

# **UNIVERSIDAD DE OVIEDO**

**Departamento de Ciencia de los Materiales  
e Ingeniería Metalúrgica**

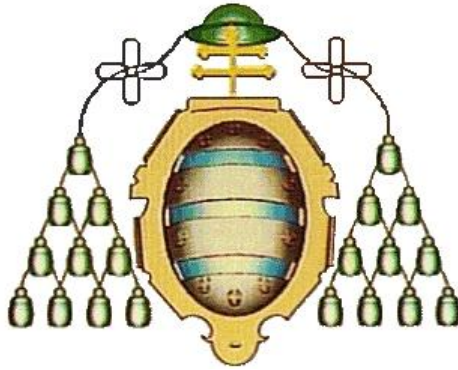
---

## **COMPOSITES MULTIFUNCIONALES DE ALÚMINA SINTERIZADOS POR SPARK PLASMA SINTERING**

**TESIS DOCTORAL**

**Isabel Álvarez Clemares**

**2012**



# **UNIVERSIDAD DE OVIEDO**

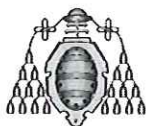
**Departamento de Ciencia de los Materiales  
e Ingeniería Metalúrgica**

---

## **COMPOSITES MULTIFUNCIONALES DE ALÚMINA SINTERIZADOS POR SPARK PLASMA SINTERING**

Tesis presentada por la Ingeniera Química Dña. Isabel Álvarez  
Clemares para optar al grado de Doctor por la Universidad de  
Oviedo.

Abril 2012



## RESUMEN (en Inglés)

### MULTIFUNCTIONAL ALUMINA COMPOSITES BY SPARK PLASMA SINTERING.

In the present work, how to obtain multifunctional materials constituted by an alumina matrix has been studied. By means of the usage of second phases it is possible to provide alumina with additional properties that are different from the well-known ones of this material. In addition to the high hardness and generally good mechanical behaviour, there are functionalities in alumina that can only be achieved by means of the combination of other phases with a strict microstructural control during the sintering stage. This is the case of the optical functionality and the high temperature structural functionality. In this work, we have selected these functionalities as the targets of our research and we have tried to find the procedures that allow combining these functionalities with alumina's inherent properties, leading to multifunctional materials.

Therefore, two well established parts can be differentiated in this work. Firstly, the achievement of transparent materials that maintain the good mechanical properties of alumina has been studied. Secondly, the preparation and characterisation of high temperature creep resistant materials has been reported.

In the present work, a non-conventional sintering technique has been used for densification of these materials: Spark Plasma Sintering (SPS). This technique presents as features the application of pressure and the possibility of applying a wide range of heating rates (from 1°C to 600°C/min). These characteristics make SPS a versatile technique that allows grain growth inhibition (which results optimum for transparent materials), the densification of systems impossible to obtain with full-density by means of other techniques or, finally, achieving the microstructural control that permits designing the most convenient material for any application.

In the case of the materials with optical functionality, it has been proposed to use dopants to form second phases which, due to their size or absorption properties in the studied range of the spectrum, allow reducing the two main causes of transparency losses in alumina: the birefringence and the remaining porosity. Two compounds have been selected as second phases: cerium oxide (IV) and Yttrium Aluminium Garnet (YAG). Ceria has been selected because, due to its reversible oxidation-reduction cycle with atmosphere, it can remain as a second phase on grain boundaries and triple points or be introduced in the crystal lattice of alumina as a solid solution. Therefore, it is possible to control the microstructure of the material by means of the sintering atmosphere. YAG has been selected because of its excellent thermo-mechanical properties. As a result of them, YAG improves the creep resistance and inhibits grain growth in alumina. In both systems, the materials have been prepared by deposition-precipitation of precursors that by means of a thermal treatment allowed obtaining the second phase on the surface of alumina. The influence of the sintering technique, comparing pressureless sintering with SPS, and the influence of parameters as the second phase content and the sintering atmosphere in the case of ceria have been studied. The study of these parameters has led to the achievement of materials with transparency features in different ranges of wavelength (IR and visible) for both systems.

In the case of the composites with high temperature structural functionality, two different systems have been studied: alumina-silicon carbide and alumina-fibres toughened alumina. The first system is well known because of its creep resistance. However, until now, it has been difficult to control the microstructure, both of the matrix and the second phases, and therefore optimize the properties of these materials. The second system represents a promising alternative to non-oxide ceramics commonly used in many aeronautic applications which will solve the problem of degradation under oxidizing atmosphere. With the purpose of obtaining non agglomerated homogeneous materials, colloidal mixtures from commercial powder were prepared. In the alumina-silicon carbide system the influence on the microstructure and creep behaviour of parameters like the type of alumina, the content of second phase and the SPS conditions have been studied. The influence that the microstructural features like the grain size of alumina or the relative position of the second phase have on the final properties of these materials has been reported. In alumina-fibres toughened alumina, the influence of the fibre content and the purity degree of the fibres in the microstructure and creep behaviour has been studied.

After the characterization of the microstructure and the creep behaviour of the final materials, the most convenient material for high temperature applications has been defined for each system. The obtained results permit to correlate the mechanical behaviour with the microstructural features; offering new possibilities in the design of materials with improved thermo-mechanical features.





## **AGRADECIMIENTOS.**

No sería justo presentar esta memoria sin antes agradecer a todas las personas que han colaborado directa o indirectamente a su desarrollo.

Primeramente me gustaría agradecerle a mi director de tesis, el Prof. Ramón Torrecillas San Millán, la oportunidad de realizar esta tesis en su grupo de investigación, así como la orientación y dedicación prestadas y por el apoyo demostrado durante todo este trabajo. Por los mismos motivos le estoy también francamente agradecida a mi codirector, el Dr. Adolfo Fernández Valdés.

Al Centro Superior de Investigaciones Científicas por permitirme la incorporación a las instalaciones del CINN. A la Fundación para el Fomento en Asturias de la Ciencia Aplicada y la Tecnología (FICYT) por la concesión de una beca Severo Ochoa para la realización de esta Tesis.

Me gustaría agradecer de manera especial al Dr. Jose Luis Menéndez Rio toda la orientación y la ayuda prestada en las discusiones de esta Tesis. También agradezco a la Dra. Victoria García Rocha todo el esfuerzo que ha dedicado para ayudarme a mejorar esta tesis. Al Prof. José Serafín Moya y a todo su equipo del ICMM les agradezco sinceramente su ayuda y buena acogida.

También me gustaría agradecer de manera especial a la Dra. Dolores Casal y al Dr. Luis Antonio Díaz su gran dedicación en las horas de microscopía. También al Dr. Jose Ángel Martínez y la Dra. Marta Alonso por la ayuda prestada en el análisis digital de imágenes, y a los doctores Carlos Pecharromán y Gustavo Mata Osoro por su ayuda con las propiedades ópticas.

Al departamento de Mateis del INSA de Lyon, en especial al Prof. Gilbert Fantozzi y a la Dra. Helene Reveron, por su buena acogida y sus valiosas aportaciones en el tema de fluencia. Asimismo me gustaría agradecer a todos mis compañeros del laboratorio de Mateis, en especial a *Mira, Mirella, Sandrine e Inès* su buena acogida así como a *Claudine, Rasha, Marie-Rose y Mazen*...una parte de mí quedó en Lyon.

A mis compañeros del CINN, INCAR e ITMA con quien he compartido estos años, en especial a mis compañeros de grupo: *Marta, Mabel, Miriam, Martín, Olga, Belén, Patricia, Amparo, Teresa, Carlos, Sonia, Susana (muchísimas gracias por tu ayuda con la edición de esta memoria), Loli, Lucía, Marta Prado, Martín, Elisa, Lidia y Lucio* por la paciencia demostrada y los buenos momentos compartidos.

A mis amigos, en especial a *Tere* (cuánto me hubiese gustado que hubieses visto el final de esta tesis, siempre te echaré de menos. Allá donde estés espero que seas feliz).

A mi familia en especial a mis padres que siempre me han apoyado y han creído en mí, sin vosotros este trabajo no sería posible. A *Gorka*...gracias por estar siempre ahí.

***Todos vosotros formáis parte de este trabajo. Muchas gracias.***

## RESUMEN.

En la presente memoria se estudia la obtención de materiales multifuncionales constituidos por una matriz de alúmina. Mediante la utilización de segundas fases es posible conferir a la matriz de alúmina propiedades adicionales a las ya intrínsecamente conocidas de este material. Existen funcionalidades, además de la extrema dureza y el buen comportamiento mecánico en general de la alúmina que solo se pueden obtener mediante la utilización de otras fases adicionales y un estricto control microestructural durante la sinterización. Es el caso por ejemplo de los **materiales con funcionalidad óptica y los materiales con funcionalidad estructural a alta temperatura**. En este trabajo hemos seleccionado estas dos funcionalidades como objetivo de nuestras investigaciones y nos hemos propuesto buscar estrategias de procesamiento que nos permitan combinar éstas funcionalidades con otras propias de la alúmina, obteniendo por lo tanto materiales multifuncionales.

Se pueden por lo tanto identificar dos partes bien diferenciadas en esta memoria. Por un lado se estudia la obtención de materiales transparentes que mantengan las buenas propiedades mecánicas de la alúmina (**materiales con funcionalidad óptica**), y por otro, se estudia la preparación y caracterización de composites de alúmina que resistan la deformación a elevadas temperaturas (**materiales con funcionalidad estructural a alta temperatura**).

En esta Tesis Doctoral se ha empleado como herramienta fundamental un tipo de sinterización no convencional para la consolidación de los materiales preparados: la sinterización por descarga de plasma o **Spark Plasma Sintering (SPS)**. Dicha técnica presenta como peculiaridades la aplicación simultánea de presión y temperatura, así como la posibilidad de aplicación de un amplio rango de velocidades de calentamiento (desde menos de 1°C/min hasta 600°C/min). Dichas características hacen del SPS una técnica de gran versatilidad, de manera que permite inhibir el crecimiento de grano (lo cual es óptimo para la sinterización de materiales transparentes), densificar sistemas cuya completa densificación por otros métodos resulta inviable, ó conseguir un control microestructural que permita diseñar el material más adecuado en función de la aplicación.

En el caso de los materiales con funcionalidad óptica se ha propuesto la utilización de dopantes que generan segundas fases que, bien por su tamaño o por sus propiedades de absorción óptica en el rango de longitudes de onda bajo estudio, nos han permitido conseguir efectos de control microestructural de la matriz de alúmina, reduciendo las principales causas de pérdida de transparencia en la alúmina: la birrefringencia y la porosidad residual. Como segundas fases se han seleccionado dos debido a su alto interés: el óxido de cerio (IV) o ceria y el granate de itrio y aluminio (YAG). La ceria presenta un ciclo reversible de oxidación reducción en función de la atmósfera, pudiendo permanecer como segunda fase en bordes de grano y puntos triples o bien introducirse en la red cristalina de la alúmina formando una solución sólida. De este modo, es posible controlar la microestructura del material a través de la atmósfera de sinterización. El YAG, gracias a sus buenas propiedades termomecánicas, además de inhibir el crecimiento de grano de la matriz mejora la resistencia a la deformación de la alúmina a altas temperaturas, ya que el principal mecanismo de deformación a alta temperatura de la alúmina es el deslizamiento por borde de grano. En ambos sistemas, los materiales se han preparado mediante un mecanismo de deposición precipitación de precursores que permiten mediante un tratamiento térmico la obtención en la superficie de la alúmina de la segunda fase. Se ha estudiado la influencia del método de sinterización, comparando la sinterización convencional con la sinterización por Spark Plasma, así como la influencia de otros parámetros como son el

porcentaje de segunda fase y, en el caso de la ceria, el tipo de atmósfera empleado en la sinterización. El estudio de dichos parámetros ha dado como resultado la obtención de materiales con propiedades de transparencia en distintos rangos de longitud de onda dentro del infrarrojo y el visible en ambos sistemas.

En el caso de los composites con funcionalidad estructural a alta temperatura se han estudiado dos sistemas: alúmina reforzada con nanopartículas de carburo de silicio y alúmina reforzada con fibras monocristalinas de alúmina. En el primer caso ya es conocida su gran resistencia a la deformación a alta temperatura. Sin embargo, ha sido difícil hasta el momento realizar un control microestructural tanto de la matriz como de las segundas fases dispersas que permita la optimización de sus propiedades. El segundo sistema, constituye una alternativa novedosa muy prometedora a las cerámicas no oxídicas tradicionalmente empleadas en aplicaciones estructurales a alta temperatura como ciertas aplicaciones aeronáuticas, en las que se solventaría el problema de la degradación en atmósfera oxidante. Con el fin de obtener materiales muy homogéneos libres de aglomerados, los materiales se prepararon mediante mezcla coloidal de materias primas comerciales. En el sistema alúmina-carburo de silicio se ha estudiado la influencia, sobre la microestructura final del material, de distintas variables de procesamiento como son el tipo de alúmina y contenido en segunda fase, y el efecto de los parámetros de sinterización en el SPS, fundamentalmente temperatura y tiempo de estancia. Se ha comprobado la gran influencia que tiene sobre las propiedades de comportamiento en fluencia el tamaño de grano de la matriz de alúmina así como la posición en la microestructura de las partículas que constituyen la segunda fase. En el sistema alúmina-fibras de alúmina se ha estudiado la influencia del contenido y de la pureza de las fibras utilizadas sobre la microestructura y la resistencia a la deformación a alta temperatura del material. Tras la caracterización de los materiales obtenidos y el estudio de la deformación a alta temperatura mediante ensayos de fluencia, se ha determinado el material más adecuado para aplicaciones estructurales en cada sistema. Los resultados obtenidos permiten establecer correlaciones entre los parámetros de procesamiento, las características microestructurales del material y su comportamiento a alta temperatura, abriendo nuevas posibilidades de diseño de materiales con mejores características termomecánicas a los actualmente conocidos y utilizados en diversas aplicaciones como álabes de turbinas e intercambiadores de calor.



## ABSTRACT.

In the present work, how to obtain multifunctional materials constituted by an alumina matrix has been studied. By means of the usage of second phases it is possible to provide alumina with additional properties that are different from the well-know ones of this material. In addition to the high hardness and generally good mechanical behaviour, there are functionalities in alumina that can only be achieved by means of the combination of other phases with an strict microstructural control during the sintering stage. This is the case of the optical functionality and the high temperature structural functionality. In this work, we have selected these functionalities as the targets of our research and we have tried to find the procedures that allow combining these functionalities with alumina's inherent properties, leading to multifunctional materials.

Therefore, two well established parts can be differentiated in this work. Firstly, the achievement of transparent materials that maintain the good mechanical properties of alumina has been studied. Secondly, the preparation and characterisation of high temperature creep resistant materials has been reported.

In the present work, a non-conventional sintering technique has been used for densification of these materials: Spark Plasma Sintering (SPS). This technique presents as features the application of pressure and the possibility of applying a wide range of heating rates (from 1°C to 600°C/min). These characteristics make SPS a versatile technique that allows grain growth inhibition (which results optimum for transparent materials), the densification of systems impossible to obtain with full-density by means of other techniques or, finally, achieving the microstructural control that permits designing the most convenient material for any application.

In the case of the materials with optical functionality, it has been proposed to use dopants to form second phases which, due to their size or absorption properties in the studied range of the spectrum, allow reducing the two main causes of transparency losses in alumina: the birefringence and the remaining porosity. Two compounds have been selected as second phases: cerium oxide (IV) and Yttrium Aluminium Garnet (YAG). Ceria has been selected because, due to its reversible oxidation-reduction cycle with atmosphere, it can remain as a second phase on grain boundaries and triple points or be introduced in the crystal lattice of alumina as a solid solution. Therefore, it is possible to control the microstructure of the material by means of the sintering atmosphere. YAG has been selected because of its excellent thermo-mechanical properties. As a result of them, YAG improves the creep resistance and inhibits grain growth in alumina. In both systems, the materials have been prepared by deposition-precipitation of precursors that by means of a thermal treatment allowed obtaining the second phase on the surface of alumina. The influence of the sintering technique, comparing pressureless sintering with SPS, and the influence of parameters as the second phase content and the sintering atmosphere in the case of ceria have been studied. The study of these parameters has lead to the achievement of materials with transparency features in different ranges of wavelength (IR and visible) for both systems.

In the case of the composites with high temperature structural functionality, two different systems have been studied: alumina-silicon carbide and alumina-fibres toughened alumina. The first system is well known because of its creep resistance. However, until now, it has been difficult to control the microstructure, both of the matrix and the second phases, and therefore

optimize the properties of these materials. The second system represents a promising alternative to non-oxide ceramics commonly used in many aeronautic applications which will solve the problem of degradation under oxidizing atmosphere. With the purpose of obtaining non agglomerated homogeneous materials, colloidal mixtures from commercial powder were prepared. In the alumina-silicon carbide system the influence on the microstructure and creep behaviour of parameters like the type of alumina, the content of second phase and the SPS conditions have been studied. The influence that the microstructural features like the grain size of alumina or the relative position of the second phase have on the final properties of these materials has been reported. In alumina-fibres toughened alumina, the influence of the fibre content and the purity degree of the fibres in the microstructure and creep behaviour has been studied.

After the characterization of the microstructure and the creep behaviour of the final materials, the most convenient material for high temperature applications has been defined for each system. The obtained results permit to correlate the mechanical behaviour with the microstructural features; offering new possibilities in the design of materials with improved thermo-mechanical features.

<b>AGRADECIMIENTOS.</b>	<b>5.</b>
<b>RESUMEN.</b>	<b>7.</b>
<b>ABSTRACT.</b>	<b>9.</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.</b>	<b>15.</b>
<b>1.1. PROPÓSITO.</b>	<b>17.</b>
<b>1.2. LA ALÚMINA COMO MATERIAL CERÁMICO AVANZADO (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).</b>	<b>18.</b>
<b>1.3. MATERIALES CERÁMICOS COMPUESTOS (COMPOSITES).</b>	<b>21.</b>
1.3.1. NANOCOMPOSITES CERÁMICOS.	22.
<b>1.4. MATERIALES CERÁMICOS MULTIFUNCIONALES.</b>	<b>24.</b>
<b>1.5. SINTERIZACIÓN ASISTIDA POR CAMPO ELÉCTRICO PULSADO: SPARK PLASMA SINTERING (SPS).</b>	<b>26.</b>
1.5.1. DESCRIPCIÓN Y VENTAJAS DE LA TÉCNICA.	26.
1.5.2. VARIABLES DE LA SINTERIZACIÓN SPS.	27.
EFECTO DE LA CORRIENTE.	27.
EFECTO DE LA DISTRIBUCIÓN DE TEMPERATURAS.	28.
EFECTO DEL TIEMPO DE ESTANCIA.	29.
EFECTO DE LA PRESIÓN.	30.
EFECTO DE LA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO.	30.
1.5.3. EQUIPAMIENTO UTILIZADO.	31.
<b>1.6. BIBLIOGRAFÍA.</b>	<b>34.</b>
<b>CAPÍTULO 2. OBJETIVO Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO.</b>	<b>37.</b>

<b>CAPÍTULO 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN.</b>	<b>41.</b>
<b>3.1. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD.</b>	<b>43.</b>
3.1.1. DENSIDAD REAL (PICNOMETRÍA DE GAS).	43.
3.1.2. DENSIDAD APARENTE (MÉTODO DE ARQUÍMEDES).	44.
<b>3.2. DETERMINACIÓN DE LAS FASES CRISTALINAS.</b>	<b>45.</b>
3.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.	45.
3.2.2. DETERMINACIÓN DE LOS ESTADOS DE OXIDACIÓN POR ESPECTROSCOPÍA DE FOTOEMISIÓN DE RAYOS X (XPS).	47.
<b>3.3. DETERMINACIÓN DE LA MORFOLOGÍA Y MICROESTRUCTURA POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA.</b>	<b>47.</b>
3.3.1. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.	47.
3.3.2. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.	50.
3.3.3. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO-EMISIÓN DE CAMPO.	51.
<b>3.4. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA.</b>	<b>52.</b>
3.4.1. ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS.	53.
3.4.2. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA FTIR	54.
<b>3.5. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.</b>	<b>54.</b>
3.5.1. ENSAYOS DE INDENTACIÓN.	54.
DUREZA VICKERS.	55.
TENACIDAD POR INDENTACIÓN.	55.
3.5.2. ENSAYOS DE FLEXIÓN.	56.
RESISTENCIA A LA FLEXIÓN.	57.
TERMOFLUENCIA.	58.
<b>3.6. BIBLIOGRAFÍA.</b>	<b>60.</b>



<b>CAPÍTULO 4. NANOCOMPOSITES DE ALÚMINA CON FUNCIONALIDAD ÓPTICA.</b>	<b>61.</b>
<b>4.1. INTRODUCCIÓN.</b>	<b>63.</b>
4.1.1 CERÁMICAS TRANSPARENTES.	63.
4.1.2. MODELO DE APETZ BRUGGEN.	65.
4.1.3. MODELO DE C. PECHARROMÁN.	70.
4.1.4. ESTRATEGIA DE TRABAJO.	71.
<b>4.2. SISTEMA ALÚMINA-CERIA.</b>	<b>73.</b>
4.2.1. CERIA, CeO <sub>2</sub> .	73.
4.2.2. PREPARACIÓN DE POLVOS NANOESTRUCTURADOS DE Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> .	75.
4.2.3. SINTERIZACIÓN CONVENCIONAL.	79.
PARES DE DIFUSIÓN.	79.
SINTERIZACIÓN CONVENCIONAL.	81.
4.2.4. SINTERIZACIÓN POR SPARK PLASMA SINTERING.	84.
INFLUENCIA DE LA ATMÓSFERA DE SINTERIZACIÓN.	84.
INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN CERIA.	94.
<b>4.3. SISTEMA ALÚMINA-YAG.</b>	<b>101.</b>
4.3.1. YAG, Y <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>12</sub> .	101.
4.3.2. PREPARACIÓN DE POLVOS NANOESTRUCTURADOS DE ALÚMINA-YAG.	104.
4.3.3. SINTERIZACIÓN CONVENCIONAL.	107.
4.3.4. SINTERIZACIÓN POR SPARK PLASMA SINTERING.	109.
<b>4.4. CONCLUSIONES.</b>	<b>117.</b>
<b>4.5. BIBLIOGRAFÍA.</b>	<b>118.</b>

<b>CAPÍTULO 5. COMPOSITES DE ALÚMINA CON FUNCIONALIDAD ESTRUCTURAL A ALTA TEMPERATURA.</b>	<b>123.</b>
<b>5.1. INTRODUCCIÓN.</b>	<b>125.</b>
5.1.1. DEFORMACIÓN A ALTA TEMPERATURA DE MATERIALES CERÁMICOS.	125.
MECANISMOS DE DEFORMACIÓN POR FLUENCIA EN MATERIALES CERÁMICOS.	127.
MECANISMOS DE DEFORMACIÓN EN LA ALÚMINA.	129.
DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL MECANISMO DE DEFORMACIÓN.	131.
EFECTOS CONCRETOS DE LA SINTERIZACIÓN POR SPS EN LA DEFORMACIÓN DE MATERIALES.	132.
5.1.2. ESTRATEGIA DE TRABAJO.	135.
<b>5.2. SISTEMA ALÚMINA-CARBUDO DE SILICIO (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC).</b>	<b>137.</b>
5.2.1. CARBURO DE SILICIO (SiC).	137.
5.2.2. PREPARACIÓN DE POLVO NANOESTRUCTURADO DE Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC.	140.
5.2.3. SINTERIZACIÓN POR SPARK PLASMA SINTERING.	142.
INFLUENCIA DEL TIEMPO DE ESTANCIA.	144.
INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.	161.
DETERMINACIÓN DE LOS MECANISMOS DE FLUENCIA.	177.
<b>5.3. SISTEMA ALÚMINA-FIBRAS DE ALÚMINA (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A<sub>F</sub>).</b>	<b>185.</b>
5.3.1. PREPARACIÓN DE POLVO COMPUESTO DE Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -A <sub>F</sub> .	187.
5.3.2. SINTERIZACIÓN POR SPS.	189.
INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN FIBRAS.	190.
INFLUENCIA DEL GRADO DE PUREZA DE LAS FIBRAS.	195.
COMPARATIVA CON LAS CERÁMICAS NO OXÍDICAS.	205.
<b>5.4. CONCLUSIONES.</b>	<b>208.</b>
<b>5.5. BIBLIOGRAFÍA.</b>	<b>209.</b>

<b>CONCLUSIONES FINALES.</b>	<b>213.</b>
<b>ANEXO I: PUBLICACIONES Y PATENTES.</b>	<b>217.</b>













## **1.1 PROPÓSITO.**

Actualmente, como consecuencia del avance de las nuevas tecnologías, se generan de manera constante multitud de nuevas aplicaciones que afectan de forma importante a nuestra vida. Estas nuevas aplicaciones, suponen todo un reto tecnológico y requieren la utilización de materiales con propiedades a la carta, bien mejoradas respecto a los materiales actuales, bien nuevas o combinadas entre sí.

