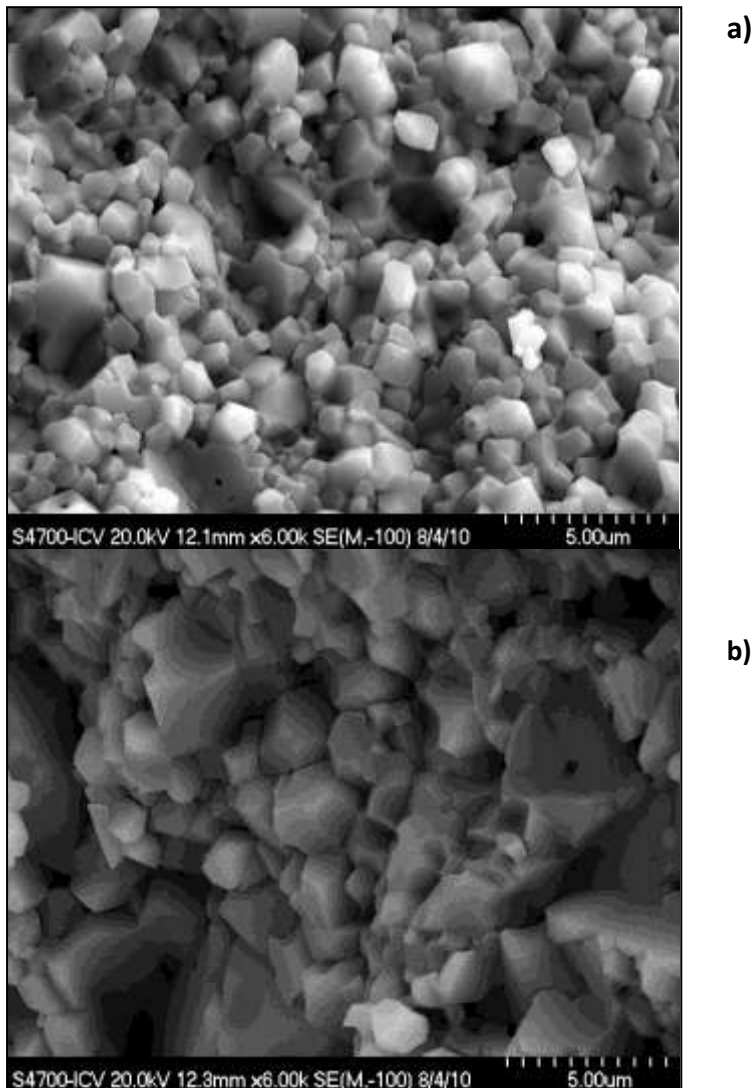


Fig 26. MEB de la superficie de fractura de las muestras enfriadas bruscamente tras el tratamiento a) 1300 (1h), b) 1150 °C (1h) - 1400 °C (1h).

4. Caracterización mecánica

A pesar de no haber obtenido el material alúmina - titanato de aluminio proyectado, se procedió a la caracterización mecánica de los materiales obtenidos, con objeto de analizar la influencia de la segunda fase nanométrica en la matriz de alúmina. En este apartado se estudiarán dos características típicas de este tipo de materiales como son **la dureza y el módulo de Young (módulo de elasticidad)**.

4.1 Dureza

Los valores determinados se recogen en la **Tabla 4**. Como se muestra en dicha tabla no se aprecian variaciones muy significativas en los valores de dureza Vickers obtenidos para cada ciclo, debido a que no se ha obtenido titanato de aluminio, por lo que la composición de los distintos materiales es similar. Los valores obtenidos son incluso inferiores a los típicos del material de alúmina denso³.

En la **figura 27**, se presentan algunas de las huellas típicas obtenidas, en ellas se observa la propagación de grietas a partir de los vértices de huella. También hay que resaltar que en la mayoría de los casos se produce algún desconchado **figura 27 a y c**, lo que en el caso del **Ciclo IV** ha sido tan general que no ha sido posible determinar los parámetros de la huella y, por tanto, calcular el valor de la dureza.

El estudio a mayores aumentos de la zona desconchada **Figura 27 a**, pone de manifiesto la existencia de heterogeneidades como el crecimiento exagerado de algún grano de alúmina. Así mismo, es posible observar que en algunos casos se produce aglomeración de la fase de titania, **figura 27 c**, coincidiendo con los tratamientos largos (1300 °C 10h). En general, los materiales presentan mucha porosidad lo que concuerda con los valores de densidad determinados y explica los valores de dureza calculados.

Tabla 4. Durezas Vickers relativas a cada uno de los ciclos de sinterización.

	Muestra	2a_v (μm)	2a_h (μm)	2a_{media} (μm)	H (GPa)	H_{media} (GPa)
Ciclo I	M 3 - indentación 1	127	130	129	11.1	
	M 3 - indentación 4	124	127	125	11.7	11,6 ± 0.5
	M 3 - indentación 5	124	124	124	12	
Ciclo II	M 1 - indentación 1	129	130	130	10.9	
	M 1 - indentación 2	129	120	125	11.9	11.8 ± 0.9
	M 1 - indentación 4	120	121	121	12.6	
Ciclo III	M 3 - indentación 3	126	122	124	11.9	
	M 3 - indentación 5	141	135	138	9.7	11.2 ± 1.3
	M 3 - indentación 10	122	126	124	12	
Ciclo IV	M 2 - indentación 2	No medible*				
	M 2 - indentación 4					
	M 2 - indentación 5					
Ciclo V	M 2 - indentación 1	119	121,5	120	12.8	
	M 2 - indentación 2	104	127,7	116	13.8	12.8 ± 1.1
	M 2 - indentación 3	123	128,9	126	11.7	

* No fue medible por que el material se desconchaba bruscamente cuando cesaba la presión ejercida por el indentador.