Por este motivo, la tendencia actual de la ciencia e ingeniería de materiales se centra en el diseño y desarrollo de nuevos materiales capaces de satisfacer los requisitos de las aplicaciones tecnológicas emergentes. En este sentido, podemos destacar que los materiales cerámicos, debido a sus buenas prestaciones mecánicas y estabilidad química, resultan en muchos casos opciones más adecuadas que los metales o los polímeros. Sin embargo, generalmente, no existe un único material que sea capaz por sí mismo de cumplir todos los requisitos necesarios para una aplicación concreta. El motivo principal es la dificultad para combinar altas prestaciones mecánicas con una cierta funcionalidad crítica necesaria para la aplicación.

Una posible solución a esta limitación es la unión de diferentes materiales formando un material compuesto. Este tipo de materiales presentan propiedades que son combinación de las fases que los constituyen.

El trabajo presentado en esta memoria pretende dar un paso más allá, centrándose en lo que se define como materiales compuestos multifuncionales. En dichos compuestos, lo que se busca es dotar a un material que presenta propiedades intrínsecas determinadas de otras propiedades a través de la adición de segundas fases y un riguroso control de la microestructura.

Dentro de las posibles cerámicas se ha seleccionado la alúmina como matriz por su combinación de buenas propiedades intrínsecas: buena resistencia mecánica, alta dureza, elevada resistencia al desgaste, buena estabilidad térmica, excelente resistencia a la corrosión y biocompatibilidad.

Como posibles funcionalidades, se han seleccionado dos especialmente demandadas y que se corresponden con las dos partes en que se divide la presente memoria. Por una parte se ha escogido la **funcionalidad óptica** con el fin de conseguir materiales transparentes con buenas propiedades mecánicas aptos para su uso como blindajes transparentes, guías de infrarrojo para satélites, pantallas, etc. También se ha seleccionado la **funcionalidad estructural a alta temperatura** (resistencia a la deformación), de manera que se puedan obtener materiales de alúmina capaces de trabajar en condiciones de termofluencia formando parte de estructuras como álabes de turbinas, intercambiadores de calor, etc.

La **selección de las segundas fases** adecuadas en cada caso, así como la de la técnica de procesamiento, serán sin duda tareas claves para conseguir la funcionalidad correspondiente. Sin embargo, además de la combinación de materiales de diferente naturaleza, la microestructura es también un factor determinante en las propiedades. Características como el tamaño de grano de las fases, su posición relativa y la

presencia o no de nanoestructura pueden hacer que un material de la misma composición química presente propiedades totalmente distintas.

En esta investigación se ha empleado una técnica de sinterización no convencional como es el **Spark Plasma Sintering** (SPS), que por sus características permite una versatilidad en cuanto a condiciones de sinterización. Se pretende, a partir de la optimización de los parámetros de sinterización en el SPS, diseñar la microestructura más adecuada para cada funcionalidad.

Se espera que los resultados obtenidos en este trabajo, y expuestos en la presente memoria, supongan un importante avance en el diseño de materiales, abriendo nuevas posibilidades en el desarrollo de materiales con mejores propiedades que los actualmente conocidos y utilizados hasta la fecha.

## 1.2 LA ALÚMINA COMO MATERIAL CERÁMICO AVANZADO ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Las excelentes propiedades de la alúmina la convierten en un candidato óptimo para el desarrollo de nuevos materiales multifuncionales. A continuación se presenta un breve resumen de las características de este material.

La alúmina es un óxido de aluminio de carácter anfotérico cuya fórmula química es  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Se encuentra en la naturaleza mayoritariamente en forma mineral (corindón) y de manera menos frecuente en forma de gema (zafiros y rubís) cuyo color varía a consecuencia del tipo de impurezas en la estructura cristalina.

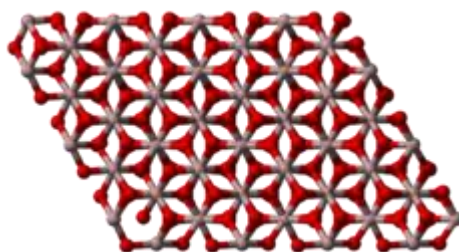


Figura 1. Estructura del mineral corindón.

La alúmina se obtiene a escala industrial a partir de bauxita, que es un mineral formado por diferentes hidróxidos de aluminio (principalmente gibsita y diáspora). Este mineral se purifica mediante el proceso Bayer y se calcina a alta temperatura para la obtención de una alúmina constituida por diferentes fases. La proporción de cada una de estas clases de alúmina depende de la materia prima de partida y el proceso puede optimizarse para la obtención de un tipo determinado de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figura 2). Todas las fases metastables de la alúmina se transforman irreversiblemente a  $\alpha$ -alúmina cuando son sometidas a temperaturas superiores a  $1200^\circ\text{C}$  [1]. Sin embargo, el proceso Bayer es incapaz de eliminar todos los tipos de impurezas presentes en el mineral de partida (principalmente los óxidos de hierro), de manera que la pureza del material final depende de las características de la bauxita de partida. Debido a ello, las alúminas de alta pureza se obtienen a partir de precursores mediante métodos de precipitación o sol-gel.

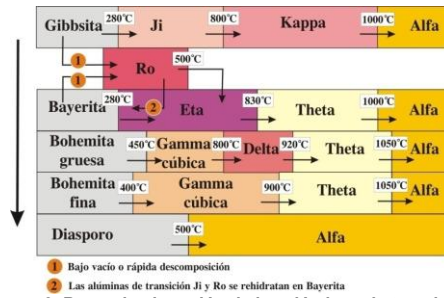


Figura 2. Rutas de obtención de las alúminas de transición.

Todas las fases existentes de la alúmina pueden clasificarse según su estructura cristalina en dos tipos:

- Estructuras que presentan **empaquetamiento cúbico centrado en las caras** (FCC). Incluyen las siguientes alúminas:  $\gamma$  (cúbica),  $\mu$  (cúbica),  $\theta$  (monoclínica), y  $\delta$  (ortorrómbica o tetragonal).
- Estructuras basadas en **empaquetamiento hexagonal compacto**. Incluyen las alúminas  $\alpha$  (romboédrica),  $\kappa$  (ortorrómbica) y  $\chi$  (hexagonal).

También han sido recientemente identificadas algunas fases de alúmina monoclínica como son las fases  $\theta'$ ,  $\theta''$  y  $\lambda$  [2]

Para la  $\alpha$ -alúmina se han propuesto dos estructuras cristalinas posibles: una hexagonal y otra romboédrica [3]. Con fines prácticos se usa más por su simplicidad la estructura hexagonal.

La estructura hexagonal de la  $\alpha$ -alúmina tiene una subcelda que se puede entender como la estructura del mineral corindón donde los aniones se sitúan en capas equidistantes formando exactamente una estructura hexagonal. Los cationes aluminio se sitúan en capas coplanares a lo largo del eje c, ocupando dos tercios de los intersticios octaédricos entre las capas equidistantes de aniones  $O^{2-}$ .

En realidad los cationes no forman capas coplanares y se encuentran a diferentes distancias. Por eso, con el fin de evitar las interacciones defecto-defecto se utiliza para explicar esta estructura la supercelda de 120 átomos [2] (24 unidades de alúmina) que posee parámetros hexagonales para  $a=0.475\text{nm}$  y para  $c/a=2.73$ .

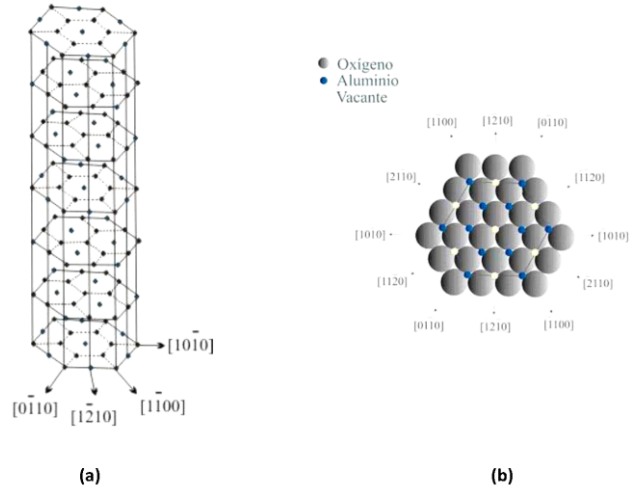


Figura 3. Estructura de la alúmina: a) Vista de la estructura hexagonal b) Plano basal.

La estructura romboédrica de la  $\alpha$ -alúmina pertenece al grupo espacial R-3C y tiene 10 átomos en la celda unidad. Cada catión está unido a 6 iones oxígeno, formando un octaedro distorsionado y cada anión unido a cuatro cationes aluminio formando un tetraedro también distorsionado [4].

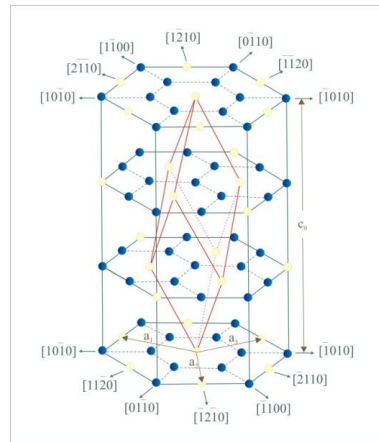


Figura 4. Subcelda catiónica de la  $\alpha$ -alúmina con la celda romboédrica remarcada.

La producción anual de alúmina oscila alrededor de 45 millones de toneladas anuales, un 90% de las cuales se emplean en la manufacturación de aluminio metal. Otros usos de la alúmina son la fabricación de materiales refractarios, cerámicas técnicas y abrasivos para pulido.

Las alúminas de transición (especialmente la forma  $\gamma$ ) tienen aplicaciones industriales como absorbentes, catalizadores o soportes de catalizadores, recubrimientos y abrasivos, debido a su fino tamaño de partícula, a su elevada área superficial y a la actividad catalítica de sus superficies.



La  $\alpha$ -alúmina posee una buena resistencia mecánica, alta dureza, elevada resistencia al desgaste, buena estabilidad térmica y excelente resistencia a la corrosión y biocompatibilidad.

La  $\alpha$ -alúmina existe en forma de monocristal, pero en la mayoría de los casos se usa en forma policristalina. Entre sus diferentes aplicaciones se pueden destacar las siguientes:

- Estructurales. Chalecos antibalas.
- Ópticas. Blindajes transparentes [5].
- Térmicas. Materiales refractarios[6].
- Eléctricas. Aislante eléctrico de alta temperatura [6], aislante de alto voltaje, substrato electrónico, guías de cables
- Electrónicas. Fabricación de dispositivos superconductores.
- Biomédicas. Implantes cerámicos [7, 8], filtros de tratamiento de aguas [9].

Tabla 1. Propiedades generales de una alúmina comercial de pureza 95%.

Propiedades mecánicas	Unidades	Valor
Densidad	g cm <sup>-3</sup>	3.89
porosidad	%	0
Color	-	marfil
Resistencia a la Flexión	MPa	379
Modulo de Elasticidad	GPa	375
Modulo de cizalla	GPa	152
Bulk Modulus	GPa	228
Coefficiente de Poisson	-	0.22
Resistencia a la compresión	MPa	2600
Dureza	GPa	14.4
KIC	MPa m <sup>1/2</sup>	4
Temperatura máxima de uso	°C	1750
<b>Propiedades térmicas</b>		
Conductividad térmica	W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	35
Coefficiente de expansión térmica	10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup>	8.4
Calor específico	J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	880
<b>Propiedades eléctricas</b>		
Constante dieléctrica	MHz	9.8
Resistividad	Ohm cm	>10 <sup>14</sup>

### 1.3 MATERIALES CERÁMICOS COMPUESTOS (COMPOSITES).

A medida que la ciencia y la tecnología avanzan, resulta cada vez más difícil encontrar un solo material que satisfaga todos los requerimientos para una aplicación determinada. En respuesta a esta realidad, la ingeniería de materiales recurre a la combinación de diversos materiales en lo que se conoce como materiales compuestos.

Se define como material compuesto o composite al formado por una o varias fases discontinuas contenidas dentro de una fase continua. La fase continua se denomina matriz y la discontinua refuerzo.

Los materiales compuestos se elaboran con el propósito de mejorar alguna propiedad (termomecánicas, mecánicas, electromecánicas, entre otras) de un material mediante la introducción de un refuerzo de partículas, fibras o whiskers. Las propiedades de los materiales compuestos son función de:

- La naturaleza y las propiedades de los materiales constituyentes.
- La geometría del refuerzo y su distribución en la matriz (por tanto del proceso de elaboración).
- De la naturaleza de las interfases matriz refuerzo y sus interacciones.

Además, debe tenerse en cuenta que la obtención de unas propiedades u otras no solamente dependerá de las características anteriores, sino también la escala (macro, micro o nanométrica). En este sentido la combinación de materiales en diferentes escalas, conocida como **hibridación en escala**, tiene efectos concretos en las propiedades finales del material, tal y como se ha podido comprobar en este trabajo.

Los materiales desarrollados en esta Tesis Doctoral, a excepción de uno de los sistemas<sup>1</sup>, se basan principalmente en un tipo de composites cerámicos que por sus particulares propiedades se han convertido en el futuro de los materiales cerámicos avanzados. Estos materiales se conocen como nanocomposites. A continuación se hace una especial mención a los nanocomposites cerámicos.

### 1.3.1 NANOCOMPOSITES CERÁMICOS.

El concepto de nanocomposite cerámico fue propuesto por primera vez por Niihara [10].

Estos materiales están constituidos por, al menos, una fase nanométrica (<100nm) y pueden ser de varios tipos en función de su estructura:

---

<sup>1</sup> Los materiales de alúmina reforzados con fibras de alúmina.

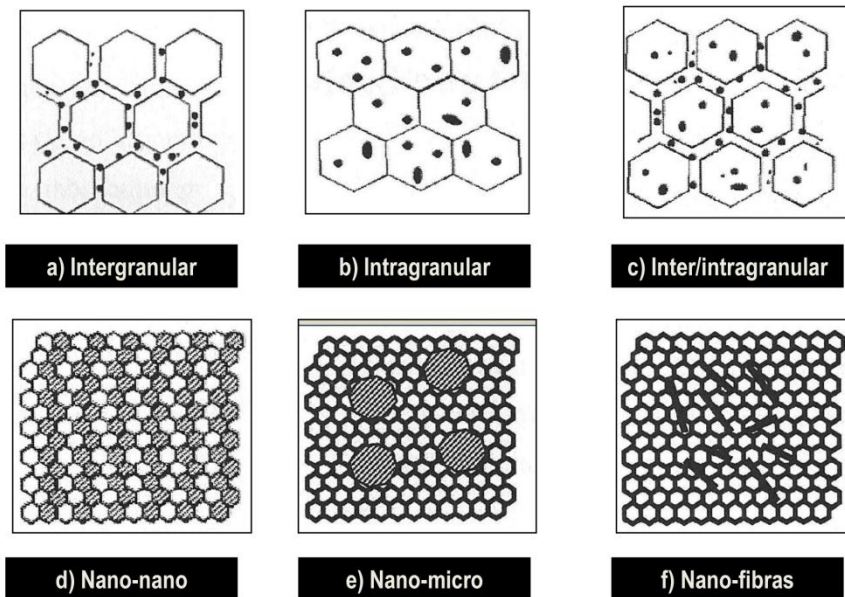


Figura 5. Clasificación de los nanocomposites cerámicos [10, 11].

- Tipo **micro-nano intergranular**. Estos composites están constituidos por una matriz micrométrica y un refuerzo nanométrico situado en borde de grano de la matriz.
- Tipo **micro-nano intragranular**. En este caso el refuerzo nanométrico se encuentra localizado en el interior de los granos de la matriz micrométrica.
- Tipo **inter-intragranular**. En el cual existen partículas del refuerzo nanométrico tanto en borde de grano como en el interior de los granos de la matriz micrométrica.
- Tipo **nano-nano**. En el cual todas las fases constituyentes del material son de tamaño nanométrico.
- Tipo **nano-micro**. Este tipo de nanocomposites se compone una matriz de tamaño nanométrico y de un refuerzo micrométrico
- Tipo **nano-fibras**. En el cual la matriz es nanométrica y el refuerzo es fibrilar.

El principal atractivo de este tipo de materiales es que el hecho de poseer al menos una fase de tamaño nanométrico hace que el material presente propiedades diferentes a las de los composites formados por materiales micrométricos. Este hecho se debe a que cuando los materiales se encuentran a escala de nanómetros sus propiedades ya no se rigen por las leyes de la física clásica sino que deben tenerse en cuenta fenómenos cuánticos. Por lo tanto hablar de algo “nano” además de pequeño tamaño implica que el material presentará un comportamiento diferente. Algunos ejemplos de ello son:

**Mejora de la resistencia a la fractura y la tenacidad** [12, 13] debido a un cambio en el modo de ruptura del material inducido por la presencia de nanopartículas o bien por las tensiones residuales generadas, que frenan el avance de grieta.

Inhibición del crecimiento de grano de la matriz con lo que se **mejora la dureza**, debido al efecto Hall-Petch [14-18].

En algunos caso las nanopartículas pueden conferir al material una **funcionalidad adicional**, como por ejemplo funcionalidad biocida por la adición de nanopartículas de plata o cobre [19], conductividad eléctrica por adición de partículas conductoras [20], etc. De hecho las partículas nanométricas presentan una reactividad superior a los materiales micrométricos.

En otros casos **modifican los mecanismos de deformación** de la matriz, dando lugar a fenómenos de superplasticidad [21-26] o, por el contrario, consiguiendo materiales de elevada resistencia a la deformación [27-29].

En estos casos tanto la selección de las fases adecuadas como una microestructura adecuada es clave en las propiedades finales del material. En este sentido, podemos decir que el diseño de este tipo de materiales cerámicos se encuentra íntimamente relacionado con el tipo de materiales objetivo de las investigaciones que forman esta Tesis Doctoral, que son los materiales multifuncionales y que se explican a continuación.

#### 1.4 MATERIALES CERÁMICOS MULTIFUNCIONALES.

Cuando se selecciona un material para una aplicación, raramente debe cumplirse solo un requisito. Generalmente existe una funcionalidad crítica que es la condición mínima (pero no suficiente) para que el material pueda cumplir con su función; pero, además, deben satisfacerse otros requisitos para que el material sea apto.

La gran mayoría de los materiales avanzados no cumplen con los requerimientos exigidos por muchas innovaciones tecnológicas que supondrían un gran avance para nuestra sociedad. Esto se debe fundamentalmente al hecho de que, hasta el momento actual, ha sido imposible combinar en un mismo material un gran rendimiento mecánico con alguna funcionalidad crítica necesaria para su aplicación.

Debido a este motivo el desarrollo de materiales compuestos con una adecuada combinación de propiedades (materiales multifuncionales) se ha convertido en todo un reto desde el punto de vista tecnológico.

Los materiales multifuncionales se basan en que las propiedades de un material vienen dadas por los siguientes factores:

- Las **propiedades intrínsecas** del material. Vienen determinadas por la composición química del mismo y la naturaleza de sus enlaces.
- La **microestructura**. Los parámetros microestructurales como tamaño de grano, presencia de segundas fases y posición relativa de éstas (intragranular, intergranular o ambas) pueden modificar también las propiedades de un material.

- Las **propiedades de comportamiento**. Son la combinación de los factores anteriores.
- Cabe destacar que, en este sentido, la presencia de **nanoestructura** permite cambiar también las propiedades intrínsecas de un material ya que, como se ha mencionado anteriormente, el comportamiento del material ya no se rige por las leyes de la física clásica, dando lugar a propiedades diferentes a las del material en escala micrométrica.

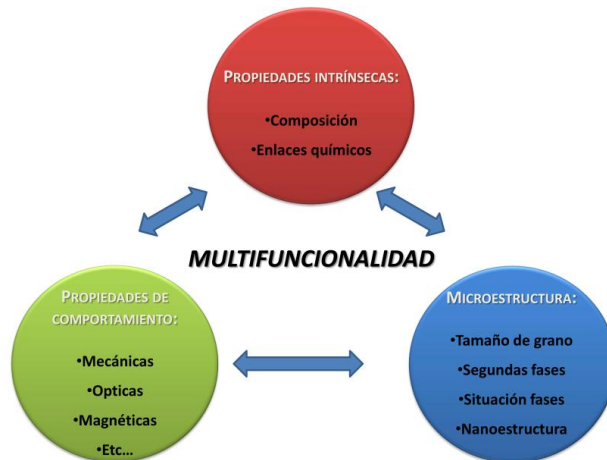


Figura 6. Multifuncionalidad. Relación entre propiedades intrínsecas propiedades de comportamiento y microestructura.

Los factores anteriores son interdependientes, esto es, la variación de alguna de las características de uno de ellos modifica automáticamente los otros. Así por ejemplo, la adición de una segunda fase (modificación microestructural) varía la composición química del material (variación de sus propiedades intrínsecas) y las propiedades de comportamiento (que serán combinación de las propiedades de ambas fases y además dependerán de su tamaño y distribución relativa). Otra manera de variar las propiedades intrínsecas y con ello las de comportamiento es, tal y como hemos mencionado anteriormente, el uso de materiales nanométricos.

Por lo tanto, es posible diseñar un material con una combinación de propiedades concreta a partir de la selección de un material de partida adecuado y modificando sus propiedades de comportamiento mediante la obtención de la microestructura más adecuada.

Esta investigación se centra en el desarrollo de materiales multifuncionales de alúmina y más concretamente en conferir a la alúmina una funcionalidad óptica (transparencia) y funcionalidad estructural a alta temperatura (resistencia a la fluencia). Para ello se ha combinado el uso de segundas fases, nanométricas en algunos casos, que permitan mejorar las propiedades ópticas y estructurales de la alúmina y se ha empleado la técnica de sinterización por Spark Plasma Sintering para

lograr el adecuado control microestructural que dé lugar a la combinación de propiedades deseadas.

## **1.5 SINTERIZACIÓN ASISTIDA POR CAMPO ELÉCTRICO PULSADO: SPARK PLASMA SINTERING (SPS).**

El creciente uso de los materiales nanoestructurados ha dado lugar al desarrollo de nuevas técnicas de procesamiento y consolidación (sinterización) que favorecen la densificación reduciendo la temperatura y/o tiempo del ciclo con el propósito de minimizar el crecimiento de grano[30]. Estas técnicas reciben el nombre de técnicas de sinterización no convencionales. En este contexto, se ha demostrado que la aplicación de un campo eléctrico favorece la densificación, alcanzando densidades más elevadas a temperaturas más bajas y tiempos de estancia más cortos. Diferentes variantes de la sinterización por campo eléctrico, que implican la aplicación de descargas y en ocasiones el calentamiento por resistencias, ya han sido empleados con éxito en la consolidación de nanopulvos. En esta investigación se ha empleado la sinterización por descarga de plasma, del inglés "*Spark Plasma Sintering*" o SPS.

### **1.5.1 DESCRIPCIÓN Y VENTAJAS DE LA TÉCNICA.**

La sinterización por SPS, también se conoce como EFAS ("*Electric Field Assisted Sintering*" o sinterización asistida mediante campo eléctrico), PECS ("*Pulsed Electric Current Sintering*" o sinterización por corriente eléctrica pulsada), FAST ("*Field Assisted Sintering Technique*" o técnica de sinterización asistida por campo), PAS ("*Plasma Assisted Technique*" o técnica asistida por Plasma).

Esta técnica consiste en la aplicación de pulsos de corriente continua sobre una muestra en polvo (contenida en un molde de grafito) sobre la cual se aplica simultáneamente una presión externa. Si la muestra es conductora se calienta por efecto joule, mientras que si se trata de una muestra aislante se calienta por conducción a través de las paredes del molde (tal y como sucede en el prensado en caliente).

La combinación de la aplicación de pulsos de corriente permiten alcanzar una gran variedad de rampas de calentamiento (desde menos de 1°C/min a 600°C/min) y tiempos de estancia. Esta característica, junto con la aplicación simultánea de presión, da lugar a las principales ventajas de la sinterización SPS:

- La posibilidad de aplicar ciclos de sinterización más cortos que den lugar a materiales densos con un tamaño de grano mínimo.
- La posibilidad de obtener materiales completamente densos cuya densificación sería inviable mediante otros métodos de sinterización.
- La gran variabilidad de condiciones de sinterización da lugar a microestructuras muy diversas para un mismo material, pudiéndose emplear el SPS como una herramienta de diseño microestructural.

Estas características convierten al SPS en una técnica muy versátil de gran interés para la consolidación de materiales cerámicos avanzados. Sin embargo debe tenerse en cuenta a la hora de diseñar los experimentos la influencia de los distintos

parámetros en el SPS. A continuación se explica brevemente el efecto de las variables más importantes.

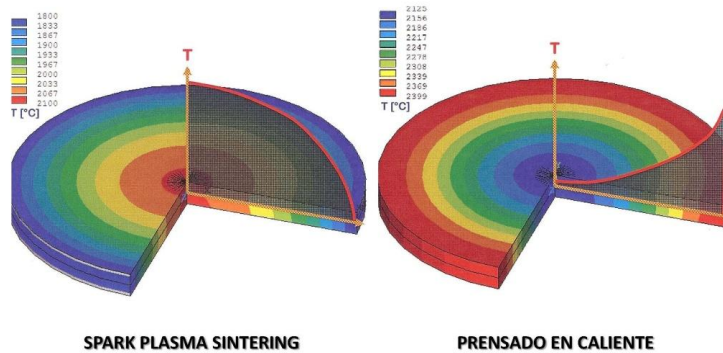


Figura 7. Distribución de temperaturas en el SPS (muestra conductora) y en un prensado en caliente (asimilable a la de una muestra aislante en el SPS).

## 1.5.2 VARIABLES DE LA SINTERIZACIÓN SPS.

### 1.5.2.1 EFECTO DE LA CORRIENTE.

El modo en que se distribuye la corriente Spark Plasma es una variable de gran importancia ya que determina la distribución de calor y por tanto afecta directamente a los mecanismos de transporte de masa durante la sinterización [31-34].

La distribución de corriente depende en primera instancia de la geometría del molde y las conductividades térmica y eléctrica de muestra y molde. En este contexto cabe destacar los estudios de U. Anselmo-Tamburini y colaboradores. En sus investigaciones calcularon la distribución de corriente que pasa por un material conductor (cobre) y un material aislante (alúmina) a temperatura ambiente aplicando un voltaje de 4V [35]. La distribución obtenida se representa en la Figura 8. La zona de mayor densidad de corriente corresponde a los pistones del molde, que son las regiones más cercanas a los electrodos. En el caso de un material conductor como el cobre, la corriente atraviesa la muestra y por tanto la muestra se calienta por efecto Joule. Por el contrario, en el caso de la alúmina, la corriente no atraviesa la muestra por lo que ésta se calienta por conducción a través de las paredes del molde de grafito.

En un estudio similar [36] los mismos autores estudiaron la reactividad del sistema Si y Mo en el SPS centrándose en el efecto de diferentes patrones de pulsos de corriente en la formación de  $\text{MoSi}_2$ , de manera que el valor promedio de corriente fuera constante. En sus publicaciones constataron que, en el rango de temperaturas que estudiaron, el grosor de la capa de  $\text{MoSi}_2$  era independiente de la secuencia de pulsos usada.

Zhijian Shen [37] y colaboradores estudiaron también la influencia del patrón de pulsos en el SPS sobre muestras de alúmina. Los autores constataron que los patrones,

si bien influían en la velocidad de sinterización (a medida que aumentaba la relación on: off de los pulsos de corriente la muestra densificaba a temperaturas más elevadas), no alteraban el tamaño de grano final en las muestras.

Por tanto, a nivel de distribución de corriente, a pesar de que no se ha constatado que la secuencia de pulsos de corriente tenga un efecto directo en el tamaño de grano final, sí debe tenerse en consideración que en el caso de muestras aislantes (los materiales de esta investigación lo son) esta distribución puede dar lugar a gradientes de temperatura en la muestra que sí pueden afectar a la homogeneidad de su microestructura.

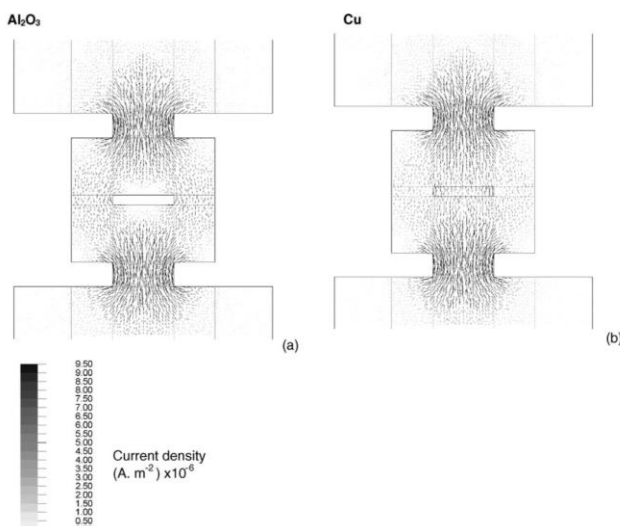


Figura 8. Distribución de corriente en el SPS para una muestra de alúmina (a) y una muestra de cobre (b) [35].

#### 1.5.2.2 EFECTO DE LA DISTRIBUCIÓN DE TEMPERATURAS.

En el apartado anterior se ha mencionado que en el SPS pueden generarse en función de las condiciones de sinterización gradientes de temperatura, sobre todo si la muestra no es conductora. Dichos gradientes de temperatura pueden traducirse en gradientes de densidad en el material final, disminuyendo así su resistencia mecánica. Este hecho fue comprobado por Wang y colaboradores [38, 39].

Estos autores, a través de simulaciones por elementos finitos, estudiaron el efecto de la velocidad de calentamiento, el tamaño del molde, el tiempo de estancia y la presión en distribución de temperaturas en el SPS para muestras de alúmina sinterizadas a  $1300^\circ\text{C}$ . Para ello, comprobaron sus cálculos con los datos microestructurales obtenidos experimentalmente, observando cómo los gradientes de temperatura existentes provocaban que la zona de muestra en contacto estuviera sometida a mayor temperatura y densificara a mayor velocidad que la parte central. Asimismo, observaron que los gradientes de temperatura son más importantes a mayor tamaño de molde.



En la figura 9 se muestra como la microestructura de la alúmina en zona cercana al borde (a) presenta mayor porosidad y tamaño de grano que la zona central (b).

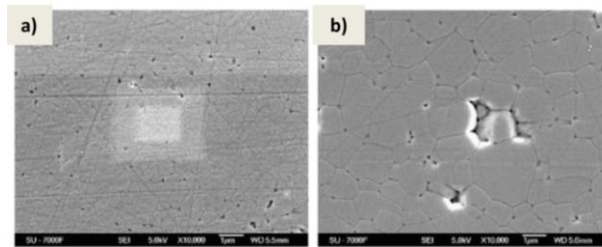


Figura 9. Microestructura de una alúmina sinterizada por SPS a 1300°C sin tiempo de estancia en un molde de 20mm de diámetro y una presión de 50MPa: Borde de la muestra (a) y zona central (b) [39].

Dichas diferencias microestructurales dan lugar a materiales no homogéneos en sus propiedades. Por lo tanto los gradientes de temperatura deben minimizarse. Para ello es posible ajustar otros parámetros como son el tiempo de estancia, la velocidad de calentamiento y la presión externa con el fin de minimizar su efecto y conseguir materiales con una microestructura homogénea.

### 1.5.2.3 EFECTO DEL TIEMPO DE ESTANCIA.

Una de las ventajas de la sinterización por Spark Plasma es la posibilidad de aplicar ciclos de sinterización muy cortos con velocidades de calentamiento muy rápidas y tiempos de estancia muy cortos, de manera que se consigue minimizar el crecimiento de grano.

Según Wang y colaboradores, el tiempo de estancia contribuye a minimizar los gradientes de temperatura en el material final tal y como se muestra en la Figura 10.

Sin embargo tiempos de estancia elevados fomentan los mecanismos de crecimiento de grano [40], por lo que este parámetro debe adecuarse en función de la microestructura deseada.

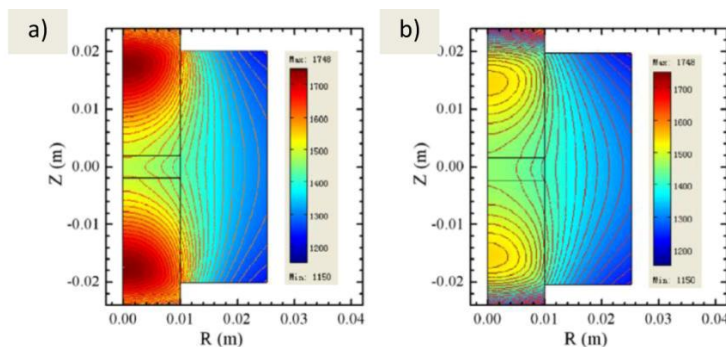


Figura 10. Distribución de temperaturas en el SPS a 1300°C, con una velocidad de calentamiento de 100°C/min y presión de 50MPa. a) tiempo de estancia 0 y b) tras 2min de tiempo de estancia [39].

### 1.5.2.4 EFECTO DE LA PRESIÓN.

La presión es otro de los factores que juega un papel clave en la sinterización por SPS, ya que favorece la densificación del material a temperaturas inferiores a las empleadas en métodos convencionales. En este sentido, el papel de la presión es doble:

- Por una parte mejora la compactación de los materiales reduciendo la porosidad en verde, permitiendo que la distribución de la temperatura a lo largo de la muestra sea más homogénea.
- Contribuye a la eliminación de los aglomerados mejorando la homogeneidad y evitando defectos en el material final.

La Figura 11 muestra la variación de la temperatura en la dirección radial a 100°C en función de la presión externa [39]. Puede observarse como la distribución inicial de temperaturas es más homogénea para valores de presión más elevados. Por lo tanto, para favorecer tanto la densificación como la homogeneidad en los materiales sinterizados por SPS es conveniente aplicar una presión lo más elevada posible. La limitación en la presión aplicada vendrá dada por la célula de carga del equipo de SPS y, principalmente, por la resistencia mecánica de los moldes de grafito.

Debe tenerse en cuenta que el SPS es una técnica que aplica presión y temperatura de manera simultánea. Por este motivo, los mecanismos que operan en la sinterización serán los mismos que operan en la deformación a alta temperatura de los materiales. En consecuencia, los materiales de mayor resistencia a la deformación serán también los que presenten más dificultades para sinterizar.

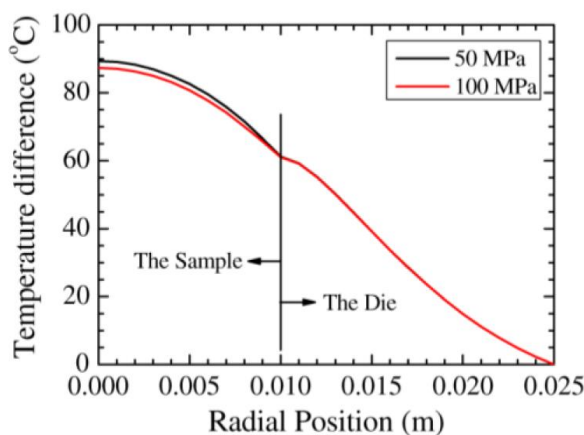


Figura 11. Efecto de la presión externa en la diferencia de temperaturas a lo largo de la dirección radial en el momento en que la superficie del pistón (20mm de diámetro) alcanza 1000°C [39].

### 1.5.2.5 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO.

La velocidad de calentamiento es uno de los factores clave en la distribución de temperaturas en el SPS. A medida que aumenta la velocidad de calentamiento se

incrementa también la diferencia de temperaturas entre el molde y el centro de la muestra, dando lugar a gradientes de temperatura. Este hecho se demuestra en la Figura 12. Estos datos, publicados por Wang y colaboradores muestran que las muestras sinterizadas a velocidades de calentamiento elevadas presentan inicialmente un mayor gradiente de temperaturas y, por lo tanto, dan lugar a distribuciones de tamaño de grano más heterogéneas.

LA Stanciu y colaboradores constataron sin embargo que velocidades de calentamiento más elevadas daban lugar a tamaños de grano más pequeños. Shen [37] y colaboradores detectaron una disminución de la densidad a medida que aumentaba la velocidad de calentamiento, a pesar de que las muestras sinterizadas con una velocidad de calentamiento mayor presentaban un tamaño de grano más pequeño.

De los estudios encontrados en la literatura sobre la sinterización de alúmina por SPS puede concluirse que los factores clave para conseguir un material microestructuralmente homogéneo son los siguientes:

- Velocidades de calentamiento no muy altas.
- Empleo de presiones elevadas

El resto de parámetros debe adecuarse en función de la microestructura deseada.

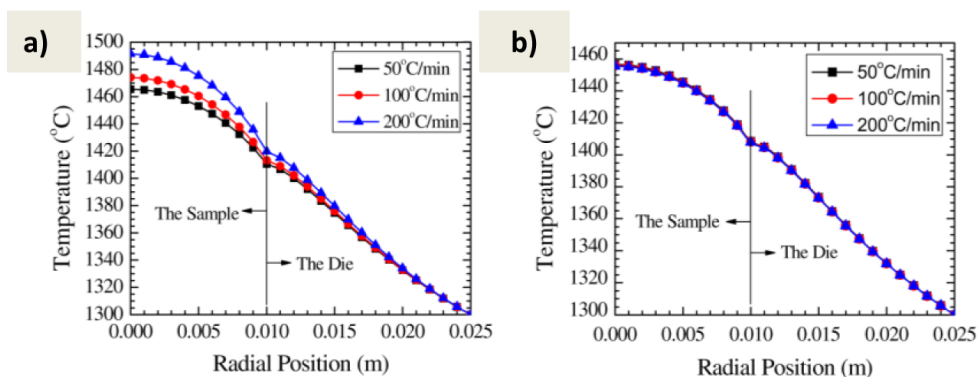


Figura 12. Distribución de temperaturas en la dirección radial en función de la velocidad de calentamiento en una muestra de alúmina sinterizada a 1300°C con una velocidad de calentamiento de 100°C/min y una presión externa de 50MPa. A) tiempo de estancia 0 y b) tras 2min de tiempo de estancia.

### 1.5.3 EQUIPAMIENTO UTILIZADO.

La Figura 13 muestra un esquema de la configuración básica de un equipo de SPS. Esta consiste en un sistema de prensado uniaxial, una cámara de refrigeración, un generador de corriente eléctrica y un pirómetro que mide la temperatura del sistema.

El equipo de SPS empleado en esta Tesis Doctoral ha sido diseñado por la casa FCT Systeme GmbH, concretamente se trata del modelo HP D 25/1.

El equipo permite trabajar en vacío y en atmósfera inerte o reductora. No es posible realizar sinterizaciones en medio oxidante para evitar la oxidación de los moldes de grafito.

El equipo registra la temperatura mediante un pirómetro óptico situado en la parte superior de la cámara y un pirómetro situado en la parte frontal, de manera que lo que se registra es la temperatura del molde de grafito que contiene la muestra, bien en el centro, bien en los bordes. La temperatura de trabajo máxima permitida por el equipo es de 2400°C para el trabajo con atmósferas de vacío o de gas inerte, y de 1800°C para las sinterizaciones realizadas en atmósfera de  $H_2$ . A temperaturas superiores no es posible operar debido a que podrían generarse compuestos muy tóxicos (cianuros) a partir de los moldes de grafito. Asimismo el equipo permite aplicar velocidades de calentamiento de hasta 600°C/min. Sin embargo no es aconsejable cuando se trabaja con materiales aislantes emplear velocidades de calentamiento muy elevadas debido a que, al no pasar la corriente por la muestra, pueden crearse gradientes de temperatura que den lugar a diferencias microestructurales entre los bordes en contacto con las paredes del molde y el centro de la muestra.

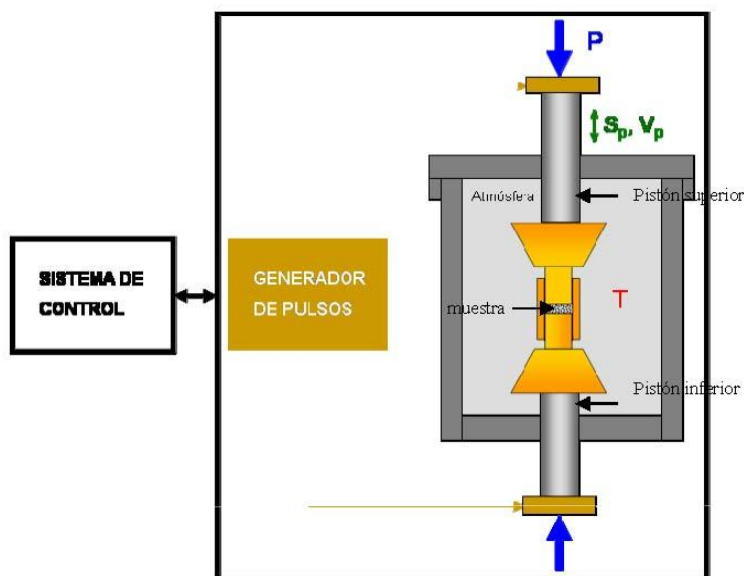


Figura 13. Esquema de un equipo de SPS.

La fuerza máxima que permite ejercer el pistón del equipo es de 250KN. Sin embargo la fuerza máxima aplicable está limitada por la resistencia de los componentes de grafito del equipo a la temperatura de trabajo (normalmente la presión máxima a la que se puede someter el molde es de 80-100MPa).

El equipo también permite registrar la velocidad de contracción del sistema y la contracción total a lo largo del proceso con una precisión de 0,001mm/min y 0,01mm mediante un sistema de medición de carrera del pistón que presiona la muestra.

Las muestras que pueden hacerse mediante este equipo tienen una dimensión máxima de 80mm y altura variable en función de la relación de compresión del material y del

recorrido máximo de pistón que permite el equipo (suponiendo una relación de compresión de 1 a 2, la altura máxima que podrían tener las piezas sería de 47,5mm). Asimismo el equipo ofrece una gran versatilidad, pudiéndose sinterizar muestras con formas complejas o pastillas múltiples.

## 1.6. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] **Sharma PK, Varadan VV, Varadan VK.** A critical role of pH in the colloidal synthesis and phase transformation of nano size  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with high surface area. *Journal of the European Ceramic Society* 2003;23:659.
- [2] **Levin I, Brandon D.** Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. *Journal of the American Ceramic Society* 1998;81:1995.
- [3] **Toofan J, Watson PR.** The termination of the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) surface: a LEED crystallography determination. *Surface Science* 1998;401:162.
- [4] **Bilde-Sørensen JB, Lawlor BF, Geipel T, Pirouz P, Heuer AH, Lagerlöf KPD.** On basal slip and basal twinning in sapphire  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Basal slip revisited. *Acta Materialia* 1996;44:2145.
- [5] **Krell A, Klimke J, Hutzler T.** Advanced spinel and sub- $\mu$ m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for transparent armour applications. *Journal of the European Ceramic Society* 2009;29:275.
- [6] **R. Askeland,** editor *Ciencia e ingeniería de materiales* Editores IT,1998.
- [7] **Webster TJ, Siegel RW, Bizios R.** Design and evaluation of nanophase alumina for orthopaedic/dental applications. *Nanostructured Materials* 1999;12:983.
- [8] **Zhang Y, Lawn B.** Long-term strength of ceramics for biomedical applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 2004;69B:166.
- [9] **Barbara K-H.** Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment. *Advances in Colloid and Interface Science* 2004;110:19.
- [10] **Niihara K.** New Design Concept of Structural Ceramics–Ceramic Nanocomposites. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1991;99:974.
- [11] **Zhan GD, Mukherjee AK.** Carbon nanotube reinforced alumina-based ceramics with novel mechanical, electrical, and thermal properties. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 2004;1:161.
- [12] **Reveron H, Zaafrani O, Fantozzi G.** Microstructure development, hardness, toughness and creep behaviour of pressureless sintered alumina/SiC micro-nanocomposites obtained by slip-casting. *Journal of the European Ceramic Society*;30:1351.
- [13] **Levin I, Kaplan WD, Brandon DG, Layyous AA.** Effect of SiC Submicrometer Particle Size and Content on Fracture Toughness of Alumina–SiC “Nanocomposites”. *Journal of the American Ceramic Society* 1995;78:254.
- [14] **Veprek S, Zhang RF, Veprek-Heijman MGJ, Sheng SH, Argon AS.** Search for ultrahard materials and recent progress in the understanding of hardness enhancement and properties of nanocomposites. *Diffusion and Defect Data Pt.B: Solid State Phenomena*, vol. 159. p.1.
- [15] **Moto K, Abubakar Z, Setiarini L.** The influence of amorphous phase to plastic hardness of super- and ultrahard nanocomposites. *International Journal of Nanoscience* 2005;4:509.
- [16] **Veprek S, Argon AS, Zhang RF.** Origin of the hardness enhancement in superhard nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and ultrahard nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiSi<sub>2</sub> nanocomposites. *Philosophical Magazine Letters* 2007;87:955.
- [17] **Rafaja D, Klemm V, Motylenko M, Schwarz MR, Barsukova T, Kroke E, Frost D, Dubrovinsky L, Dubrovinskaja N.** Synthesis, microstructure and

hardness of bulk ultrahard BN nanocomposites. *Journal of Materials Research* 2008;23:981.

[18] **Veprek-Heijman MGJ, Veprek RG, Argon AS, Parks DM, Veprek S.** Non-linear finite element constitutive modeling of indentation into super- and ultrahard materials: The plastic deformation of the diamond tip and the ratio of hardness to tensile yield strength of super- and ultrahard nanocomposites. *Surface and Coatings Technology* 2009;203:3385.

[19] **Suárez M, Esteban-Tejeda L, Malpartida F, Fernández A, Torrecillas R, Moya JS.** Biocide activity of diatom-silver nanocomposite. *Mater. Lett.*;64:2122.

[20] **Rodriguez-Suarez T, Bartolomé JF, Smirnov A, Lopez-Esteban S, Díaz LA, Torrecillas R, Moya JS.** Electroconductive Alumina/TiC/Ni nanocomposites obtained by Spark Plasma Sintering. *Ceramics International*;37:1631.

[21] **Ashby MF, Verrall RA.** Diffusion-accommodated flow and superplasticity. *Acta Metallurgica* 1973;21:149.

[22] **Charit I, Chokshi AH.** Experimental evidence for diffusion creep in the superplastic 3 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia. *Acta Materialia* 2001;49:2239.

[23] **Chen G, Wang X, Zhang K.** Research on the superplastic deformation behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3-YTZ nanocomposite. *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng/Rare Metal Materials and Engineering* 2005;34:297.

[24] **Chihara K, Shinoda Y, Akatsu T, Wakai F.** Superplastic deformation of silicon nitride nanocomposite at high strain rates. *Key Engineering Materials*, vol. 317-318, 2006. p.403.

[25] **Xie J, Chen G, Wang X, Dong H.** Fabrication and superplasticity of alumina-based multi-phase nanocomposite ceramics. *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng/Rare Metal Materials and Engineering* 2007;36:239.

[26] **Hulbert DM, Jiang D, Kuntz JD, Kodera Y, Mukherjee AK.** A low-temperature high-strain-rate formable nanocrystalline superplastic ceramic. *Scripta Materialia* 2007;56:1103.

[27] **Descamps P, O'Sullivan D, Poorteman M, Descamps JC, Leriche A, Cambier F.** Creep behaviour of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC nanocomposites. Meeting on New Developments in High Temperature Materials. Istanbul, Turkey, 1998. p.2475.

[28] **Dixon-Stubbs PJ, Wilshire B.** Creep of hot-pressed silicon nitride ceramics. *Journal of Materials Science* 1979;14:2773.

[29] **Torrecillas R, Schehl M, Díaz LA, Menéndez JL, Moya JS.** Creep behaviour of alumina/YAG nanocomposites obtained by a colloidal processing route. *Journal of the European Ceramic Society* 2007;27:143.

[30] **Koch CC, editor Nanostructure materials.** Processing, properties and potential applications. Norwich, New York, 2002.