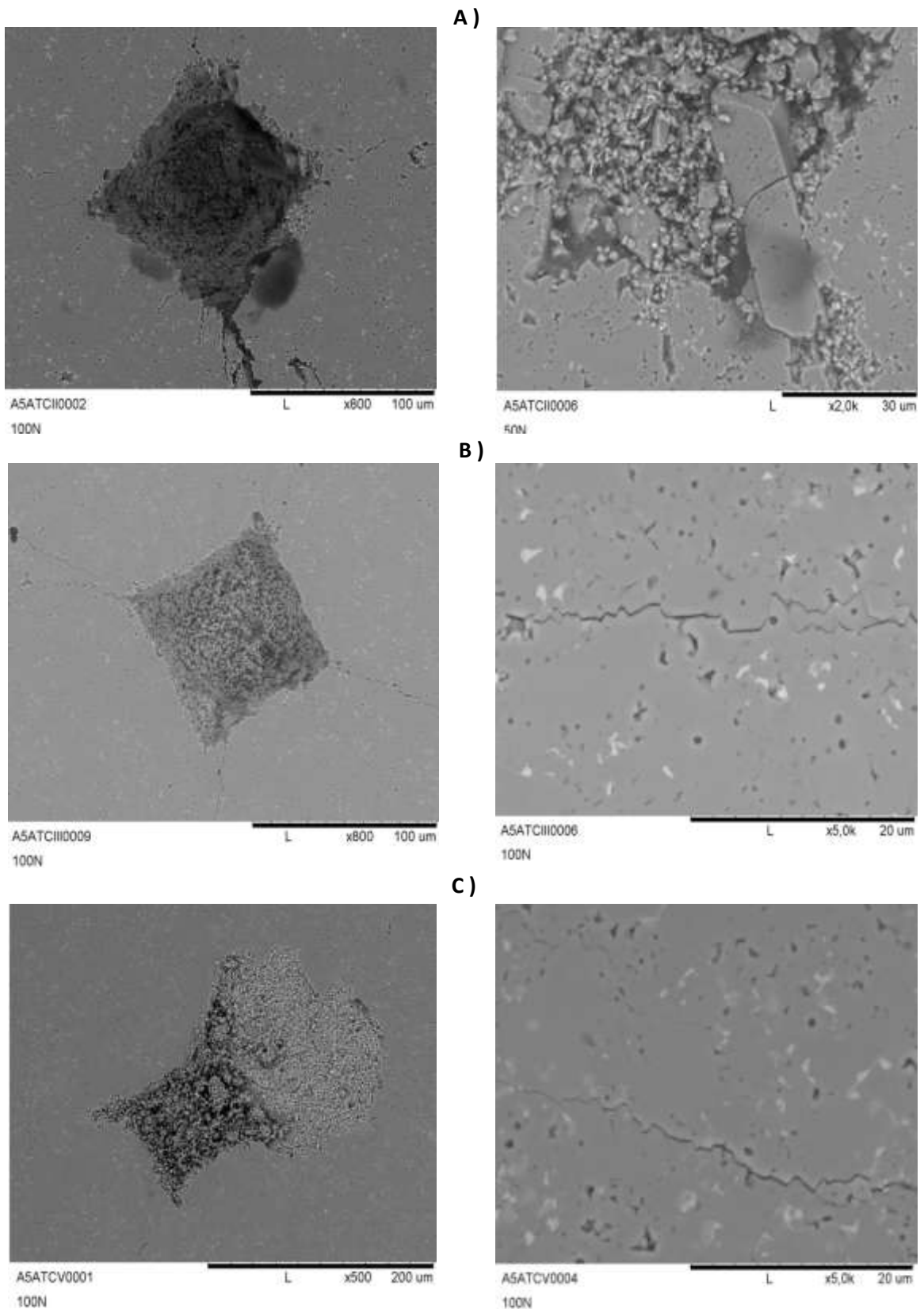


Fig 27. MEB de las indentaciones (izquierda) y detalle de algunas zonas a mayores aumentos (derecha). A) Ciclo II (1400 1h) ; B) Ciclo III (1150 °C 1h - 1400 °C 1h); C) Ciclo V (1400 °C 0h - 1300 °C 10h).

4.2 Módulo de elasticidad

La determinación se llevo a cabo a partir de las curvas carga-penetración, **figura 28**, tal y como se explicó en la parte experimental. Se mostrará paso a paso para **Indentación I del ciclo I 1300 1h (Fuerza de carga aplicada 100N)**, el resto se recoge en la **Tabla 5**.

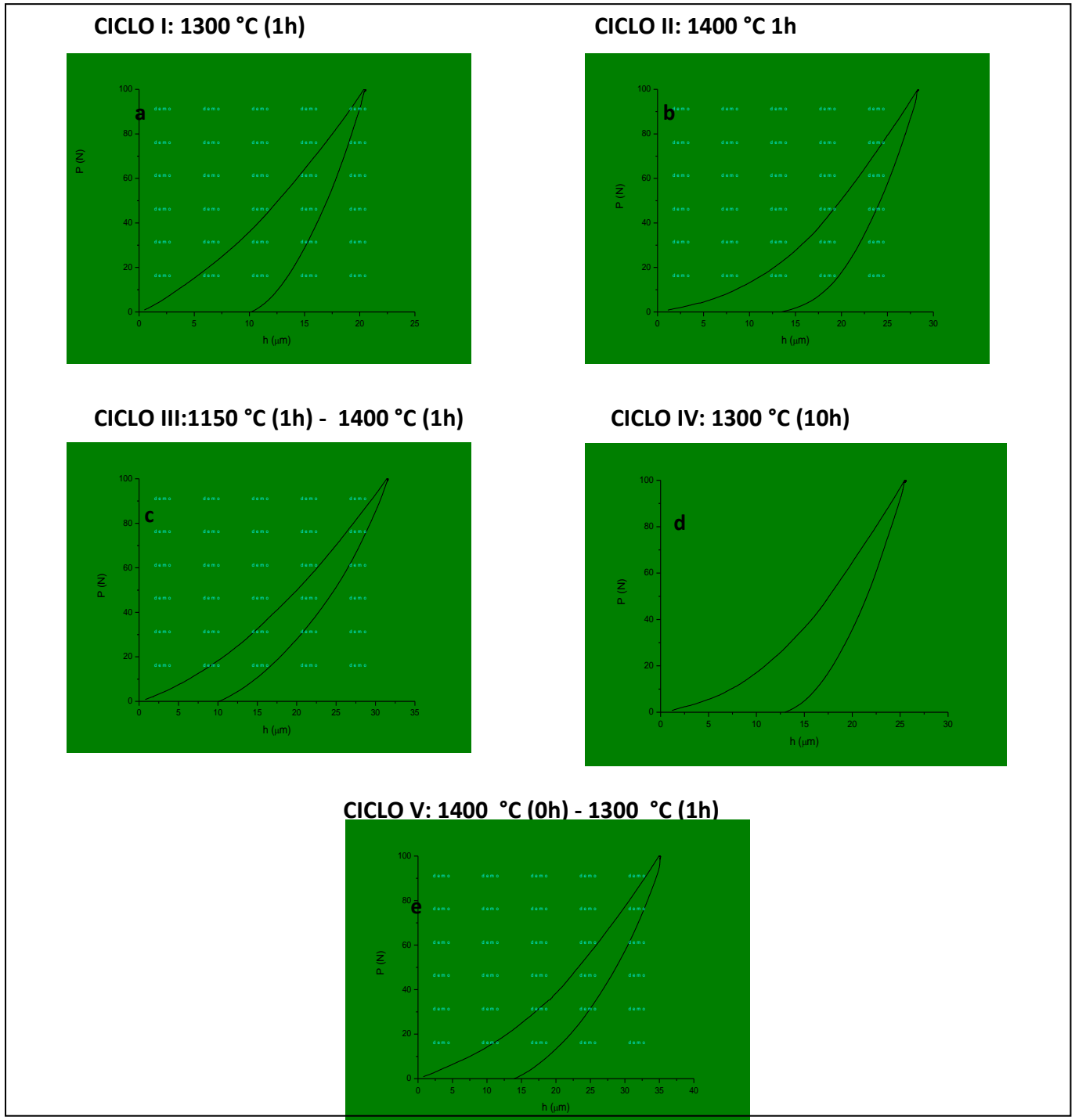


Fig 28. Curvas carga-penetración obtenidas aplicando una punta Vickers con $F=100$. (a) M 3/ Ciclo I - Id 5, (b) M 1 / Ciclo II - Id 2, (c) M 3/ Ciclo III - Id 8, (d) M 2/ Ciclo IV - Id 2, (e) M 2/ Ciclo V - Id 1.