[31] **Conrad H.** Influence of an electric or magnetic field on the liquid-solid transformation in materials and on the microstructure of the solid. *Materials Science and Engineering A* 2000;287:205.

[32] **Conrad H, Yang D.** Effect of an electric field on the plastic deformation kinetics of electrodeposited Cu at low and intermediate temperatures. *Acta Materialia* 2002;50:2851.

[33] **Bertolino N, Garay J, Anselmi-Tamburini U, Munir ZA.** High-flux current effects in interfacial reactions in Au-Al multilayers. *Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties* 2002;82:969.

- [34] **Garay JE, Anselmi-Tamburini U, Munir ZA.** Enhanced growth of intermetallic phases in the Ni-Ti system by current effects. *Acta Materialia* 2003;51:4487.
- [35] **Anselmi-Tamburini U, Gennari S, Garay JE, Munir ZA.** Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions. *Materials Science and Engineering A* 2005;394:139.
- [36] **Chen W, Anselmi-Tamburini U, Garay JE, Groza JR, Munir ZA.** Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: I. Effect of dc pulsing on reactivity. *Materials Science and Engineering A* 2005;394:132.
- [37] **Shen ZJ, Johnsson M, Zhao Z, Nygren M.** Spark plasma sintering of alumina. *Journal of the American Ceramic Society* 2002;85:1921.
- [38] **Wang C, Zhao Z, Cheng L.** Finite element modeling of temperature distribution in spark plasma sintering. *Key Engineering Materials*, vol. 434-435. p.808.
- [39] **Wang C, Cheng L, Zhao Z.** FEM analysis of the temperature and stress distribution in spark plasma sintering: Modelling and experimental validation. *Computational Materials Science*;49:351.
- [40] **Menendez MS.** Materiales cerámicos policristalinos de  $Al_2O_3$  y YAG con funcionalidad óptica. Departamento de Química Física y Analítica. Oviedo: Universidad de Oviedo, 2009.



***CAPÍTULO 2: OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO.***

---



El objetivo general de la presente Tesis Doctoral es la **obtención de materiales cerámicos multifuncionales constituidos por una matriz de alúmina**, que permitan su utilización para **aplicaciones ópticas** y para **aplicaciones estructurales a alta temperatura**. De esta manera, se pretende, mediante el uso de segundas fases y un diseño microestructural adecuado, conferir a la alúmina funcionalidades distintas a las intrínsecamente conocidas para este material. En el caso de los materiales con aplicaciones ópticas nuestras investigaciones persiguen como resultado la obtención de materiales transparentes en el rango del visible y el infrarrojo (IR-Vis) que combinen dicha funcionalidad con las buenas propiedades mecánicas de la alúmina. En el campo de los materiales estructurales a alta temperatura pretendemos ser capaces de diseñar nuevos materiales con mejores características termomecánicas a los actualmente conocidos y utilizados en diversas aplicaciones.

Durante la realización de este trabajo se establecieron los siguientes objetivos parciales:

- Estudiar el **efecto de las segundas fases** sobre las propiedades ópticas y estructurales a alta temperatura.
- Utilizar la técnica de sinterización **Spark Plasma Sintering, SPS**, como herramienta para densificar los materiales y conseguir el control microestructural necesario en cada una de las aplicaciones propuestas.
- Conocer la **relación entre la microestructura y las propiedades de comportamiento**.

Para la consecución de los objetivos anteriormente indicados se ha seguido la siguiente metodología de trabajo:

- Selección de las segundas fases más convenientes en función de la aplicación objetivo. En el caso de los materiales para aplicaciones ópticas se seleccionaron fases no absorbentes en el rango IR-Vis (como la ceria o el YAG). Las fases de refuerzo en el caso de los materiales resistentes a la deformación a alta temperatura fueron fases duras (Carburo de silicio) o que por su morfología (microfibras de alúmina) eran capaces de inhibir los mecanismos de deformación de la alúmina a alta temperatura.
- Selección del método de procesamiento para la obtención del polvo cerámico de partida así como del porcentaje más adecuado de segunda fase. Se emplearon en función del caso, métodos de deposición-precipitación de la segunda fase a través de precursores, o bien métodos de mezcla coloidal de polvos cerámicos comerciales.
- Estudio del efecto que tienen las condiciones de sinterización en el SPS (atmósfera, temperatura y tiempo de estancia) sobre la microestructura final de los diferentes materiales. En este sentido, los parámetros microestructurales a tener en cuenta fueron: tamaño de grano de la matriz, tamaño de grano de la segunda fase y situación de la segunda fase con respecto a la matriz (englobadas en el interior de los granos o en borde de grano).
- Caracterización de las propiedades, ópticas o estructurales a alta temperatura, según el caso, de los materiales finales. De esta manera se ha pretendido determinar el efecto de la microestructura (obtenida a través de un

procesamiento y unas condiciones de sinterización concretas) sobre las propiedades finales del material.

***CAPÍTULO 3: TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN.***

---



A continuación se presenta una pequeña descripción de las diferentes técnicas de caracterización empleadas en este trabajo, con una breve explicación del fundamento teórico de las mismas.

### 3.1 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD.

La densidad de un material puede determinarse de distintas formas dependiendo del grado y tipo de porosidad existente en el mismo. Así, podemos hablar de densidad teórica o real que corresponde a la del material sin poros y densidad aparente, que tiene en cuenta el volumen del material y de su porosidad [1].

#### 3.1.1 DENSIDAD REAL (PICNOMETRÍA DE GAS).

La densidad real de un material es la relación entre la masa del mismo y el volumen que ocupa.

Para determinar su valor en un sólido es necesario conocer el volumen con exactitud. Factores como la presencia de porosidades pueden introducir error en la medida y dar un valor de volumen superior al real.

Para evitar este problema es necesario emplear en la medida del volumen de la pieza, líquidos o gases capaces de penetrar a través de los poros o bordes de grano, permitiendo de esta manera obtener un valor más preciso.

Basándose en lo anterior, para poder realizar medidas de densidad a los materiales en polvo se emplea un picnómetro de helio. Este equipo mide el volumen de gas desplazado por el sólido a medir. El principio de esta técnica se basa en relacionar los volúmenes y las presiones de dos recintos complementarios entre sí. Uno de los recintos es la celda de medida, donde va alojada la muestra ( $V_{\text{celda}}$ ) y otro es un volumen conocido y calibrado de expansión ( $V_{\text{exp}}$ ) del gas helio. Ambos recintos se encuentran comunicados por una válvula.

Se mide la presión hasta llenar la cámara de la muestra y cuando ésta se descarga a una segunda cámara. El gas helio se introduce rápidamente en los microporos de la muestra sin ser absorbido por la misma, por lo que solamente el sólido real desplaza el gas. El volumen de la muestra se calcula mediante la ecuación de los gases ideales:

$$V_{\text{Muestra}} = V_{\text{Celda}} - \frac{V_{\text{exp}}}{\frac{P_1 - P_a}{P_2 - P_a} - 1} \quad (1)$$

Donde:

- $P_1$ : presión del gas dentro de la celda de medida.
- $P_2$ : presión existente cuando se comunican los recintos de medida y expansión.
- $P_a$ : presión dentro del volumen de expansión.

El aparato repite el análisis hasta que las medidas sucesivas convergen en un valor de volumen. Puesto que el peso de la muestra es conocido se calcula su densidad. En esta memoria se ha empleado un picnómetro Accupyc 1330 con celdilla de  $1\text{cm}^3$  para la determinación de las densidades de los polvos cerámicos.



Figura 14. Picnómetro empleado en las medidas de densidad real.

### 3.1.2 DENSIDAD APARENTE (MÉTODO DE ARQUÍMEDES).

La densidad aparente de un material sólido es el cociente entre su masa seca y el volumen aparente, que es la suma del volumen del sólido más el volumen de los poros cerrados.

Los poros son las cavidades o canales que presenta un material y pueden ser de diversos tipos, tal y como se representa en la Figura 15.

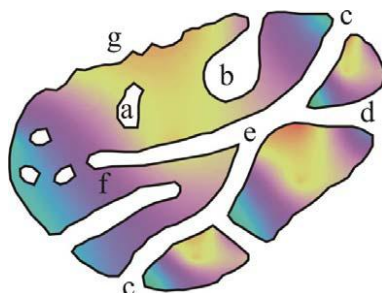


Figura 15. Tipos de porosidad de una material: a) corresponde a la porosidad aislada o cerrada; b) y f) son ejemplos de porosidad abierta por un extremo; g) corresponde a la rugosidad de material que puede considerarse porosidad si la profundidad supera al ancho.

Para determinar la densidad aparente en las muestras sinterizadas, se ha recurrido a la norma ASTM C 373-88, que se basa en el principio de Arquímedes. El procedimiento seguido ha sido el siguiente: La muestra se pone a hervir en agua desionizada durante 5 horas, se deja reposar otras 24 horas más y luego se determina el peso sumergido ( $M_2$ ) en una balanza analítica (Sartorius LA120S) con una precisión de  $\pm 0.0001$  g y un accesorio (accesorio para Arquímedes Sartorius YDK 01-OD) para medir la masa sumergida. Posteriormente, se seca al menos durante 5 horas a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  y se pesa ( $M_1$ ). La densidad aparente se calcula con la fórmula:



$$D_{aparente} = \frac{M1}{M1 - M2} \cdot D_L \quad (2)$$

Donde:

$D_L$ : Densidad del líquido de inmersión a la temperatura del ensayo.

### 3.2 DETERMINACIÓN DE LAS FASES CRISTALINAS.

#### 3.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización estructural de alta precisión, versátil y no destructiva. Consiste en hacer incidir un haz de rayos X a través de un cristal o polvo cristalino de la sustancia sujeta a estudio.

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando los rayos X alcanzan un átomo interactúan con sus electrones exteriores. Estos reemiten la radiación electromagnética incidente en diferentes direcciones y con pequeños cambios en su frecuencia. Este fenómeno se conoce como dispersión de Rayleigh.

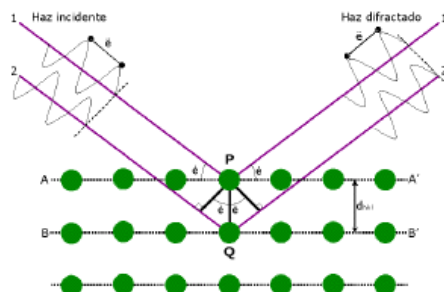


Figura 16. Interacción de los rayos X con los átomos.

Los rayos X reemitidos desde átomos cercanos interfieren entre sí constructiva o destructivamente. Cuando los rayos X atraviesan un material cristalino los átomos, al estar agrupados de manera ordenada, difunden la radiación simultáneamente, reforzando el frente de onda en algunas direcciones privilegiadas (interferencia constructiva). Este fenómeno es lo que se conoce como difracción. La condición para que una familia de planos paralelos difracte un haz de rayos viene dada por la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad (3)$$

Donde:

- $n$  es un número entero.
- $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X.
- $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina.

- $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Trazando las posiciones angulares y las intensidades de los picos producidos por la radiación resultante se genera un espectro que es característico de la muestra y sirve para caracterizarla estructuralmente.

Para la determinación de las fases cristalinas presentes en los distintos materiales estudiados en esta Tesis Doctoral se ha empleado un difractómetro de rayos X con geometría Bragg-Brentano, donde los rayos filtrados divergen desde una línea de origen e inciden sobre la muestra en polvo. Los rayos difractados por los planos cristalinos son recogidos por un detector y convertidos en impulsos eléctricos que se traducen en un gráfico característico.

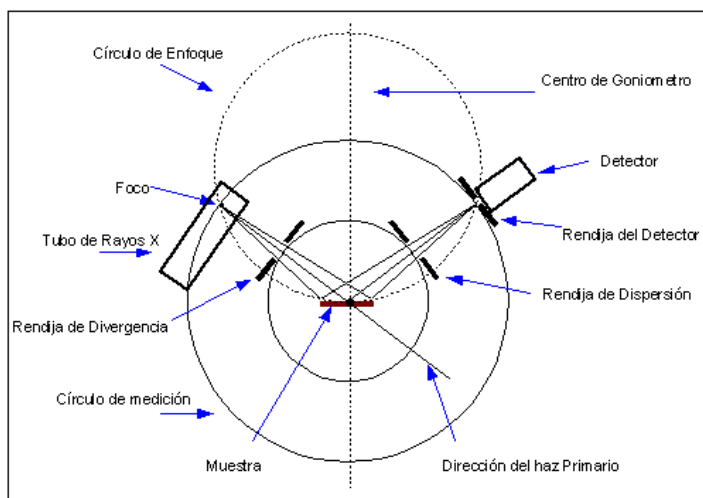


Figura 17. Esquema de la geometría Bragg-Brentano.

El equipo de análisis utilizado para el análisis de las fases cristalinas de los materiales es un difractómetro de la casa Bruker modelo D8, empleando las siguientes condiciones de trabajo: anticátodo de cobre con una intensidad de 30 mA y un voltaje de 40kV. El tamaño de paso de medida fue de  $0.02^\circ$  y el tiempo de medida de 0.3s. El barrido angular se efectuó entre  $15$  y  $65^\circ$ . Las rendijas de apertura y de dispersión de 2 mm (equivalente a  $1^\circ$ ), la apertura de la rendija del detector de 1 mm (equivalente a  $0.18^\circ$ ). Se ha empleado la radiación  $K\alpha$  del cobre ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ).

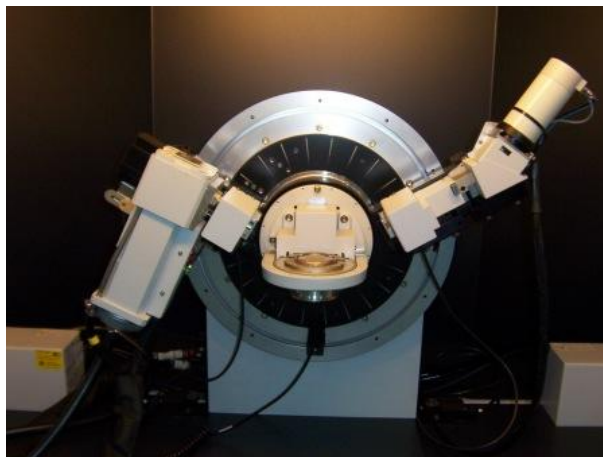


Figura 18. Detalle del equipo de difracción Bruker D8 empleado.

### **3.2.2 DETERMINACIÓN DE LOS ESTADOS DE OXIDACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMISIÓN DE RAYOS X.**

Esta técnica utiliza una fuente de rayos X para ionizar los electrones de una muestra sólida y mide la energía de enlace de esos electrones, que es característica de cada elemento químico y los enlaces asociados al mismo hasta una profundidad de muestra de entre 3 y 5 nanómetros. Por lo tanto, se puede cuantificar la relación atómica de los constituyentes de la superficie, así como obtener información acerca del estado de oxidación de los mismos. Las muestras se pueden inclinar para variar la distancia de penetración de los electrones y determinar, por lo tanto, la profundidad de distintas capas sobre la superficie de la muestra.

Los análisis XPS fueron realizados en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), empleando para ello un espectrómetro SPECS con resolución lateral (35  $\mu\text{m}$ ) equipado con un analizador de electrones hemisférico (SPECS Phoibos150) con detector bidimensional DLD (multicanal -9 segmentos- y 2D) y usando como fuente de excitación radiación monocromática de Al- $K_{\alpha}$  para la fuente de rayos X ( $h\nu = 1486.74$  eV). La presión base en la cámara de análisis se mantuvo en un rango de  $3 \cdot 10^{-10}$  mbar durante la adquisición de datos. El analizador operó en el modo de energía de paso 20 eV, siendo la energía de resolución total de 0.4 eV.

### **3.3 DETERMINACIÓN DE LA MORFOLOGÍA Y LA MICROESTRUCTURA POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.**

#### **3.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.**

El microscopio de transmisión, como todos los microscopios electrónicos, utiliza un haz de electrones como radiación incidente. Esta radiación, al tener una longitud de onda mucho menor que la de la luz permite aumentar en gran medida la resolución. Con este equipo se pueden observar estructuras mucho más pequeñas, logrando aumentar la imagen hasta un millón de veces. Este tipo de microscopios tienen un poder de resolución de fracciones de nm.

Las partes principales de un microscopio electrónico son:

- Cañón de electrones, que emite los electrones que chocan contra la muestra y crean una imagen aumentada.
- Lentes magnéticas, para obtener campos que dirigen y enfocan el haz de electrones.
- Sistema de vacío, se emplea en el interior del equipo debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire.
- Placa fotográfica o pantalla fluorescente que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.
- Sistema de registro que muestra la imagen que producen los electrones.

En la Figura 19 se puede observar el esquema de un microscopio TEM.

En el proceso de adquisición de la imagen una parte de los electrones son reflejados, otros son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Los electrones son acelerados por la aplicación de un potencial negativo que puede estar entre 100-1000 kV y son focalizados mediante dos lentes condensadoras sobre una muestra delgada, transparente a los electrones.

Luego los electrones son recogidos y focalizados por la lente objetivo dentro de una imagen intermedia ampliada. La imagen es ampliada aún más con las lentes proyectoras, con las cuales se controla el tamaño de la imagen en la pantalla fluorescente. Finalmente la imagen de la muestra se proyecta sobre una pantalla fluorescente o una película fotográfica.

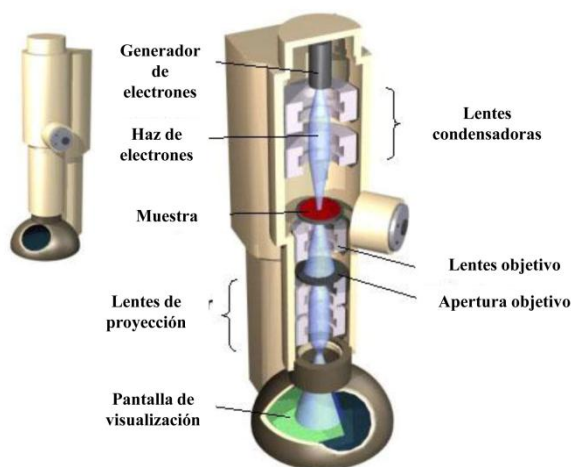


Figura 19. Esquema de un equipo de microscopía electrónica de transmisión.

En un microscopio de transmisión se emplean dos métodos para obtener la imagen, el de campo claro y el de campo oscuro. En el de campo claro, que es el más utilizado, la imagen se forma a partir del haz transmitido, que no ha sufrido dispersión. Como

resultado se obtiene una imagen del objeto oscura sobre un fondo brillante. (Ver esquema en la Figura 20). En la de campo oscuro, se utilizan los electrones dispersados, obteniéndose una imagen brillante sobre un fondo oscuro.

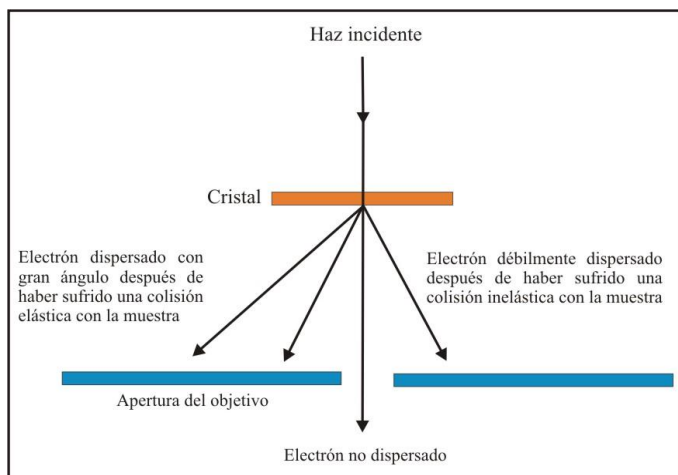


Figura 20. Formación de una imagen mediante microscopía electrónica de transmisión de campo claro.

El microscopio electrónico de transmisión empleado fue un JEOL 2000FX, de 200 kV de voltaje, perteneciente a los Servicios Científico-técnicos de la Universidad de Oviedo. Los trabajos realizados mediante esta técnica se centraron en el estudio de la morfología, el tamaño y la cristalinidad de las muestras en polvo.



Figura 21. Detalle del microscopio electrónico de transmisión JEOL 2000FX.

### 3.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

El microscopio electrónico de barrido es una técnica de análisis utilizada para la observación de todo tipo de materiales, tanto orgánicos como inorgánicos. Permite caracterizar morfológicamente una superficie mediante el recorrido a modo de barrido de un haz fino de electrones sobre la muestra. Además, mediante el uso de los accesorios adecuados es posible realizar un microanálisis elemental.

El microscopio electrónico de barrido, conocido por sus siglas inglesas SEM, utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen.

Este equipo consiste en un sistema que permite crear y desviar un haz de electrones, así como medir las variaciones del parámetro escogido, denominado coeficiente de emisión electrónica secundaria. También consta de un dispositivo que permite la reconstrucción de la imagen del objeto y grabarla. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones.

El fundamento de esta técnica se basa en que cuando los electrones (con energía del orden de kilovoltios) chocan contra una muestra sólida, se emiten electrones de energías diversas y radiación, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes.

En el proceso de observación de una muestra se generan una variedad de señales:

- Electrones secundarios: son emitidos por el material y provienen de capas situadas en la superficie hasta una profundidad de algunos nanómetros y se utilizan preferentemente para las observaciones morfológicas del mismo.
- Electrones retrodispersados: son empleados para la discriminación de fases existentes dentro del material observado, dado que su producción es proporcional al número atómico Z.
- Electrones Auger: se producen cuando un electrón de una capa interna de un átomo es expulsado por un aporte exterior de energía (por ejemplo por un electrón primario) y reemplazado por un electrón de una capa más exterior. La energía disponible puede disiparse en forma de radiación o cederse a otro electrón del átomo. Este electrón Auger es emitido con una energía característica del material irradiado y el fenómeno puede servir al microanálisis de la muestra o para reconstruir las imágenes de repartición de los elementos químicos en los primeros nanómetros de la superficie (técnica de microanálisis de capas finas).
- Rayos X: los electrones producidos en el filamento del microscopio electrónico se hacen incidir sobre la superficie de un material, se produce una excitación de éste y una emisión de radiación. Parte de esta radiación es de tipo rayos X, con una energía y longitud de onda propias del material, lo que permite deducir y cuantificar los elementos químicos que lo componen.
- Luz.
- Calor.
- Electrones transmitidos: son los electrones capaces de atravesar la muestra.

En la Figura 22 se expone un diagrama en donde se detallan las señales anteriores.

En este estudio se ha empleado la técnica de microscopía electrónica de barrido para la observación microestructural de los materiales. El equipo empleado ha sido un microscopio electrónico de sobremesa de la casa Hitachi, modelo TM3000 que trabaja

con electrones restrodispersados y está dotado de una unidad de EDX que permite además conocer se manera cualitativa la composición química de las muestras. El equipo puede trabajar a tres voltajes distintos: 5kV, 15kV y en modo Analy. La resolución máxima que permite el equipo es de 30K.

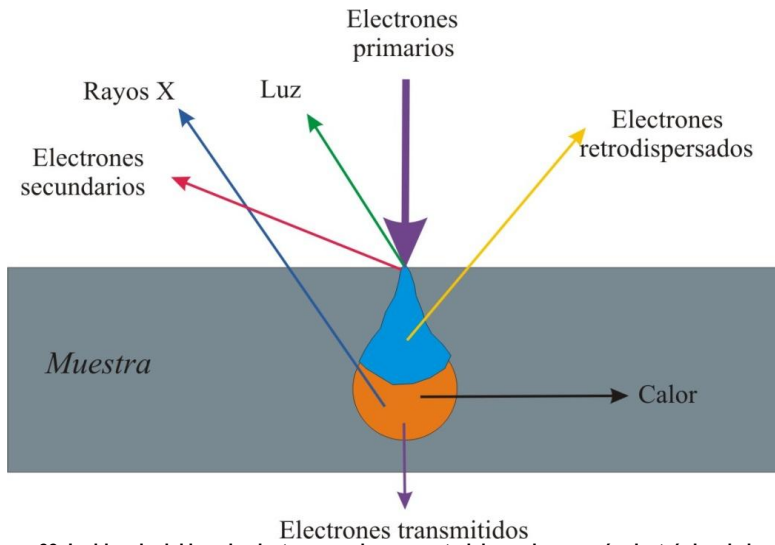


Figura 22. Incidencia del haz de electrones sobre un material en microscopía electrónica de barrido.

### 3.3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO- EMISIÓN DE CAMPO.

Frente a la microscopía SEM tradicional, los nuevos microscopios de barrido trabajan utilizando como fuente de electrones un cañón de emisión de campo (Field Emission Gun, FEG) que proporcionan haces de electrones de alta y baja energía más focalizados, lo que permite mejorar la resolución espacial, minimizar cargas sobre el espécimen a observar, causando además menos daños en muestras sensibles. Ésta nueva generación de microscopios (FE-SEM) resultan más adecuados para la observación.

Este tipo de técnica se ha empleado para la caracterización microestructural de los nanomateriales. El modelo empleado fue un microscopio de la casa ZEISS, modelo *Ultraplus*.



Figura 23. Detalle del microscopio electrónico de emisión de campo Zeiss Ultraplus.

### 3.4 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA.

En esta Tesis Doctoral se han empleado dos técnicas de espectroscopía (la espectrofotometría y la espectroscopía FT-IR) para la determinación de la transmitancia de los materiales con aplicaciones ópticas.

La **transmitancia** (**T**) de un material es la relación entre la cantidad de radiación transmitida que llega al detector una vez que ha atravesado la muestra,  $I_t$ , y la cantidad de radiación que incidió sobre ella,  $I_o$ , y se representa normalmente en tanto por ciento:

$$\% T = I_t/I_o \times 100 \quad (4)$$

La transmitancia nos da una medida física de la relación de intensidad incidente y transmitida al pasar por la muestra.

La **absorbancia** (**A**) es un concepto más relacionado con la muestra puesto que nos indica la cantidad de luz absorbida por la misma, y se define como el logaritmo de  $1/T$ , en consecuencia:

$$A = \log 1/T = -\log T = -\log I_t/I_o \quad (5)$$

Cuando la intensidad incidente y transmitida son iguales ( $I_o = I_t$ ), la transmitancia es del 100% e indica que la muestra no absorbe a una determinada longitud de onda, y entonces  $A$  vale  $\log 1=0$ .

El fundamento de la espectroscopía se basa en la capacidad que tienen las moléculas para absorber radiaciones. Las moléculas pueden absorber la energía procedente de una radiación electromagnética y almacenarla en forma de energía interna. Cuando una radiación electromagnética (de una longitud de onda determinada) es absorbida por una molécula se origina un salto desde un estado energético basal o fundamental,  $E_1$ , a un estado de mayor energía (estado excitado),  $E_2$ . Y sólo se absorberá la energía



que permita el salto al estado excitado. Cada molécula tiene una serie de estados excitados (o bandas) que la distingue del resto de moléculas. Las longitudes de onda que puede absorber y la eficiencia con que se absorben dependen de los enlaces químicos y de las condiciones del medio. Como consecuencia, la absorción que a distintas longitudes de onda presenta una molécula (espectro de absorción) constituye una señal de identidad de la misma. Por último, la molécula en forma excitada libera la energía absorbida hasta el estado energético fundamental.

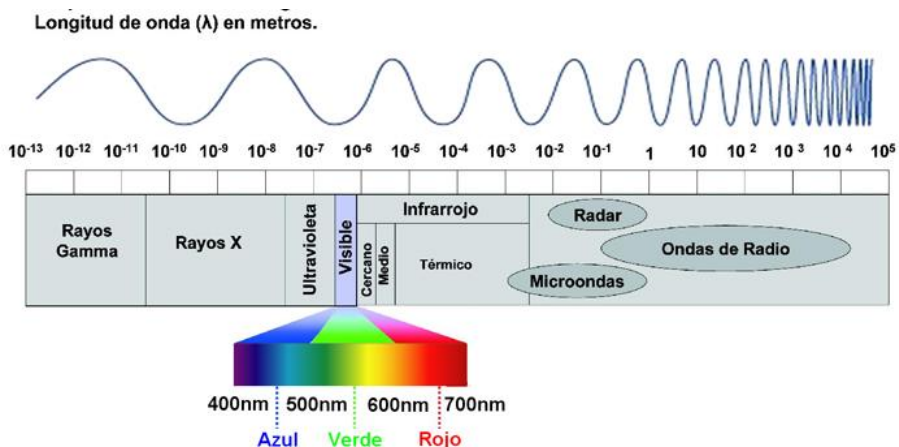


Figura 24. Espectro electromagnético.

Estas características hacen que este conjunto de técnicas sean ampliamente empleadas para la caracterización y determinación de moléculas. En este trabajo, sin embargo se han empleado diferentes tipos de espectroscopía para determinar el rango en que la muestra permite el paso de radiación a su través y el porcentaje de radiación que es capaz de transmitir (transmitancia)

### 3.4.1 ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS.

La **espectroscopía ultravioleta-visible** o **espectrofotometría ultravioleta-visible** (UV/VIS) utiliza la radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas. La espectroscopía UV-visible se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas. Se utiliza de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados.

En este trabajo se ha empleado esta técnica para determinar la transparencia de los materiales con funcionalidad óptica en la región del espectro electromagnético UV/Vis. Para realizar las medidas se ha empleado un espectrofotómetro de la casa *JASCO V-660*.

### 3.4.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA FT-IR.

Es la rama de la espectroscopía que trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético. Para medir la muestra se registra la cantidad de luz absorbida a cada longitud de onda. Esto puede lograrse escaneando el espectro con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda con el tiempo, o usando la transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual muestra las longitudes de onda que la muestra absorbe y permite la interpretación del tipo de enlaces que están presentes.

Esta técnica funciona exclusivamente con enlaces covalentes. Para la caracterización de la transmitancia en el infrarrojo se emplearon dos espectrómetros; un espectrómetro *Bruker IFS 66V FTIR* para la región del infrarrojo cercano (rangos de longitudes de onda de 0.9 to 2.5  $\mu\text{m}$ ) y un espectrómetro modelo *Nicolet 20 SXC FTIR* para la del infrarrojo medio (de 2.5 to 7  $\mu\text{m}$ ).

### 3.5 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.

#### 3.5.1 ENSAYOS DE INDENTACIÓN.

Una de las técnicas más comunes en la caracterización de las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos es el ensayo de dureza Vickers[2]. Este tipo de ensayo se basa en el uso de un indentador de punta de diamante de geometría piramidal con un vértice  $136^\circ$ , que indenta la superficie pulida de la muestra por aplicación de una carga.

Los ensayos de indentación en algunos cerámicos suelen presentar algunos problemas debido a su naturaleza frágil, que lleva a la formación de grietas que se propagan por debajo de la superficie y que pueden provocar desconches en el material, haciendo la huella inservible para la caracterización mecánica. Sin embargo controlando la carga de ensayo es posible tanto conseguir huellas libres de grietas como huellas con grietas locales que surgen de los vértices de la impronta.

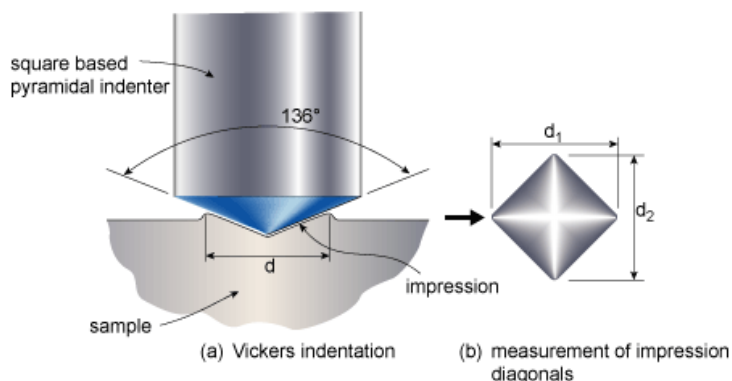


Figura 25. Ilustración del ensayo de dureza Vickers.

### 3.5.1.1 DUREZA VICKERS.

La dureza de un material es la resistencia que presenta frente a procesos de abrasión, desgaste o a la producción de marcas o fisuras en su superficie debido al contacto con otro material.

La dureza puede ser cuantificada por medio de la profundidad de penetración de un indentador duro (usualmente diamante) cargado perpendicularmente a la superficie plana del material a ensayar. La profundidad de penetración está relacionada con el área de contacto indentador-muestra y con la carga aplicada. La medida de dureza equivale a la carga dividida por el área de contacto. De esta manera se puede calcular la dureza del material conociendo la carga aplicada y midiendo las dos diagonales de la indentación.

La dureza Vickers se calcula empleando la fórmula:

$$H_v = 1,8544 * \frac{P}{d^2} \quad (6)$$

Donde:

- $P$ : Carga aplicada, Kgf.
- $d$ : Media aritmética de las diagonales de la huella de indentación, mm.

Para las medidas de microdureza se ha empleado un microindentador Buehler modelo 5103, en muestras pulidas hasta 1 micra, aplicando cargas de 2N (200g) con un tiempo de indentación de 10s. Para cada muestra se realizaron 30 indentaciones para asegurar una buena media de valores representativos de la dureza del material.

### 3.5.1.2 TENACIDAD POR INDENTACIÓN.

La medida de tenacidad por indentación permite obtener una estimación de la tenacidad de materiales de manera sencilla. Los requisitos fundamentales que deben cumplir las muestras para la realización de las medidas de tenacidad por indentación son las siguientes:

- Microestructura homogénea.
- Buen acabado superficial, libre de poros, grietas o ralladuras de pulido.

Una de las expresiones que relaciona la tenacidad KIC con la carga aplicada y la longitud de las grietas fue la desarrollada por Miranzo et al.[3]

$$K_{IC} = \frac{0.047 \cdot P}{(d^{0.42} \cdot c^{1.08}) \cdot [f(E/H_v)]} ; c/d > 2.8 \quad (7)$$

$$K_{IC} = \frac{0.0232 \cdot P}{(d \cdot c^{1/2}) \cdot [f(E/H_v)]} ; c/d < 2.8 \quad (8)$$

Donde:

$$f\left(\frac{E}{H_V}\right) = \frac{0.768 \cdot \left(\frac{E}{H_V}\right)}{0.05 + 0.612 \cdot \ln\left(\frac{E}{H_V}\right)} - 2 \quad (9)$$

Siendo  $H_V$  la dureza Vickers del material,  $P$  la carga aplicada,  $E$  el módulo elástico,  $d$  la media de las diagonales de las huellas y  $c$  la longitud promedio de las grietas.

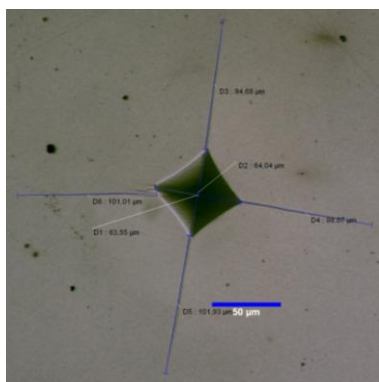


Figura 26. Fotografía de la indentación típica para medida de tenacidad.

Para las medidas de tenacidad por indentación se empleó Macro-micro-Durómetro marca LECO, modelo AMH43 automático. Software versión 1.4

### 3.5.2 ENSAYOS DE FLEXIÓN.

La resistencia de los materiales cerámicos suele determinarse generalmente mediante ensayos de flexión, debido a la sencillez de este método. La tensión de fallo y la deformación por flexión pueden calcularse fácilmente asumiendo la teoría de la viga simple, que requiere del cumplimiento de las siguientes condiciones:

- El comportamiento tensión-deformación es el mismo en tensión que en compresión.
- La probeta se deforma en un arco del círculo que describen los apoyos.
- Los efectos de fricción con los puntos de contacto son despreciables.

Las condiciones anteriores nunca se cumplen totalmente para los materiales reales. Pero, si la longitud de la probeta es mucho mayor que su anchura y que su espesor, las caras en tensión y en compresión son perfectamente planoparalelas, los puntos de contacto son cilindros que giran libremente de un material duro y la probeta apenas presenta deformación antes de su fractura, los resultados pueden considerarse válidos.

El equipo empleado para realizar las medidas ha sido una máquina de ensayos mecánicos (Instron 8520 con sistema de control Fast Track 8800y software

BlueHill2), que lleva acoplada una cámara de temperatura (Instron). Para la realización también fue necesario acoplar al equipo un dispositivo de flexión en tres puntos de alúmina para poder trabajar a alta temperatura y cuya distancia entre apoyos es de 15mm. El sistema está dotado de una célula de carga de 25KN, la temperatura máxima de trabajo permitida por el sistema es de 1500°C.

A partir de los datos de extensión y carga se pudo calcular la resistencia a la flexión en MPa para un ensayo de tres puntos.

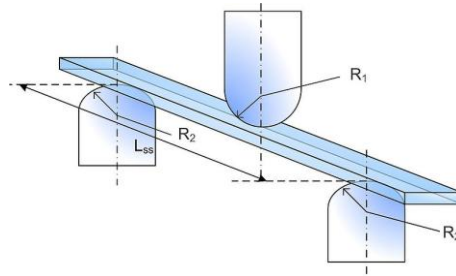


Figura 27. Esquema de un ensayo de flexión en tres puntos.

### 3.5.2.1 RESISTENCIA A LA FLEXIÓN.

La resistencia a la flexión de un material es su capacidad para soportar esfuerzos aplicados en su eje longitudinal entre los puntos de apoyo. Los esfuerzos inducidos por una carga de flexión son una combinación de esfuerzos de tracción, compresión y cizalla. La tensión máxima de fractura en el ensayo de flexión se denomina módulo de rotura o resistencia a la flexión.

En este trabajo se empleó el módulo de rotura a diferentes temperaturas para estudiar los efectos concretos de la sinterización por SPS en las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos. Dicho parámetro se calculó mediante la norma ASTM D790.

$$\sigma_f = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot b \cdot d^2} \quad (10)$$

Donde,

- $\sigma_f$  es la resistencia a la flexión en MPa.
- P: carga aplicada en (N)
- L: distancia entre apoyos en mm
- b: anchura de la probeta en mm.
- d: su espesor en mm.

### 3.5.2.2 TERMOFLUENCIA.

La deformación plástica que experimenta un material en función del tiempo cuando es sometido a una carga constante (inferior a su tensión de rotura) y a una temperatura elevada (por debajo de su punto de fusión) se define como termofluencia.

La caracterización de la deformación plástica a alta temperatura de los distintos materiales preparados en esta Tesis Doctoral se ha realizado también mediante ensayos de flexión en tres puntos, empleando para ello una dispositivo de flexión en tres puntos realizado en alúmina de pureza 99.99%.

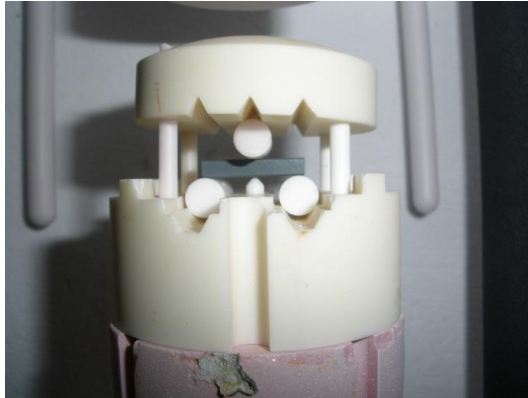


Figura 28. Dispositivo cerámico de flexión en tres puntos empleado en los ensayos de fluencia.

La flecha sufrida por la muestra se registra mediante un palpador de alúmina, teniendo el sistema de registro una sensibilidad de  $1\mu\text{m}$ . Durante los ensayos se registra la deformación o flecha de la muestra con una frecuencia de 5min. Una vez finalizado el ensayo la muestra se descarga y se deja enfriar libremente.

Para calcular los parámetros de termofluencia se emplea la aproximación de Hollenberg [4], que asume que, cuando la deformación en el material es muy pequeña, puede calcularse mediante la expresión simplificada siguiente:

$$\varepsilon_{m\acute{a}x} = \frac{2h \cdot (N + 2)}{(L - \alpha) \cdot (L + \alpha \cdot (N + 1))} \cdot \gamma_L \quad (11)$$

Que se reduce a la expresión para los ensayos de flexión en tres puntos tomando  $\alpha=0$ . Si se considera que el material ha alcanzado el estado estacionario se puede calcular la velocidad de deformación del material mediante la siguiente expresión:

$$\dot{\varepsilon}_{m\acute{a}x} = \frac{2h \cdot (N + 2)}{L^2} \cdot \dot{\gamma}_L \quad (12)$$

Donde  $\dot{\epsilon}_{m\acute{a}x}$  es la velocidad de deformación por fluencia en el estado estacionario medida en  $s^{-1}$  y  $\dot{\gamma}_L$  es la velocidad de crecimiento de flecha en el material en  $mm \cdot s^{-1}$ .

### **3.6 BIBLIOGRAFÍA.**

- [1] **J. R.** Recommendations for the characterisation of porous solids. *Pure and applied Chemistry* 1994;66:1739.
- [2] **Elsner G, Hoven H, Kiessler G, Wellner P, Wert R.** Chapter 6 - Analysis of hardness testing indentations. *Ceramics and Ceramic Composites*. New York: Elsevier Science, 1999. p.144.
- [3] **Miranzo P, Moya JS.** Elastic/plastic indentation in ceramics: a fracture toughness determination method. *Ceramics International*;10:147.
- [4] **Hollenberg GW, Terwilliger GR, Gordon RS.** Calculation of stresses and strains in four- point bending creep tests. *Journal of the American Ceramic Society* 1971;54:196.







## 4.1 INTRODUCCIÓN.

### 4.1.1 CERÁMICAS TRANSPARENTES.

En esta primera parte de la presente Tesis Doctoral se ha centrado el trabajo en la transparencia como funcionalidad óptica.

Un material transparente (a cierta longitud de onda) es aquel que permite el paso de la radiación electromagnética (en una determinada región espectral) sin producir dispersión. De manera que, por ejemplo en el rango espectral del visible, se podrían distinguir nítidamente los objetos a su través. En este sentido cabe diferenciar los materiales transparentes de los materiales translúcidos, que permiten el paso de la radiación electromagnética pero que desvían cada rayo aleatoriamente de su trayectoria inicial.

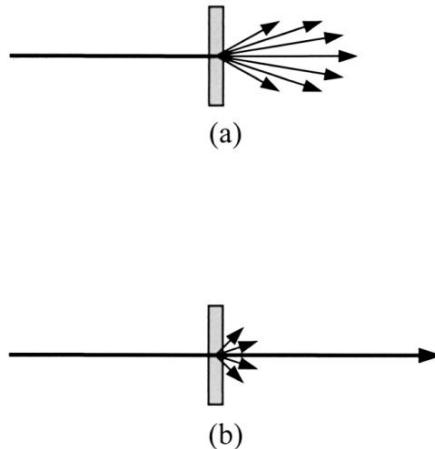


Figura 29 Comportamiento de los rayos al atravesar un material translúcido (a) y transparente (b).

En nuestro entorno actual existen numerosos materiales que son transparentes (vidrios, polímeros...). Sin embargo, numerosas aplicaciones de innovación tecnológica exigen que el material presente una elevada resistencia mecánica además de cumplir con una funcionalidad óptica. Debido a este motivo, para aplicaciones como la aeronáutica, blindajes transparentes o las lámparas de iluminación de alta potencia, el rango de materiales aptos queda restringido a unas pocas cerámicas.

Los monocristales de algunos materiales cerámicos son transparentes. Existen métodos de crecimiento de monocristales [1] que, sin embargo, presentan claras limitaciones en cuanto a tamaño y forma del producto final, así como un coste de producción elevado.

En este sentido los materiales policristalinos transparentes resultan una opción más competitiva en precio que los materiales monocristalinos. Asimismo, los materiales policristalinos ofrecen una mayor versatilidad en cuanto a la obtención de formas complejas o ejemplares de mayor tamaño.

Sin embargo en los materiales policristalinos existen defectos como bordes de grano, poros, etc. que dispersan la radiación incidente, dando lugar a la pérdida de la calidad óptica del material y también a una pérdida de eficiencia de la energía transmitida. En sistemas con una pequeña cantidad de defectos es posible calcular la intensidad y la direccionalidad de la radiación dispersada mediante la ecuación de Mie [2]. Dicha expresión es válida para tamaños arbitrarios de defecto. Existen estudios en los cuales se constata que la presencia de pequeños poros es la principal causa de la pérdida de transparencia de los materiales policristalinos [3]. Para minimizar este problema, la porosidad en el material debe ser igual o inferior a 0.05% [4]. Siguiendo el criterio de Rayleigh, cuando los centros de dispersión presentan un tamaño del orden de  $\lambda/10$ , siendo  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación incidente, la cantidad de radiación dispersada se reduce. Por tanto, si se desea obtener un material transparente deben mantenerse sus centros de dispersión por debajo de un cierto tamaño.

Siguiendo este razonamiento, se encuentran en la literatura numerosos ejemplos de cerámicas policristalinas transparentes. Dichos estudios se centran generalmente en cerámicas con estructura cristalina cúbica debido a que son ópticamente isotrópicos (su índice de refracción no varía con la orientación cristalográfica). En este sentido, cabe destacar los trabajos sobre espinela [5-8], circonita [9], itria [10], oxinitruro de aluminio [11, 12] o granate de aluminio e itrio [10, 13].

La alúmina, por el contrario, es un material ópticamente anisotrópico. Su índice de refracción presenta una variación de  $\Delta n=0.008$  en función de la orientación cristalográfica [14]. Dicho fenómeno recibe el nombre de birrefringencia y, aunque se trata de una variación pequeña, resulta suficiente para causar dispersión en la mayoría de cerámicas de alúmina. Sin embargo, la alúmina presenta unas excelentes propiedades mecánicas en cuanto a estabilidad química en ambientes agresivos, dureza o refractariedad [15], lo que ha motivado los estudios para obtener alúmina policristalina transparente. La Figura 30 muestra de manera esquemática el efecto de los diferentes factores que reducen la transmitancia de un material policristalino y más concretamente sobre un material birrefringente como la alúmina.

Cabe destacar que los estudios realizados sobre la alúmina coinciden en indicar que un tamaño de grano pequeño ayuda a minimizar el efecto de la birrefringencia. Existen diferentes maneras de evitar el crecimiento de grano en la alúmina. Algunas de las posibles estrategias son el uso de alúminas con tamaño de partícula nanométrico, la optimización del conformado de los cuerpos en verde para que tengan la mayor densidad posible [16, 17] y el control de los parámetros de sinterización para evitar los mecanismos de difusión que dan lugar al crecimiento de los granos. También existen numerosos trabajos donde se emplean técnicas no convencionales de sinterización [18], como es el caso de la sinterización por descarga de plasma o SPS [17, 19-22], que favorezcan la densificación e inhiban el crecimiento de grano. Otra manera de inhibir el crecimiento de grano durante la sinterización es la adición de segundas fases que modifiquen los mecanismos de difusión de la alúmina durante la sinterización. Existen en la literatura estudios sobre la influencia que tiene la introducción de dopantes como MgO o TiO<sub>2</sub> [23-26], que disminuyen el tamaño de grano o bien reducen la porosidad aumentando la transmitancia en el material final. Asimismo, pueden encontrarse varios modelos en la literatura para explicar la transmitancia de materiales birrefringentes como la alúmina. En esta Tesis Doctoral

se han empleado dos de ellos, el modelo de Apetz y Bruggen y el de C. Pecharromás y colaboradores, para explicar la transmitancia de los materiales preparados. El fundamento de dichos modelos se explican en el siguiente apartado.

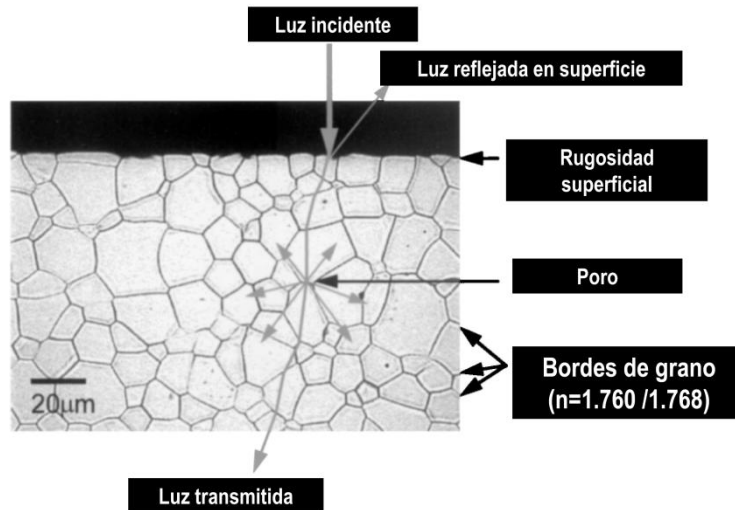


Figura 30. Fuentes de dispersión en la alúmina.