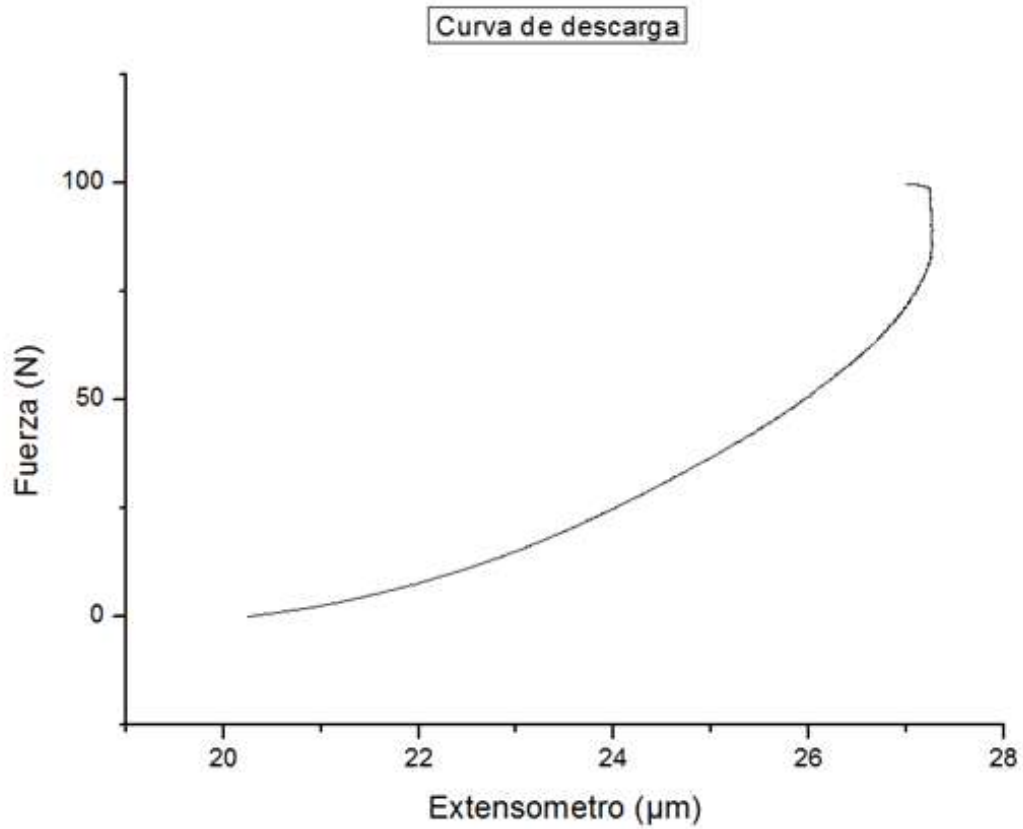


Fig 29. Curva de descarga de la figura 28 a.

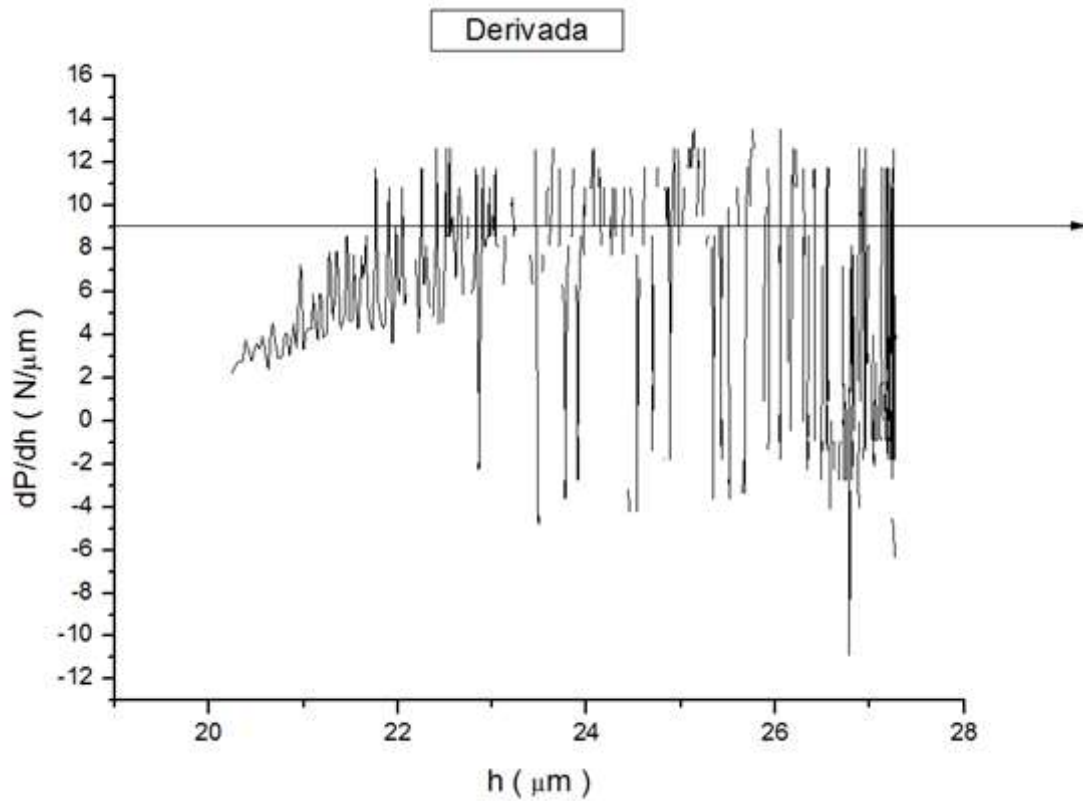


Fig 30. Valor de la derivada de la curva de descarga figura 28 vs penetración del extensómetro.

Una vez obtenida la derivada se calcula el módulo **reducido Er** que es el que posteriormente nos permitirá calcular el **módulo de elasticidad**.

Calculo de Er.