#### 4.1.2 MODELO DE APETZ Y BRUGGEN.

Apetz y Bruggen[27], desarrollaron un modelo basándose en la aproximación de la ecuación de Mie de Rayleigh-Gans-Debye. Dicho modelo describe la transmitancia de materiales cerámicos birrefringentes, policristalinos, densos de tamaño de grano fino. En él, los autores consideran que el parámetro que determina la transparencia de un material es la transmitancia real en línea (RIT, del inglés *Real In-line Transmittance*). Dicho parámetro, en un material en el que se ha eliminado la rugosidad superficial (pulido), viene dado por la siguiente expresión:

$$RIT = (1 - R_s)e^{-\gamma d} \quad (13)$$

Dicha ecuación tiene en cuenta las pérdidas de transmitancia por reflexión,  $R_s$ . El término  $\gamma$  es el coeficiente total de dispersión y  $d$  el espesor de la muestra. Debido a que la transmitancia varía de manera exponencial con el espesor de muestra, para poder comparar los diferentes materiales los espesores deben normalizarse.

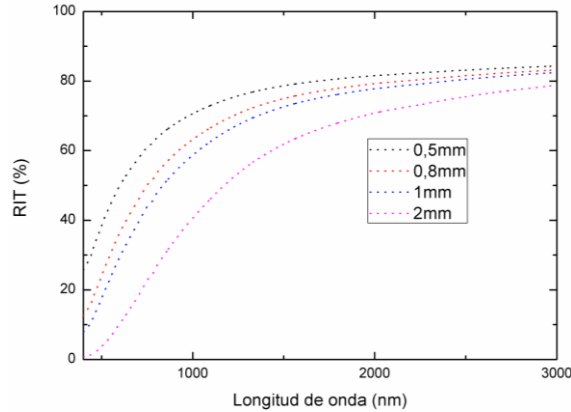


Figura 31. Dependencia de la transmitancia de una alúmina ( $r=200\text{nm}$ ) con el espesor.

Las pérdidas por reflexión dependen del índice de refracción del material,  $n$ , de la siguiente manera:

$$R_s = \frac{(n - 1)^2}{(n^2 + 1)} \quad (14)$$

En el caso de la alúmina (en el visible;  $n=1.76$ ) dichas pérdidas corresponden a 0.14. El coeficiente total de dispersión,  $\gamma$ , tiene en cuenta las contribuciones de los bordes de grano y los poros a la dispersión de la radiación, según la ecuación 15:

$$\gamma = \gamma_{\text{poro}} + \gamma_{\text{bg}} \quad (15)$$

La dispersión producida por los poros se describe en la ecuación 16 [27]:

$$\gamma_{\text{poro}} = \frac{(6p\pi^2 r_{\text{poro}} \Delta n_{\text{poro}}^2)}{\lambda^2} \quad (16)$$

Las contribuciones debidas al tamaño de grano se cuantifican mediante la ecuación 17 [27]:

$$\gamma_{\text{bg}} = \frac{(3\pi^2 r_{\text{grano}} \Delta n_{\text{grano}}^2)}{\lambda^2} \quad (17)$$

Donde:

- $p$  es la porosidad del material
- $r_{\text{poro}}$  es el radio del poro
- $\Delta n_{\text{poro}}$  es la diferencia entre el índice de refracción del poro y el índice de refracción de la matriz
- $\lambda$  es la longitud de onda
- $r_{\text{grano}}$  es el valor promedio del radio de grano

- $\Delta n_{grano}$  es la diferencia entre el índice de refracción del grano y el índice de refracción de la matriz. Dicho valor equivale a 0.0053 para un material policristalino en el cual los granos están orientados aleatoriamente.

A partir de este modelo teórico se han realizado una serie de simulaciones para ilustrar el efecto de los diferentes elementos dispersores. Según este modelo un aumento de la porosidad, supondría un aumento del número de centros de dispersión y por tanto una disminución de la transmitancia del material, tal y como muestra la siguiente figura:

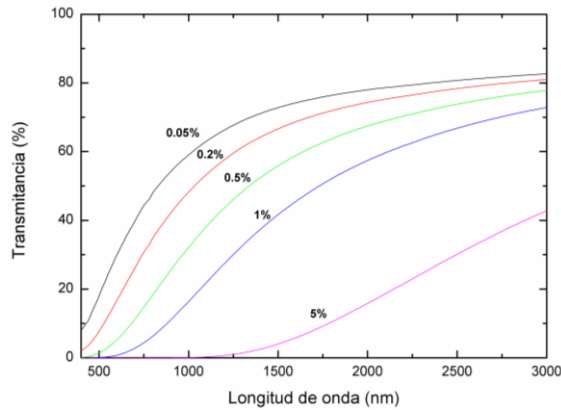


Figura 32. Dependencia de la transmitancia de una alúmina ( $r=200\text{nm}$ ) con el porcentaje de porosidad.

De la misma manera, un tamaño de grano grande también incrementaría la dispersión total a consecuencia de un aumento de la dispersión producida por los bordes de grano:

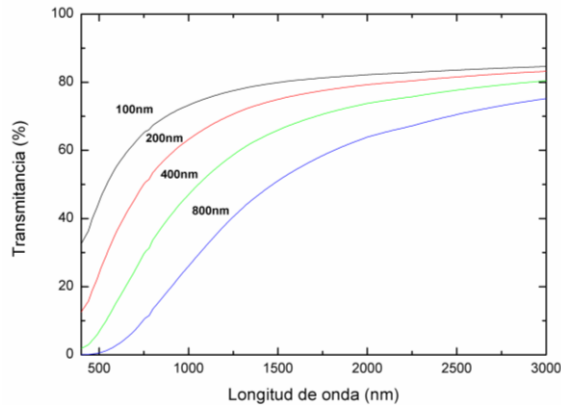


Figura 33. Dependencia de la transmitancia de una alúmina con el radio de grano promedio.

En el caso añadir segundas fases, debe tenerse en cuenta que éstas contribuyen también a la dispersión. Análogamente, dicha contribución viene recogida por la siguiente ecuación:

$$\gamma_{particula} = \frac{(6v\pi^2 r_{particula} \Delta n_{particula}^2)}{\lambda^2} \quad (18)$$

Donde  $v$  es el porcentaje en volumen de la segunda fase,  $r_{particula}$  el tamaño de grano de la segunda fase y  $\Delta n_{particula}$  la diferencia entre el índice de refracción de la segunda fase y el índice de refracción de la matriz.

El aumento del tamaño de segunda fase, lo cual representaría una aglomeración de la misma, según el modelo implicaría una drástica reducción de la transmitancia de la alúmina:

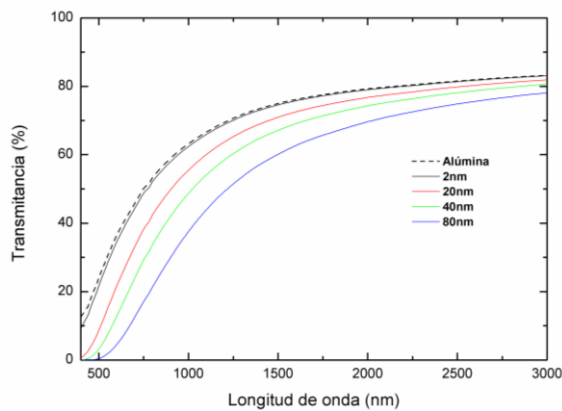


Figura 34. Variación de la transmitancia para una alúmina de  $r=200$  nm y un 0.4% en volumen de  $CeO_2$  en función del tamaño de grano de la ceria.

De igual manera, un aumento del contenido en segunda fase (fijado su tamaño) implica un aumento de la cantidad de elementos dispersores y por tanto una reducción de la transmitancia:



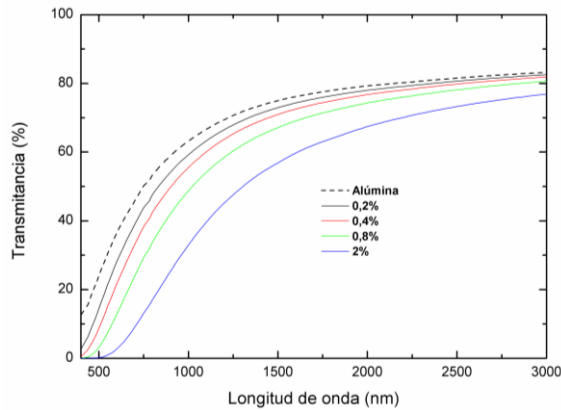


Figura 35. Variación de la transmittancia para una alúmina de 500µm en función del contenido en CeO<sub>2</sub> (partículas de r=20nm)

Puede observarse que un incremento tanto de la segunda fase como de su tamaño (fijado el contenido) produce una dispersión. Sin embargo, cuando la segunda fase ocupa las posiciones de los poros residuales, la dispersión es menor que la debida a la propia porosidad. En la siguiente figura se muestra el efecto de sustituir un 0.4% de porosidad por ceria:

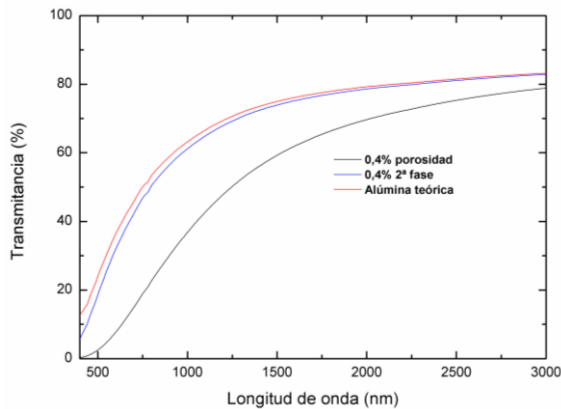


Figura 36. Transmittancia de una alúmina (r=200nm) con un 0.4%vol. de poros de r=5nm (línea negra). Transmittancia de una alúmina (r=200nm) con el mismo porcentaje en volumen de partículas de ceria de 5nm (línea azul).

Dado que la diferencia de índice de refracción entre la ceria ( $n=2.36$ , referencia) y la alúmina es menor que entre la alúmina y el vacío, la dispersión asociada es también menor. Por ello, el procesamiento resulta crítico. Es necesario adecuar el contenido en

segunda fase, de manera que sea suficiente para que rellene los poros, evitando simultáneamente, su aglomeración.

El modelo de Apetz y Bruggen se ha empleado para reproducir las curvas experimentales de transmitancia a partir de los datos microestructurales (tamaño de grano de la alúmina) de las muestras y mediante la variación de porosidad y tamaño de segunda fase. De esta manera, se puede obtener una caracterización microestructural global del material. Este tipo de información microestructural es crítica para la fabricación de materiales transparentes de alúmina policristalina y no puede obtenerse mediante técnicas convencionales de análisis microestructural (TEM o DRX).

#### 4.1.3 MODELO DE C. PECHARROMÁN.

El modelo desarrollado por C. Pecharromán y colaboradores está también basado en la aproximación de Rayleigh-Gans-Debye de la ecuación de Mie. Su trabajo se centra en explicar el comportamiento en el infrarrojo cercano y en el visible para la alúmina policristalina [28]. Este modelo es válido para pequeñas dispersiones con un índice de refracción similar al del medio. ( $|m-1| \ll 1$  y  $2\pi|m-1|a/\lambda \ll 1$ , donde  $m$  es el cociente entre el índice de refracción de la fuente de dispersión y el medio,  $a$  representa el radio de dispersión, y  $\lambda$  corresponde a la longitud de onda de la radiación incidente). El modelo postula que la transmitancia en materiales densos de alúmina no depende solamente del tamaño máximo de grano, sino también de su orientación preferencial en el eje C, o de su textura. El modelo predice que la absorbancia sigue la siguiente ley:

$$A_g = -\frac{6\pi^2 \langle a_g \rangle}{\lambda^2} \Delta n^2 \alpha(\xi) d \quad (19)$$

Donde  $\Delta n$  es la diferencia de los índices de refracción de los diferentes ejes, y corresponde a 0.008 para la  $\alpha$ -alúmina;  $d$  es el espesor de la muestra. La pendiente de la línea es proporcional a los valores de la función textura  $\alpha\xi$ , [29] donde  $\xi$  es el ángulo efectivo de los ejes ópticos de un monocristal con la superficie de la muestra normal, y  $\langle a_g \rangle$  es el valor de radio promedio correspondiente a la distribución de volumen de grano correspondiente a la distribución definida por:

$$\langle a_g \rangle = \frac{\sum_i a_i f_i}{\sum_i a_i^3} = \frac{\sum_i a_i^4}{\sum_i a_i^3} \quad (20)$$

Puede decirse que para una distribución heterogénea de tamaños de grano,  $\langle a_g \rangle$  puede considerarse similar al valor máximo de radio de la distribución.

La presencia de una pequeña cantidad de una segunda fase también contribuye a la dispersión de luz, debido principalmente a la diferencia entre su índice de refracción,  $n_r$ , y el índice de refracción de la matriz, como hemos visto anteriormente. Asumiendo que, el tamaño de grano de las partículas de segunda fase  $a$ , es  $a \ll a_g$  debe tenerse en cuenta la dispersión de Rayleigh, por tanto la absorbancia de la segunda fase,  $A_r$ , es:

$$A_r = -\frac{32\pi n}{\lambda} df \left( \frac{2\pi na}{\lambda} \right)^3 \left| \frac{n_r^2 - n^2}{n_r^2 + 2n^2} \right|^2 \quad (21)$$

Por lo tanto, la transmitancia del material vendrá dada por la combinación de la dispersión producida por los granos de alúmina y las partículas de segunda fase, de la siguiente manera:

$$T = \left[ 1 - 2 \left| \frac{n - 1}{n + 1} \right|^2 \right] e^{A_g + A_r} \propto T = T_0 e^{-\left( \frac{\kappa_r}{\lambda^2} + \frac{\kappa_g}{\lambda^4} \right)} \quad (22)$$

Este modelo, al igual que el anterior, puede emplearse también como una herramienta sencilla para una evaluación completa de la microestructura (tamaño de grano, textura, porosidad, etc.) de muestras sinterizadas de alúmina. En esta Tesis Doctoral se ha empleado para evaluar el tamaño de grano máximo presente en los materiales preparados.

#### 4.1.4 ESTRATEGIA DE TRABAJO.

Según lo explicado en los apartados anteriores, un material de alúmina policristalina transparente debe cumplir las siguientes premisas:

- El material debe de ser denso. Para alcanzar translucidez son necesarias porosidades inferiores al 0.2% y para transparencia inferiores al 0.05%.
- Las partículas de segunda fase, si las hay, deben de ser de tamaño pequeño (y estar bien distribuidas) para lograr inhibir el crecimiento de grano sin llegar a contribuir de manera importante en la dispersión.
- El material debe tener un tamaño de grano pequeño con el fin de minimizar el efecto de la birrefringencia y de la dispersión por borde de grano.

En esta Tesis Doctoral, se han empleando segundas fases con el fin de mejorar la transparencia de la alúmina. Los sistemas empleados fueron alúmina-ceria y alúmina-YAG. Dichos sistemas suponen una novedad frente a otros encontrados en la literatura por los motivos siguientes:

- **Alúmina-Ceria.** Debido a su capacidad de oxidación-reducción, el Cerio puede introducirse en la red cristalina de la alúmina formando una solución sólida y/o precipitar formando una segunda fase que inhiba el crecimiento de grano. De esta manera, mediante el control de la atmósfera de sinterización y el contenido en ceria se podría conseguir un material transparente sin necesidad de emplear temperaturas o velocidades de sinterización muy restrictivas, tal y como se ha venido haciendo hasta el momento [20, 30].
- **Alúmina-YAG.** Se ha constatado en la literatura que la adición de YAG mejora considerablemente las propiedades mecánicas de la alúmina a alta temperatura [31]. En consecuencia, una mejora de la transparencia en este

sistema permitiría la obtención de materiales transparentes con una elevada resistencia a la deformación a alta temperatura.

Se pretende en este apartado de la presente Tesis Doctoral, ser capaces de diseñar materiales transparentes con buenas propiedades mecánicas, de manera que puedan emplearse en aplicaciones tecnológicas como lámparas de alta potencia, blindajes transparentes, ventanas de IR, entre otras. Para ello, se estudiarán las condiciones óptimas de sinterización, el porcentaje adecuado de segunda fase y el efecto concreto que la sinterización por SPS tiene en la transparencia final de estas familias de materiales.

## 4.2 SISTEMA ALÚMINA-CERIA.

### 4.2.1 CERIA, $CeO_2$ .

La ceria es un óxido de fórmula molecular  $CeO_2$  y de estructura cúbica tipo fluorita. Normalmente se obtiene por calcinación del oxalato de cerio o del hidróxido de cerio.



Figura 37. Estructura cristalina del  $CeO_2$ .

Las vacantes de oxígeno de la ceria, propias de su estructura cristalina, dan lugar a que este compuesto cambie con facilidad de estado de oxidación en función de la atmósfera. El  $CeO_2$  presenta un ciclo de reducción reversible de intercambio de oxígeno de manera que forma  $CeO_{2-x}$  en condiciones reductoras y vuelve a convertirse en  $CeO_2$  en atmósferas oxidantes [32]. Dicha capacidad es todavía más importante cuando este material se encuentra en la nanoescala, ya que al disminuir el tamaño de grano, la cantidad de defectos en la red cristalina aumenta [33]. Es por este motivo que la ceria nanométrica es muy apreciada en catálisis para tratamiento de los gases de automoción. Además del interés de las nanopartículas de ceria para catálisis su introducción como segunda fase permite estabilizar fases metastables en la alúmina o la circonita [34, 35] y debido a que la ceria es capaz de absorber la radiación ultravioleta se ha empleado como aditivo en los cristales fotosensibles[36].

En el caso del sistema alúmina-ceria la actividad redox del cerio da lugar a la formación de diferentes compuestos en función de la atmósfera [37]. Dichos compuestos se encuentran representados en los diagramas de fases, propuestos por Mizuno y colaboradores[38] y mostrados en las Figuras 38 y 39.

Si bien en atmósfera oxidante el sistema resulta inerte en un amplio margen de temperaturas no sucede lo mismo cuando el sistema se encuentra en atmósfera ligeramente reductora. En este caso puede observarse que para contenidos pequeños de óxido de Cerio, se forma a temperaturas de sinterización relativamente bajas una estructura de  $\beta-Al_2O_3$  ( $CeAl_{11}O_{18}$ ), de forma acicular. Para la obtención de materiales transparentes dentro de este sistema deberá tenerse en cuenta la reactividad redox de este sistema de cara a controlar la microestructura en el material final.

El sistema  $Al_2O_3-CeO_2$  ha sido ampliamente estudiado como material para tratamiento de los gases de combustión en automoción [39, 40], principalmente como

componente de los conocidos como catalizadores de tres vías, o *Three Ways Catalysts*. En estos casos la alúmina suele estar en forma mesoporosa de manera que sirve de soporte a las partículas de ceria. También se han reportado trabajos donde la ceria es empleada como refuerzo para mejorar la tenacidad de la alúmina [41, 42]. Sin embargo, hasta la fecha no se había pensado en este sistema como candidato para aplicaciones ópticas. Precisamente esta actividad redox y reversible puede aprovecharse para, en función de la atmósfera, controlar la microestructura final de la alúmina y mejorar su transparencia.

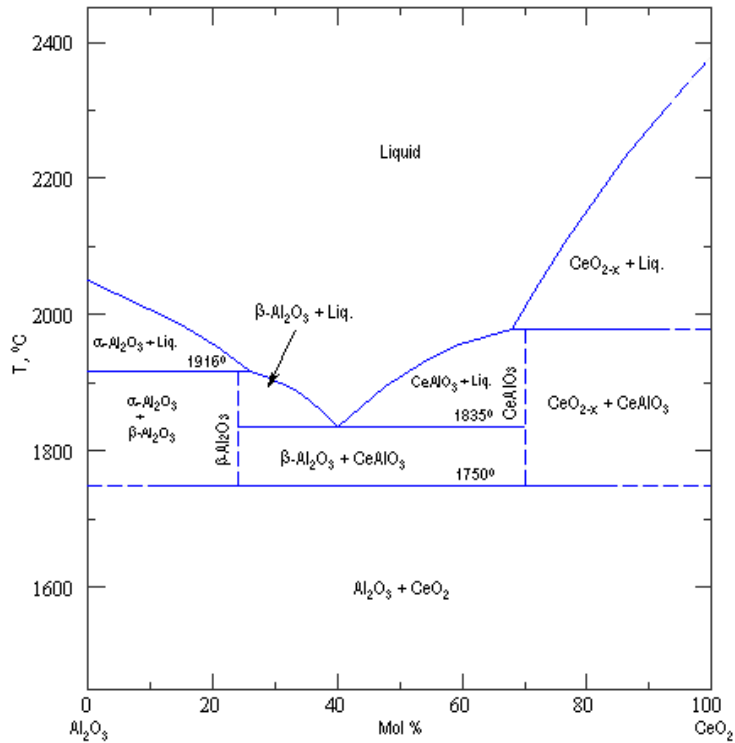


Figura 38. Diagrama de fases en Aire del Sistema Alúmina-Ceria.[38].

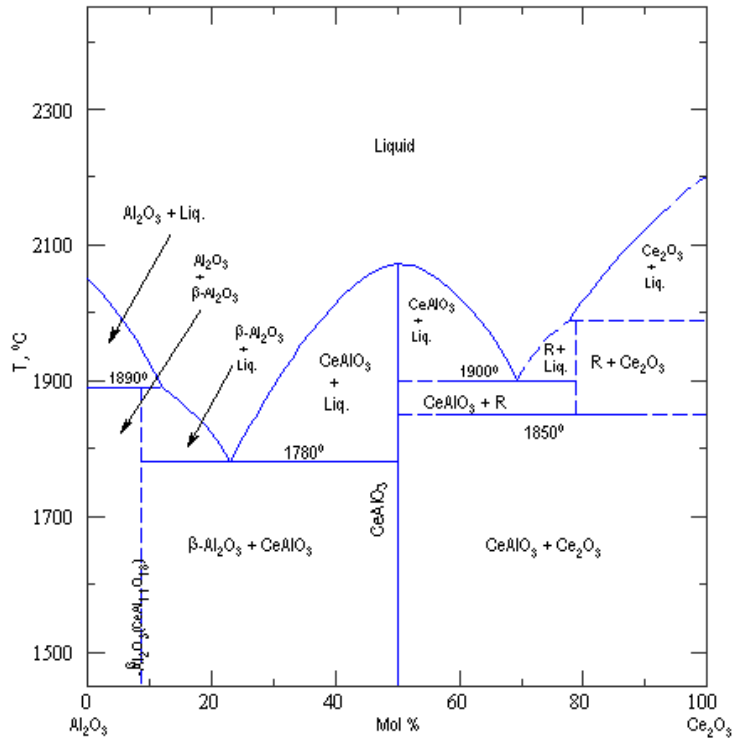


Figura 39. Diagrama de fases en Ar/H<sub>2</sub> del sistema Alúmina-Ceria[38].

#### 4.2.2 PREPARACIÓN DE POLVO NANOESTRUCTURADO DE $Al_2O_3$ - $CeO_2$ .

Como se ha mostrado anteriormente, la ceria presenta un índice de refracción ( $n=2.36$ ) muy diferente al de la alúmina ( $n=1.76$ ). Debido a esta diferencia y teniendo en cuenta la ley de Rayleigh, resulta crítico que las partículas de ceria sean del tamaño más reducido posible. Además, estas nanopartículas deben estar homogéneamente distribuidas en la superficie de la matriz de alúmina para que puedan evitar eficazmente el crecimiento de grano durante la sinterización, minimizando la dispersión asociada a la birrefringencia. Por lo tanto el modo en que se procesan estos materiales resulta de una gran importancia.

Debido a la tendencia natural de los nanomateriales a formar aglomerados que resultan muy difíciles de redispersar, en lugar de partir de  $CeO_2$  nanométrico se ha optado por formar las partículas de ceria en la superficie de la alúmina mediante técnica de deposición-precipitación.

Dicho método consiste en añadir una disolución de una sal precursora de la segunda fase a una dispersión en medio líquido de la matriz, de manera que su dispersión sea

más sencilla. A partir de este paso, mediante un control de parámetros como la temperatura o el pH y la concentración, se puede conseguir que el precursor nucleee en la superficie de las partículas de la matriz (nucleación heterogénea). Posteriormente, mediante un tratamiento térmico adecuado, se forma en la superficie de la matriz las partículas de la segunda fase. Este tipo de procesamientos se ha demostrado que dan lugar a granulometrías más homogéneas y con tamaños de grano más finos que los métodos de mezcla mecánica [31, 43, 44].

Para la preparación de los materiales de esta Tesis se ha partido de una alúmina nanométrica comercial (Taimei TM DAR; Taimei Chemicals Co.) como matriz, cuyas características se resumen a continuación.

Tabla 2. Características fisico-químicas de la alúmina Taimei TM-DAR.

Alúmina	Mineralogía	Pureza (%)	Tamaño de partícula promedio (nm)	Impurezas (ppm)					
				Si	Fe	Na	K	Ca	Mg
Taimei TM-DAR	$\alpha$ -alúmina. Corindón syn	99.99	162	10	8	8	3	3	2

Como precursor de ceria se ha empleado un acetato de cerio (III) hidratado (Sigma aldrich), soluble en agua. Las características de este producto se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3. Características químicas del acetato de cerio de Sigma-Aldrich.

Descripción:	Acetato de cerio Hidratado [2]
n° de Producto.	529559
Fórmula molecular	$C_6H_9CeO_6 \cdot xH_2O$
n° CAS.	[206996-60-]
n°. CE	208-654-0
Peso molecular g/mol	317,25
R.	20-22/36

A continuación se listan los pasos del método empleado, desarrollado en el CINN-CSIC[45, 46]:

- Se prepara una dispersión de polvo de  $\alpha$ -alúmina en agua destilada (22 %sol.) en un agitador de alta energía (Silverson machines) para homogeneizar y eliminar los aglomerados.
- Se añade la cantidad correspondiente, en función de la composición deseada, de precursor diluido en agua destilada sin dejar de agitar
- Seguidamente, empleando un calentador-agitador magnético se continúa la agitación a la temperatura de 70°C hasta la obtención de una pasta viscosa que no decanta.
- Dicha pasta se seca a 120 °C en estufa durante 24h para terminar de evaporar el disolvente residual.



- El producto seco se desaglomera utilizando un mortero de alúmina y un tamiz de 150 $\mu$ m de luz de malla, para evitar la formación de aglomerados duros en la etapa de calcinación.
- El polvo obtenido se calcina en horno a 800 °C durante 2 h con el fin de eliminar los residuos orgánicos. Esta temperatura ha sido optimizada a través de análisis termogravimétrico previo.
- El polvo calcinado se muele con bolas de alúmina durante 48 h al 70% de sólidos en propanol.
- El producto se seca en estufa a 120 °C durante 24 h.
- Por último, el polvo seco se tamiza a 63  $\mu$ m.

A continuación se muestra un esquema resumen con las fases del proceso.



Figura 40. Esquema de preparación del polvo nanoestructurado de alúmina-ceria.

A continuación se muestra una micrografía de TEM del polvo nanoestructurado de alúmina ceria obtenido por este proceso. En ella puede observarse la presencia de pequeños depósitos de tamaño nanométrico sobre la superficie de los granos de alúmina que corresponden al óxido de cerio.

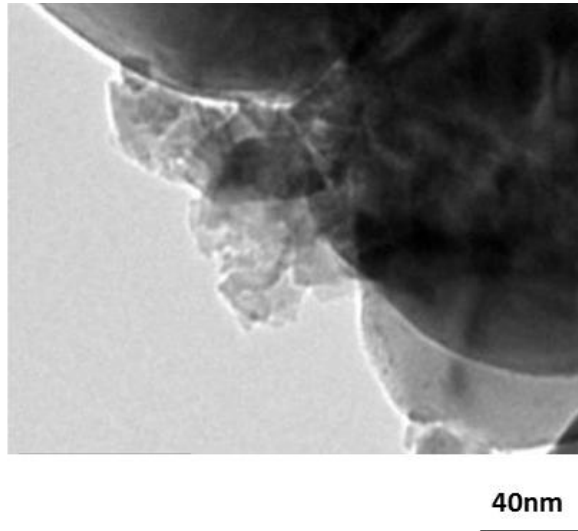


Figura 41. Imagen obtenida por Microscopía Electrónica de Transmisión del polvo nanoestructurado de alúmina-ceria.

Se realizaron ensayos de compactación en el material en polvo de alúmina modificado con ceria (0.3 % vol.) y la alúmina sin modificar. El ensayo consistió en lo siguiente:

- Se introdujo 1g de material en un molde cilíndrico de 15mm de diámetro. El conjunto se presionó mediante una máquina de ensayos mecánicos, que se desplazaba con una velocidad de 0.005 mm/min hasta introducir una carga de 80MPa.
- Una vez alcanzada dicha presión se descargaba el sistema y mediante los valores registrados de desplazamiento del actuador y la altura final de la pastilla resultante (medida mediante el uso de un gramil (precisión  $\pm 0.01$ )) se calculó la densidad en verde del compacto para cada carga aplicada.

La evolución de la densidad en verde con la carga aplicada para la alúmina dopada y sin dopar puede observarse en la Figura 42.

Se ha podido observar cómo la adición de ceria mejora la compactación en verde de la alúmina, principalmente a cargas bajas. De acuerdo con los trabajos de Y. Aman y colaboradores sobre materiales de alúmina, una mejora de la densidad en verde de lugar a una distribución más estrecha de tamaños de poro y contribuye a una mejora de la transparencia del material final [17].

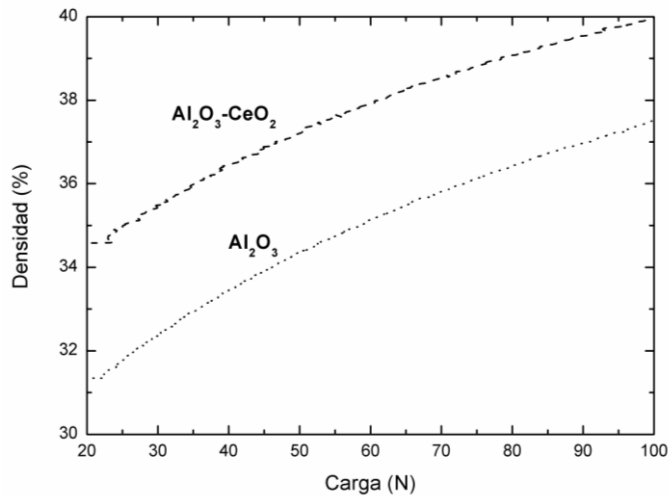


Figura 42. Evolución de la densidad en verde en función de la carga aplicada para la alúmina dopada y sin dopar.

#### 4.2.3 SINTERIZACIÓN CONVENCIONAL.

##### 4.2.3.1 PARES DE DIFUSIÓN.

Con el fin de estudiar la reactividad de dicho sistema se ha procedido a la preparación de pares de difusión de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ . Para ello se prensaron por separado  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Taiméi y  $\text{CeO}_2$  comercial (Sigma Aldrich,  $D_{50}$ : 25nm) mediante prensado isostático en frío a 200 MPa y se sinterizaron a 1600 °C en aire durante 2h. A partir de los materiales sinterizados se mecanizaron muestras plano-paralelas de 5\*2\*2 mm de las cuales se pulió una de sus caras con pasta de diamante <math>1\mu\text{m}</math>. las caras pulidas de ambos materiales se pusieron en contacto mediante la aplicación de una carga (20g) y se sometieron a un tratamiento térmico de 12 h a 1500 °C en atmósfera de argón y al mismo en atmósfera de aire. Una vez tratadas las muestras, se analizó la inter-cara de ambos materiales (Figura 43).

Las imágenes obtenidas para el par de difusión tratado en atmósfera de argón revelan la presencia de una zona intermedia de reacción formada por dos compuestos en el par de difusión. A través del análisis de la sección transversal mediante DRX, mostrado en la Figura 44, se pudo determinar que dichos compuestos correspondían a aluminatos de cerio  $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$  y  $\text{CeAlO}_3$ , tal como se espera de acuerdo al diagrama de fases del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$ . Evidentemente, el aluminato cercano a la fase de la alúmina es el más rico en  $\text{Al}^{3+}$  y el más cercano a la ceria el más rico en  $\text{Ce}^{3+}$ .

El análisis por EDX (Figura 45) muestra la presencia de Ce en la región de alúmina próxima a la interfase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ , lo que es indicativo de la existencia de una zona de solución sólida. Dicha zona no estaba contemplada en los diagramas de fases anteriormente publicados en la literatura. Dicha zona tiene especial relevancia en la preparación de materiales transparentes, debido a que pone de manifiesto la existencia

de composiciones para las cuales no precipita el aluminato, que dada su morfología acicular supone una fuente de dispersión importante.

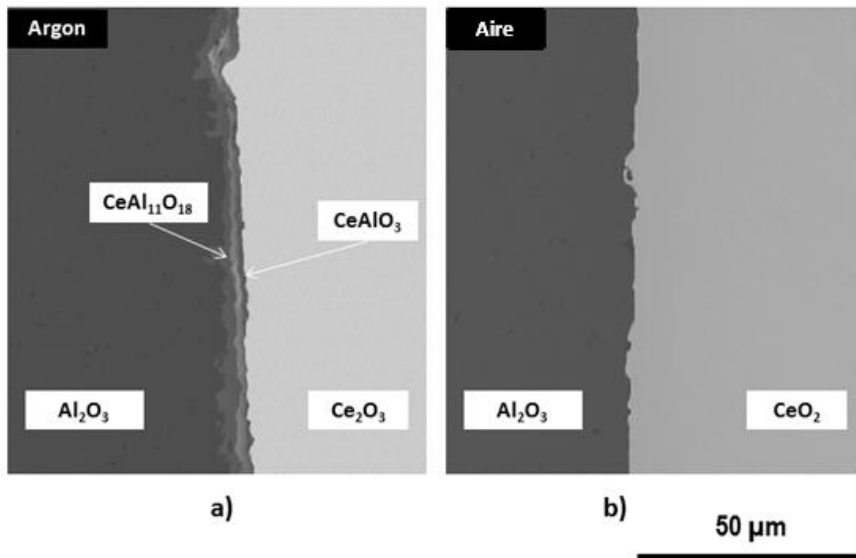


Figura 43. Sección transversal de los pares de difusión  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ : a) tratado a  $1500^\circ\text{C}$  en argón durante 12h; b) tratado a  $1500^\circ\text{C}$  en aire durante 12h.

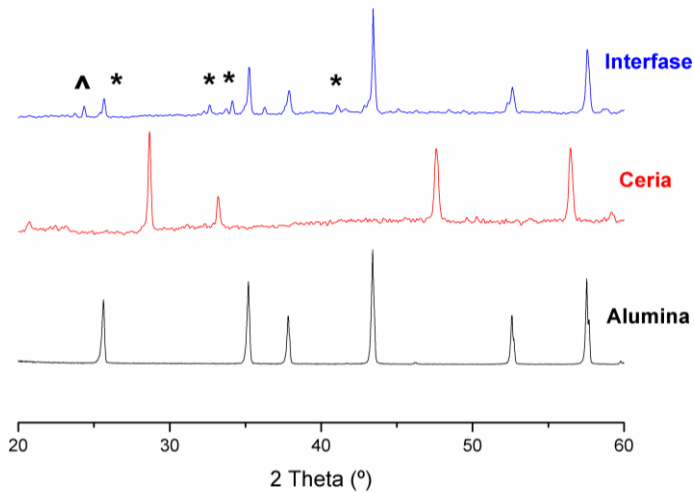


Figura 44. Análisis por DRX de la interfase (los asteriscos corresponden a los picos de  $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$  y el circunflejo a  $\text{CeAlO}_3$ ).

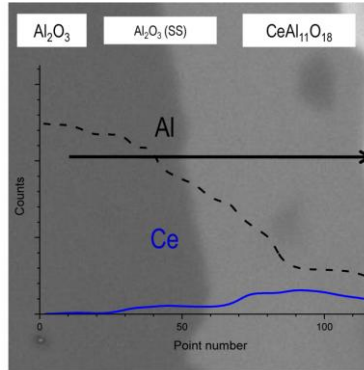


Figura 45. Análisis por EDX de la interfase del par de difusión  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$  tratado en Ar.

#### 4.2.3.2 SINTERIZACIÓN CONVENCIONAL.

Para la preparación de los materiales de alúmina-ceria sinterizados convencionalmente se partió de alúmina dopada con un 0.4 % en volumen de ceria. Los cuerpos en verde se prepararon mediante colaje atmosférico mediante la preparación de barbotinas en agua con un 70% en sólidos y un pH de 9 que aseguraba una correcta dispersión. A partir de los cuerpos en verde se prepararon probetas plano-paralelas  $3*3*20\text{mm}$  y se estudió la sinterización dinámica de los materiales mediante ensayos de dilatometría en diferentes atmósferas (con una velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Las curvas obtenidas se compararon con la de la alúmina sin modificar, procesada en las mismas condiciones y sinterizada en argón a la misma velocidad.

Puede observarse que la curva de sinterización dinámica de las muestras de alúmina-ceria (Figura 46) difiere mucho a la de alúmina en argón. Las muestras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$  sinterizan a una temperatura más elevada que la de la alúmina sin dopar. A  $1600^\circ\text{C}$  las muestras sinterizadas en argón y en vacío han completado la contracción.

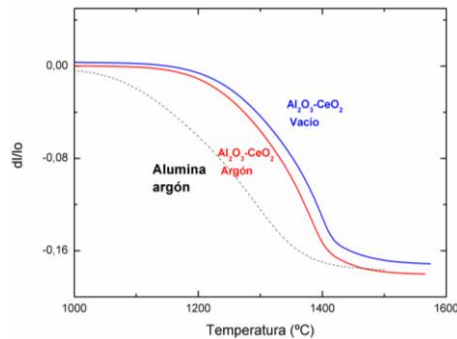


Figura 46. Dilatometría de la sinterización convencional de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ .

La totalidad de las muestras de alúmina-ceria preparadas mediante sinterización convencional presentaron un aspecto opaco. El análisis de la microestructura de las

muestras reveló en todos los casos la presencia de elevados niveles de porosidad (14 % vol.). Además se ha detectado la formación de un compuesto de  $CeAl_{11}O_{18}$ , de forma acicular, cuya presencia ha sido confirmada también mediante DRX (Figura 49). La cantidad equivalente formada de este compuesto es de 1.6 % en peso.

La transmitancia en el rango del IR de las muestras de alúmina ceria (Figura 49) preparadas mediante sinterización convencional dio lugar valores de transmitancia muy bajos. Las causas fueron el elevado grado de porosidad de las muestras (Figuras 47 y 48), el elevado tamaño de grano de la alúmina ( $>5\mu m$ ) y la diferencia entre los índices de refracción de la alúmina y la fase  $CeAl_{11}O_{18}$ .

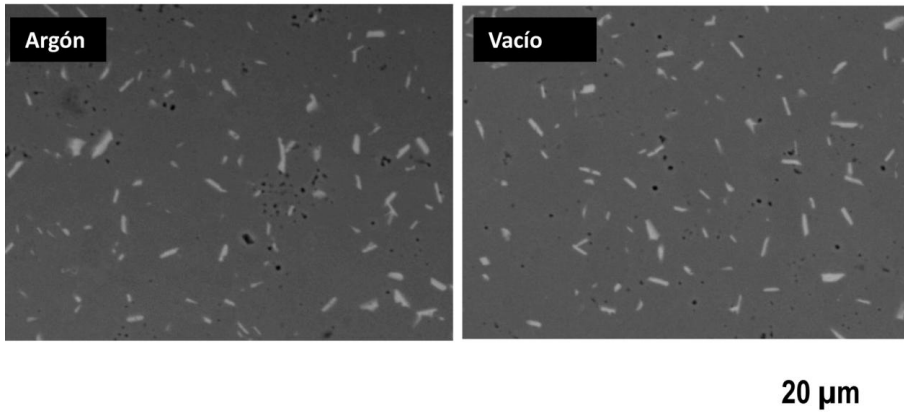


Figura 47. Microscopía MEB de las muestras de  $Al_2O_3-CeO_2$  preparadas mediante sinterización convencional

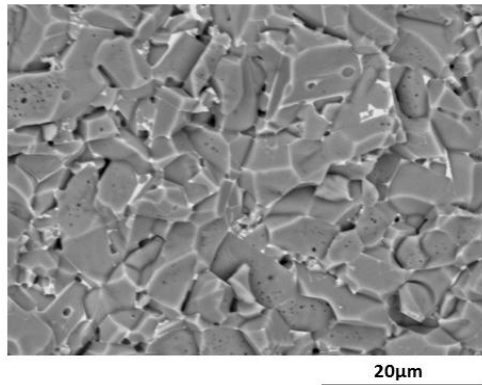


Figura 48. Superficie de fractura de un material de alúmina-ceria sinterizado en horno convencional en atmósfera de vacío.

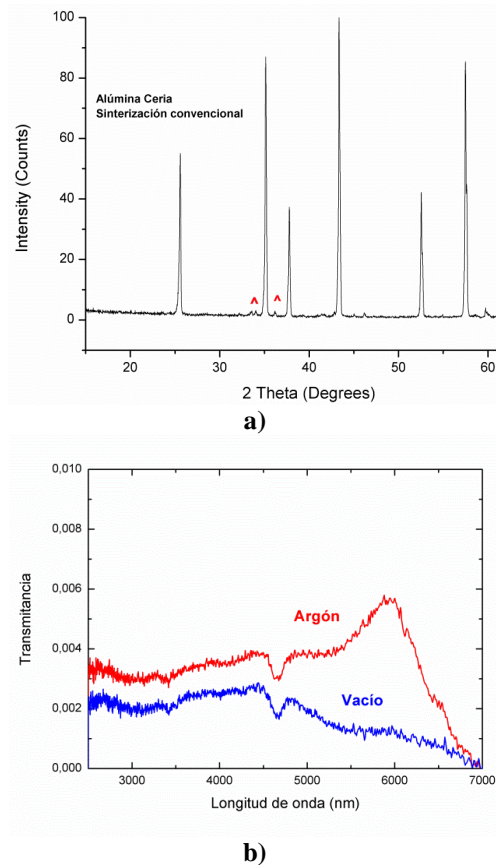


Figura 49. a: DRX de las muestras sinterizadas mediante sinterización convencional. Los circunflejos señalan los picos de  $CeAl_{17}O_{18}$ . b: Transmitancia de las muestras de alúmina ceria preparadas mediante sinterización convencional.

Por tanto, si se desea preparar materiales transparentes en este sistema deben reducirse tanto la porosidad como el tamaño de grano y evitar la formación de compuestos intermedios. Existen numerosas referencias en la literatura que sugieren que la aplicación de métodos de sinterización asistidos por presión contribuye a la disminución de la porosidad en el material final [20, 21, 47]. Dentro de estos métodos, la sinterización por Spark Plasma Sintering resulta especialmente interesante debido a que permite densificar los materiales con tiempos de estancia a altas temperaturas muy cortos, así como la aplicación de rampas de calentamiento muy elevadas que hacen que, debido a la corta duración del ciclo, puedan limitarse los procesos de difusión y la reactividad de los materiales y dar lugar a composiciones metastables. Por este motivo se ha considerado que este tipo de sinterización puede ser una vía interesante para tratar de obtener materiales transparentes en este sistema.

#### 4.2.4 SINTERIZACIÓN POR SPARK PLASMA SINTERING.

Como primera aproximación se prepararon materiales por SPS a partir de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopada con un 0.3% en volumen de  $\text{CeO}_2$ .

Las muestras se introdujeron en un molde de grafito, de 20mm de diámetro, y se prensaron uniaxialmente a 15MPa. Los materiales se sinterizaron a una velocidad de  $50\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  con una presión de 80MPa aplicada desde 600  $^\circ\text{C}$ . La contracción del sistema se midió de manera indirecta mediante el registro del desplazamiento del pistón durante la sinterización, a modo de dilatometría, tal y como se muestra en la Figura 50.

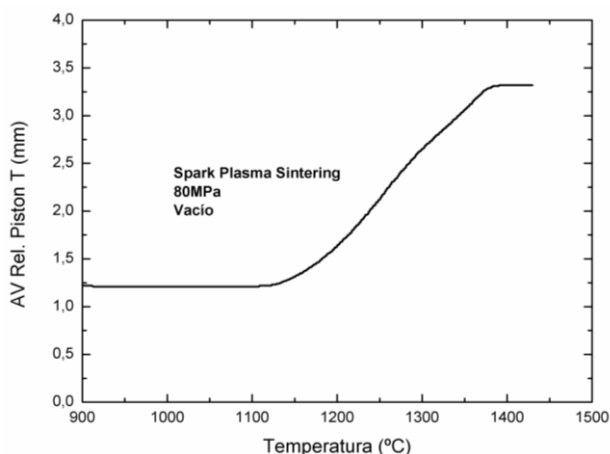


Figura 50. Contracción del material durante la sinterización por SPS.

Como temperatura de sinterización de este sistema se seleccionó 1430  $^\circ\text{C}$  al ser la temperatura en la que se dejaba de registrar contracción para el sistema. La duración total del ciclo fue de aproximadamente 40min. Una vez definida la temperatura final del ciclo de SPS, se procedió al estudio de la atmósfera y del contenido en ceria como parámetros de interés en la obtención de alúminas transparentes.

##### 4.2.4.1 INFLUENCIA DE LA ATMÓSFERA DE SINTERIZACIÓN.

Como primera variable, se estudió la influencia que tiene la atmósfera de sinterización empleada en el SPS. Este aspecto resulta de gran importancia, dado que la influencia de la atmósfera en la sinterización por SPS difiere del caso de la sinterización convencional debido a que la duración de los ciclos puede ser mucho menor. Debido a las elevadas rampas de calentamiento que se pueden alcanzar en el SPS, pueden no cumplirse las reacciones en equilibrio que marca el diagrama de fases, dando lugar a composiciones metastables. Por otra parte, debido a que gran parte de los componentes del equipo de sinterización por Spark Plasma son de grafito, no es posible realizar la sinterización en atmósferas oxidantes como aire, de manera que se estudiaron atmósferas neutras (vacío) y ligeramente reductoras ( $\text{Ar}/\text{H}_2$ ). Asimismo, se estudió qué efecto tiene el tiempo de estancia a alta temperatura empleando para ello



dos tiempos distintos (2 y 20 minutos respectivamente). La Tabla 4 describe la relación de muestras preparadas, así como las condiciones de sinterización empleadas.

Tabla 4. Composiciones preparadas.

Muestra	CeO <sub>2</sub> (wt%)	CeO <sub>2</sub> (vol%)	Condiciones SPS				
			T max (°C)	Atmosfera	Tiempo de estancia (min)	Velocidad de calentamiento (°C·min <sup>-1</sup> )	Presión (MPa)
A	0	0	1430	Vac. (10 <sup>-2</sup> mb)	2	50	80
ACe-1	0.5	0.3	1250	Vac. (10 <sup>-2</sup> mb)	20	50	80
ACe-2	0.5	0.3	1430	Vac. (10 <sup>-2</sup> mb)	2	50	80
ACe-3	0.5	0.3	1430	Ar/H <sub>2</sub> (5 vol.% H <sub>2</sub> )	2	50	80

Las muestras ACe-2 y ACe-3 presentaron un alto grado de translucidez una vez sinterizadas. La muestra ACe-1 fue introducida con el fin de estudiar el estado de oxidación del cerio a una temperatura intermedia y largos tiempos de estancia. La muestra A es alúmina Taimei TM-DAR sin modificar, que se introdujo a modo de control.

En primer lugar, se analizaron las fases cristalinas presentes en las muestras de alúmina-ceria sinterizadas mediante DRX. Tal y como muestra la Figura 51, al contrario que en el caso de la sinterización convencional, no se detectó la formación de aluminato de cerio.

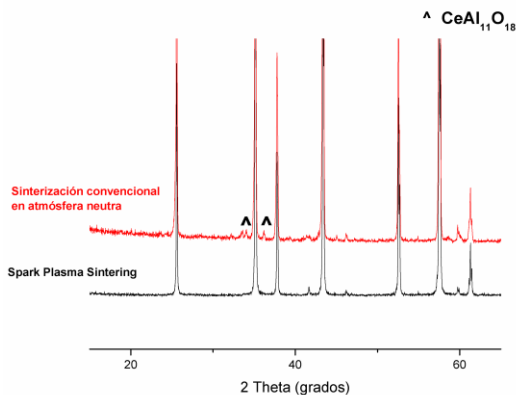


Figura 51. DRX la alúmina-ceria: obtenida por sinterización convencional; obtenida por SPS.