Aplicamos la siguiente expresión matemática:

$$S = \frac{dP}{dh} = 2 \cdot \pi^{-0.5} \cdot E_r \cdot A^{0.5}$$

S es el área proyectada: $A = \left(\frac{D \cdot d}{2} \right)$; D = diagonal mayor, d = diagonal menor

$$A = \frac{127.4 \cdot 130.8}{2} = 8332 \mu m^2$$

$$S = 9 \text{ N}/\mu m$$

$$9 = \frac{dP}{dh} = 2 \cdot \pi^{-0.5} \cdot E_r \cdot 8332^{0.5} \implies E_r = 0.087 \text{ N}/\mu m^2$$

A continuación se aplica la siguiente expresión matemática:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}$$

E_i = punta del diamante, ya normalizada = 1000 GPa.

ν_i = Coeficiente de poisson del diamante = 0.07

ν = Coeficiente de poisson de la alúmina = 0.223

E = módulo de Young de mi material (módulo de elasticidad).

$$\frac{1}{87 \text{ GPa}} = \frac{1 - 0.223^2}{E} + \frac{1 - 0.07^2}{1000 \text{ GPa}} \implies E = 91 \text{ GPa}$$

Tabla 5. Módulos de elasticidad (E) para cada una de las probetas estudiadas.

	Muestra	Área (μm^2)	$S_{\text{según derivada}}$ ($\text{N}/\mu\text{m}$)	E_r ($\text{N}/\mu\text{m}^2$)	E_r (Gpa)	E (GPa)	E (GPa)
Ciclo I	M 3 - indentación 1	8332	8	0.087	87	91	101 ± 9
	M 3 - indentación 4	7911	10	0.100	100	105	
	M 3 - indentación 5	7731	10	0.101	101	107	
Ciclo II	M 1 - indentación 1	8476	10	0.096	96	101	104 ± 3
	M 1 - indentación 2	7798	10	0.100	100	106	
	M 1 - indentación 4	7351	9.5	0.098	98	104	
Ciclo III	M 3 - indentación 3	7792	8	0.080	80	83	90 ± 15
	M 3 - indentación 5	9538	8.5	0.077	77	80	
	M 3 - indentación 10	7735	10	0.101	101	107	
Ciclo IV	M 2 - indentación 2						No medible
	M 2 - indentación 4						
	M 2 - indentación 5						
Ciclo V	M 2 - indentación 1	7260	10	0.104	104	110	91 ± 14
	M 2 - indentación 2	6653	8	0.087	87	91	
	M 2 - indentación 3	7934	8	0.080	80	82	

Como se puede comprobar en la **Tabla 5**, los módulos de elasticidad determinados presentan valores muy bajos en todos los casos menos en el del material preparado siguiendo el ciclo II, con una alta dispersión. Este hecho se debe a que los valores de E en estos materiales están afectados por el agrietamiento que se produce en la huella de indentación (**Figura 26**), por lo que sólo pueden considerarse como aparentes. En este caso, lo que evalúan los valores de E determinados es la capacidad de los materiales de soportar deformaciones localizadas antes de fracturar. La baja capacidad que presentan los materiales desarrollados en este trabajo puede atribuirse a la presencia de granos de alúmina de gran tamaño. Las tensiones residuales presentes en los materiales, debidas a las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica de la alúmina y el rutilo y, fundamentalmente, a la anisotropía en el coeficiente de expansión térmica de la alúmina, pueden dar lugar al agrietamiento del material bajo cargas localizadas. Este efecto es tanto mayor cuanto mayor es el tamaño de los granos, en particular, de los granos de alúmina³.

El propósito del proyecto que era conseguir materiales cerámicos de alúmina - titanato de aluminio como mecanismo de refuerzo, para mejorar sus propiedades mecánicas, no ha sido logrado, puesto que como ha sido demostrado posteriormente sólo los tratamientos por quenching han conseguido formar el titanato de aluminio y por lo tanto construir el mecanismo de refuerzo, que en teoría mejoraría el comportamiento mecánico del material.

La **tabla 6**, recoge a modo de resumen las muestras procesadas y tratamientos que les fueron aplicados, así como el porcentaje de dispersante utilizado y los valores de densidad dureza y módulo de elasticidad obtenidos. El guión muestra que en el material en cuestión no se pudieron hacer medidas debido al gran desconchado que presentaba el mismo.

Tabla 6. Procesos y propiedades obtenidas en cada una de las muestras.

Tipo de tratamiento	PAA % peso	$\rho_{relativa}$ (%)	Dureza (Gpa)	Módulo elasticidad (Gpa)
Ciclo I (1300 °C - 1h)	3,75	96.4	11.6 ± 0.5	101 ± 9
Ciclo II (1400 °C - 1h)	3,75	97.4	11.8 ± 0.9	104 ± 3
Ciclo III (1150 °C 1h - 1400 °C 1h)	3,75	97.7	11.2 ± 1.3	90 ± 15
Ciclo IV (1300 °C 10h)	3,75	97.2	-	-
Ciclo V (1400 °C 0h - 1300 °C 10h)	3,75	97.8	12.8 ± 1.1	94 ± 14

V. Conclusiones

Partiendo de alúmina submicrónica y titania nanométrica, en forma de suspensión y, utilizando como dispersante un polielectrolito, es posible preparar suspensiones con alto contenido en sólidos, 72% en peso, estables, bien dispersas y de baja viscosidad.

El estudio y optimización de las variables involucradas en el procesamiento coloidal, ha permitido la obtención de piezas en verde de matriz de alúmina y titania nanométrica (2.04% en peso), bien dispersa, sin defectos y con densidad relativa del 57% de la teórica.

Durante el tratamiento térmico a 1300 °C largo tiempo (10h) ó 1400 °C (1h) se forma titanato de aluminio por reacción en estado sólido entre la matriz de alúmina y las partículas de titania, siendo esta fase de tamaño submicrónico. El tratamiento de 1300 °C (1h) no fue suficiente para que se llevara a cabo dicha reacción.

Se ha comprobado que determinados tratamientos térmicos seguidos de un enfriamiento rápido (quenching) conducen a la formación de titanato de aluminio de tamaño nanométrico, lo que se ha comprobado mediante el estudio de la composición y microestructura. Sin embargo el enfriamiento a las velocidades que requieren los materiales cerámicos fabricados por sinterización convencional, conducen a la descomposición del titanato de aluminio formado a alta temperatura, en alúmina y titania debido al pequeño tamaño de grano de partida de la titania y, por tanto, de la fase formada. Este hecho, que no ha sido observado experimentalmente con anterioridad, es de gran importancia para el desarrollo futuro de materiales compuestos de alúmina-titanato de aluminio.

Debido a la presencia de granos de alúmina de gran tamaño y a la no formación del mecanismo de refuerzo de titanato de aluminio, los materiales obtenidos presentan una baja resistencia a la deformación bajo cargas localizadas así como su baja dureza.

VI. Bibliografía

- ¹ Juan Salvador Bueno Rodríguez, " Desarrollo de materiales laminados de alúmina-titanato de aluminio con aplicaciones estructurales ", Instituto de cerámica y vidrio. Consejo Superior de Investigaciones Científicas - CSIC, Madrid 2005.
- ² R. Uribe y C. Baudín, "Influence of a Dispersion of Aluminium Titanate Particles of Controlled Size on the Thermal Shock Resistance of Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 [5] 846-50 (2003).
- ³ R. Uribe, "Desarrollo de materiales estructurales de alúmina-titanato de aluminio con alta resistencia al choque térmico", Tesis doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid (2001).
- ⁴ A. M. Segadaes, M. R. Morelli y R. G. A. Kiminami, "Combustión synthesis of aluminium titanate", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18** 771-781 (1998).
- ⁵ R. Moreno, J. S. Moya y J. Requena, "Electroquímica de suspensiones cerámicas", *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 26 [6] 355-65 (1987).
- ⁶ G. Schramm, "Introducción a la viscosimetría práctica", Haake, Karlsruhe, Alemania (1984).
- ⁷ Rodrigo Moreno Botella, " Reología de suspensiones cerámicas ". 40 - 45, 55 - 66, Ed. CSIC (2005).
- ⁸ M.I. Santacruz, " Conformado de materiales cerámicos por métodos de gelificación a partir de suspensiones acuosas". Tesis Doctoral Universidad Autónoma de Madrid. 2004.
- ⁹ S. Bueno y C. Baudín, "Instrumented Vickers microindentation of alumina-based materials", *J. Mater. Res.*, En prensa.
- ¹⁰ A.J. Sanchez-Herencia, " Procesamiento y propiedades mecánicas de materiales cerámicos laminados". Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. 1995.