La microestructura de las muestras de alúmina-ceria en función de la atmósfera fue analizada mediante microscopía FE-SEM. Las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 52.

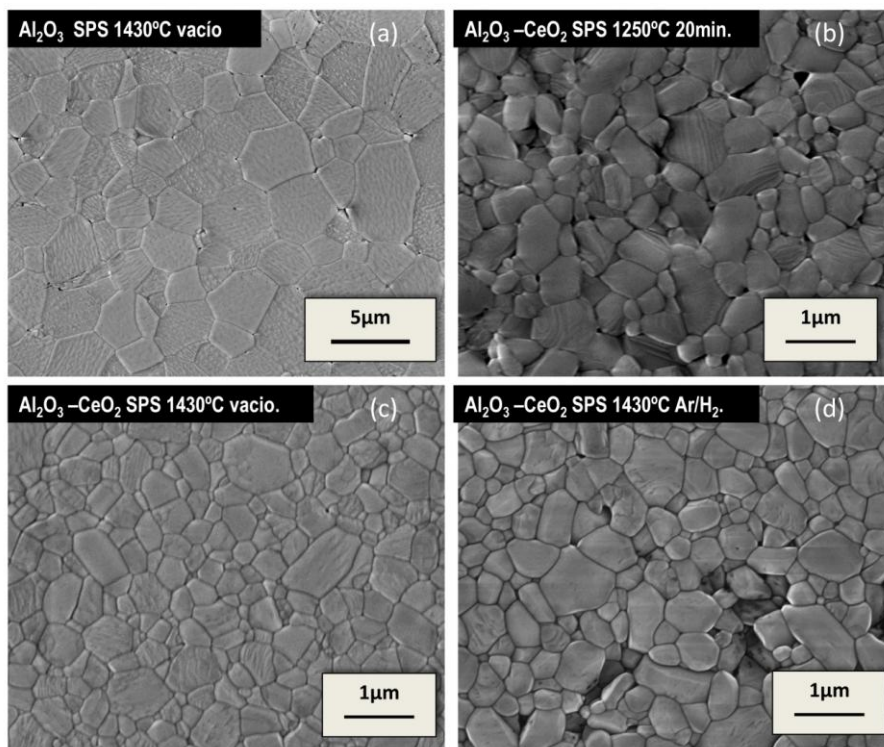


Figura 52. Imágenes FE-SEM de las muestras sinterizadas por SPS:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizada a  $1430^\circ\text{C}$  durante 2 min en vacío (a);  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  sinterizada a  $1250^\circ\text{C}$  durante 20 min en vacío (b);  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  sinterizada a  $1430^\circ\text{C}$  durante 2 min en vacío (c) y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  sinterizada a  $1430^\circ\text{C}$  durante 2 min en  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (d).

Tal y como puede apreciarse en las imágenes, la microestructura de las muestras obtenidas por SPS resulta muy distinta a la de las muestras sinterizadas convencionalmente (Figuras 47 y 48). El tamaño de grano de la alúmina, en el caso de los materiales de alúmina-ceria, es submicrométrico (calculado mediante el método del intercepto lineal [48] y cuyos valores obtenidos se muestran en la Tabla 5). En las microestructuras pulidas puede observarse que el tamaño de grano de los composites de alúmina-ceria sinterizados en  $\text{Ar}/\text{H}_2$  es ligeramente superior al de las muestras sinterizadas en vacío, lo cual se debe a una menor presencia de precipitados de  $\text{CeO}_2$  (que se aprecia claramente en las superficies de fractura (Figura 53) y que se ha comprobado mediante la medida del contenido en cerio de ambas muestras por ICP).<sup>2</sup>).

<sup>2</sup> La muestra sinterizada en vacío presentó un 0.5% de  $\text{CeO}_2$  mientras que la muestra sinterizada en  $\text{H}_2/\text{Ar}$  presentó un porcentaje del 0.4%, lo cual implica un 20% de pérdida. Muestra analizada por Espectrometría de Emisión Atómica con plasma ICP

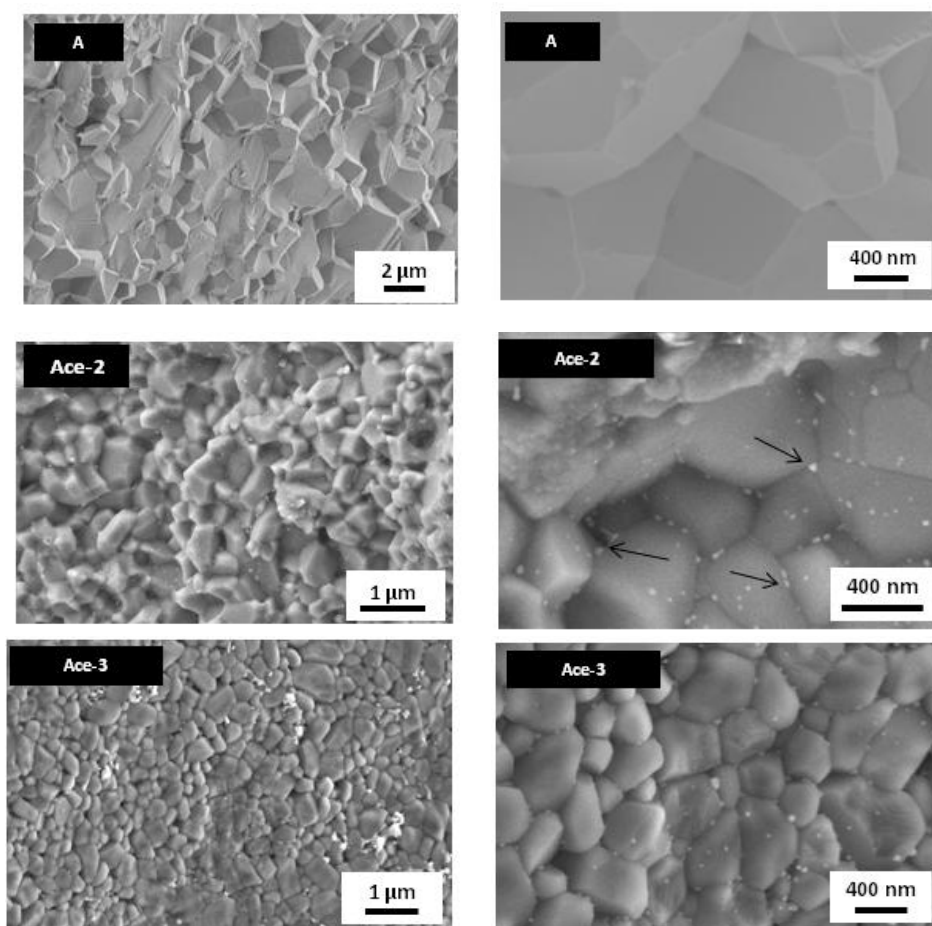


Figura 53. Superficies de fractura de los materiales sinterizados por SPS:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizada a  $1430\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 min en vacío (Izda.);  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  sinterizada a  $1430\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 min en vacío (Centro); c)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  sinterizada a  $1430\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 min en  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (Dcha.). En la muestra ACE-2 se indica mediante flechas las partículas de ceria situadas en puntos triples.

A continuación se muestra la distribución de tamaños de grano de las muestras de alúmina ceria en función de la atmósfera:

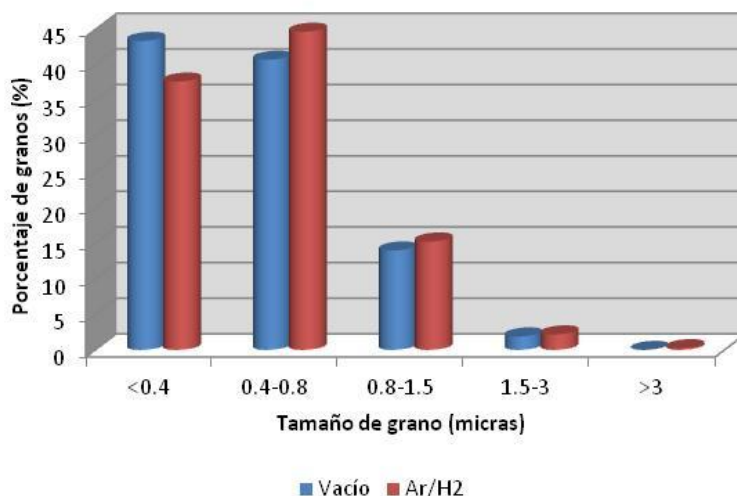


Figura 54. Distribución de tamaños de grano de una alúmina con el 0.5% en peso de ceria sinterizada por SPS a 1430°C en vacío (azul) y en Ar/H<sub>2</sub> (rojo).

Tal y como se puede observar en las microestructuras las distribuciones de tamaño de grano resultan muy anchas, por lo que como valor de referencia de tamaño de grano se ha tomado la moda de las diferentes distribuciones. El tamaño de grano obtenido para las muestras de alúmina resultó muy superior al de los composites de alúmina-ceria, lo cual es indicativo de la inhibición del crecimiento de grano que la ceria produce en la alúmina. Además puede apreciarse la presencia de poros en puntos triples. Sin embargo, en el caso de los materiales con ceria las partículas de la segunda fase se sitúan en los puntos triples (indicadas en la Figura 53 mediante flechas), lo cual contribuye a la disminución de porosidad. Otro factor que ha podido contribuir a la disminución de la porosidad es la mejora de la densidad en verde debida al efecto lubricante de la ceria.

Tabla 5. Tamaño de grano de la alúmina calculado para las muestras de alúmina-ceria en función de la atmósfera de sinterización.

Material	Tamaño de grano de la alúmina (nm)
A	2800
ACe-1	580
ACe-2	570
ACe-3	600

Dado que no se apreció en la microestructura la presencia de ninguna fase acicular y que el análisis de DRX no detectó la presencia de CeAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub> ni de ningún otro aluminato, se estudió la evolución del estado de oxidación del cerio. Para ello se analizaron las muestras sinterizadas de alúmina-ceria (ACe-1, ACe-2 y ACe-3) y el polvo de alúmina-ceria de partida mediante XPS. Los espectros obtenidos se muestran en la siguiente figura:

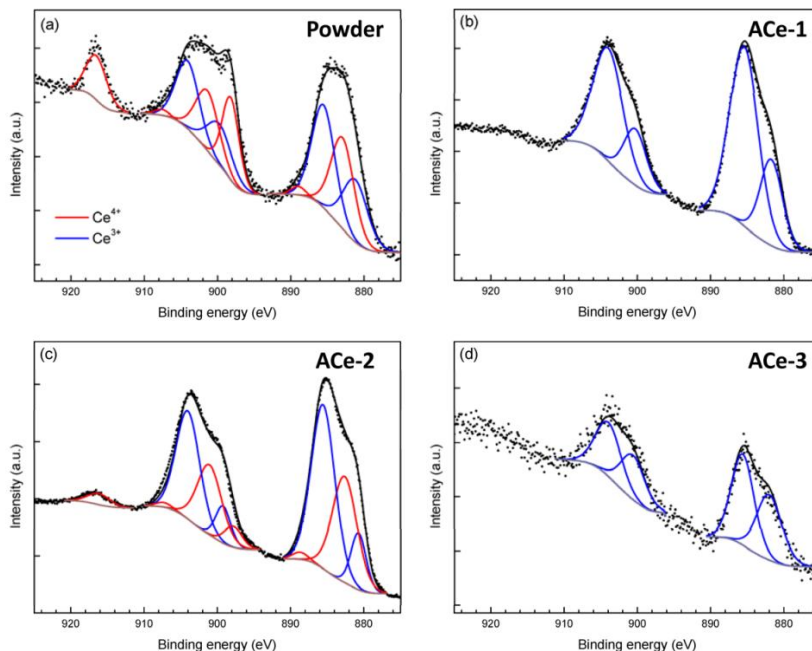


Figura 55. Espectros de XPS de las muestras de Alúmina-Ceria: Polvo de partida (a.); sinterizada a 1250°C 20min (b); Sinterizada en vacío a 1430°C (c); Sinterizado a 1430°C en Ar/H<sub>2</sub> (d).

En el caso de la muestra en polvo, el espectro muestra emisión para energías de enlace de aproximadamente 917 eV. La aparición de esta señal de alta intensidad es una evidencia directa de la presencia de Ce<sup>4+</sup>. Un análisis más detallado de la forma de los espectros de XPS revela la presencia de varias componentes de la compleja estructura electrónica y de las transiciones de configuración de estado final 4f involucradas en el proceso de fotoemisión. Asimismo, también indica la existencia de varios estados de oxidación de Ce. La descomposición de los espectros de Ce3d y su ajuste mediante métodos de mínimos cuadrados requiere el uso de cinco componentes formadas por los dobletes con desdoblamiento spin-órbita 3d3/2 y 3d5/2 a energías de ligadura características de acuerdo con los valores publicados en la bibliografía [49, 50].

Este resultado confirma que el estado de oxidación del polvo de alúmina-ceria es una mezcla de los dos estados Ce<sup>3+</sup> y Ce<sup>4+</sup>. Se ha podido estimar, a partir del análisis por XPS que la proporción de cada uno en la mezcla es del 50%.

Cuando el polvo de partida se sinteriza durante 20 min a 1250 °C y vacío a 80MPa se produce una modificación clara en el espectro de la superficie de la muestra (ACe-1). No solamente se observa la ausencia de la alta energía de enlace característica del Ce<sup>4+</sup>, sino que se compone de dos estructuras con desdoblamiento spin-órbita con picos en energías bien definidas. Este hecho puede interpretarse mediante la reducción del estado de oxidación del Ce y la total conversión de éste en Ce<sup>3+</sup>. Se ha obtenido un resultado similar cuando el polvo se sinteriza en el SPS en atmósfera de

H<sub>2</sub>/Ar a 1430 °C y 80 MPa durante 2 min (muestra ACe-3). Sin embargo, la muestra ACe-2 (sinterizada en el SPS en vacío a 1430 °C durante 2 min) presentó una mezcla de Ce<sup>3+</sup> y Ce<sup>4+</sup> muy similar (55% y 45% respectivamente) a la del polvo de partida. De estos resultados puede extraerse que la conversión del Ce<sup>4+</sup> a Ce<sup>3+</sup> en atmósfera no oxidante es una reacción controlada por la cinética. Si bien cuando el material se encuentra en atmósfera reductora dicha conversión es casi inmediata, en atmósferas con deficiencia de oxígeno (vacío) esta conversión también tiene lugar para tiempos prolongados.

Una vez caracterizada su microestructura y estado de oxidación del cerio, se midió la transmitancia real en línea de las muestras preparadas. La transmitancia en el rango del infrarrojo (de 2.5 to 7µm) se midió con un espectrofotómetro *Nicolet 20 SXC FTIR*. Para los rangos de longitudes de onda de 0.9 to 2.5 µm (IR-cercano) se empleó un espectrofotómetro *Bruker IFS 66V FTIR*. Para las medidas de transmitancia en el visible se empleó un espectrofotómetro *JASCO V-660*. Las medidas de transmitancias se normalizaron a un espesor de 0.8 mm mediante la siguiente corrección:

$$T_c = (1 - R_s) \cdot \left( T_{medida} / (1 - R_s) \right)^{t/d} \quad (23)$$

Donde:

$$R_s = (n - 1)^2 / (n^2 + 1) \quad (24)$$

Siendo  $n$  el índice de refracción,  $t=0.8$  mm y  $d$  el espesor en mm de la muestra.

Las curvas de transmitancia de los materiales de alúmina ceria en función de la atmósfera de sinterización se muestran en la Figura 56. Cabe destacar que la curva de la muestra ACe-1 (sinterizada a 1250 °C en vacío durante 20 min) no se ha representado dado su alto grado de absorción, que es debido principalmente a la presencia de porosidad dado que la sinterización se realizó a una temperatura considerablemente inferior a la del resto de muestras y, por tanto, la densificación de la muestra no se ha completado. Las transmitancias obtenidas se compararon con la de la muestra A (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizada a 1430 °C en vacío durante 2 min). Puede observarse que las muestras modificadas con ceria presentan bandas de absorción a 4750 nm, lo cual corresponde a enlaces C-C que están relacionados con una posible difusión de grafito en el SPS, o bien de los restos del precursor (acetato de cerio) que no se hubieran quemado totalmente durante la fase de calcinación. Dichos restos son los que posiblemente actúan como lubricantes mejorando la densidad en verde de los compactos, lo cual tal y como sugieren algunos autores podría estrechar la distribución de tamaños de grano en el material sinterizado [17].

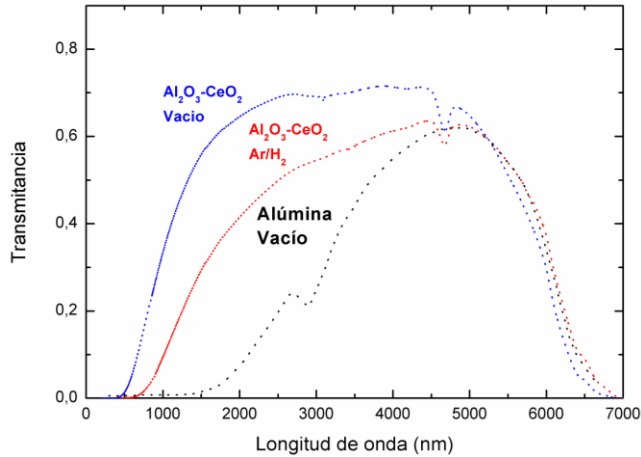


Figura 56. Curvas de transmitancia de las muestras sinterizadas por SPS:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizada a  $1430^\circ\text{C}$  en vacío (línea negra),  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  sinterizada a  $1430^\circ\text{C}$  en vacío (línea azul);  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  sinterizada a  $1430^\circ\text{C}$  en  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (línea roja).

La muestra de alúmina sin modificar presenta una banda de absorción a  $2900\text{nm}$ , correspondiente a enlaces  $\text{OH}$  que se habrían podido eliminar mediante un tratamiento térmico previo a la sinterización (los espectros de los composites no presentan dichas bandas debido al tratamiento de calcinación recibido).

Se ha empleado el modelo teórico de C. Pecharromás para el cálculo del máximo tamaño de grano presente en las muestras. Siguiendo este modelo teórico, el  $\log(T)$  vs.  $1/\lambda^2$  de las muestras estudiadas se presenta en la figura siguiente:

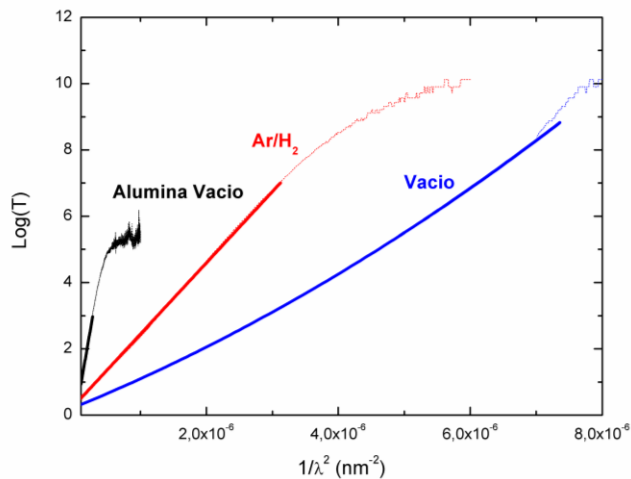


Figura 57. Ajuste de los datos experimentales al modelo teórico de las muestras sinterizadas por SPS: Alúmina sinterizada a  $1430^\circ\text{C}$  en vacío (línea negra);  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  sinterizada a  $1430^\circ\text{C}$  en vacío (línea azul);  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  sinterizada a  $1430^\circ\text{C}$  en  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (línea roja).

Puede concluirse del gráfico que a valores bajos de  $1/\lambda^2$  los datos experimentales se pueden ajustar con una línea recta.

En la muestra de alúmina-ceria sinterizada en vacío, la curva se desvía del ajuste lineal y sigue una ley de  $\lambda^{-4}$  en el visible, lo que implica la presencia de  $\text{CeO}_2$ . Se calculó el tamaño de grano para las partículas de ceria en la muestra ACe-2, resultando ser de 15nm de diámetro. En el caso de las muestras de alúmina y alúmina-ceria en  $\text{Ar}/\text{H}_2$  la desviación del ajuste lineal implica una saturación de la absorbancia para longitudes de onda inferiores. Esto evidencia la existencia de tamaños de grano mayores, lo que concuerda con el análisis microestructural anteriormente expuesto.

Se asignó un ángulo de texturación  $\alpha(\xi)=0.277$  que corresponde a una orientación aleatoria ( $\xi=45$ ) [2]. El ajuste se empleó para calcular los tamaños máximos de grano para los materiales. El tamaño de grano máximo calculado a partir del ajuste lineal se muestra en la Tabla 6.

**Tabla 6. Valores de tamaño máximo de grano calculados según modelo de C. Pecharromás.**

Material	Parametros de ajuste $2\langle a_g \rangle$ ( $\mu\text{m}$ )
A	6.0
ACe-2	1.0
ACe-3	2.9

Tal y como puede observarse, el valor de la muestra de alúmina ceria (sinterizada en  $\text{H}_2/\text{Ar}$ ), 2900nm, es casi tres veces superior al valor resultante para la muestra sinterizada en vacío, 1020nm. Este hecho se justifica considerando que la fracción de ceria precipitada en caso de la muestra sinterizada en vacío es ligeramente superior lo que hace que la distribución de tamaños de grano sea más estrecha y que la de la muestra sinterizada en  $\text{H}_2/\text{Ar}$ , tal y como se ha podido observar en la distribución de tamaños de grano, calculada anteriormente a partir de las micrográficas de FE-SEM.

A partir de los datos procedentes del análisis microestructural ha empleado el modelo de Apetz y Bruggen para simular la transmitancia experimental de los materiales de alúmina-ceria. Se fijó el tamaño de poro a 5nm de radio y se empleó el tamaño de grano medido en el análisis microestructural. Los parámetros a ajustar fueron el tamaño de la ceria y la porosidad. Los mejores ajustes obtenidos se muestran en la Figura 58.



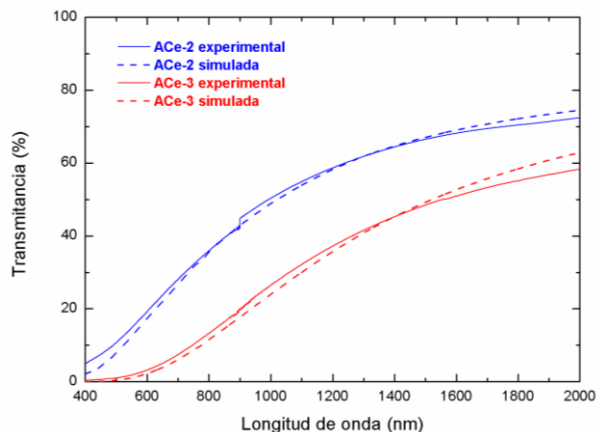


Figura 58. Ajustes de las curvas de transmitancia de la alúmina-ceria en función de la atmósfera de sinterización.

Los valores de tamaño de ceria y de porosidad obtenidos a partir de las simulaciones se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Parámetros de ajuste del modelo de Apetz y Bruggen.

Atmósfera	Tamaño de grano de la alúmina ( $\mu\text{m}$ )	Tamaño de grano de la $\text{CeO}_2$ (nm)	Porosidad (%)
vacío	600	2	0.005
Ar/H <sub>2</sub>	600	2	0.600

Según los resultados de las simulaciones de las curvas a partir de este modelo, la diferencia de transmitancia entre la muestra sinterizada en vacío y la muestra sinterizada en Ar/H<sub>2</sub> se deberían principalmente a las distintas porosidades de las muestras. Puede observarse cómo la porosidad calculada a través de la simulación para la muestra sinterizada en Ar/H<sub>2</sub> resulta muy superior (dos órdenes de magnitud) a la de la muestra sinterizada en vacío. Dicho valor puede explicarse si se tiene en cuenta que en la muestra sinterizada en Ar/H<sub>2</sub>, gran parte de la ceria se encuentra en solución sólida y por tanto parte de los puntos triples y poros en borde de grano quedan sin cerrar. Teniendo en cuenta que la presencia de ceria causa menor dispersión que la presencia de poros la sinterización en atmósfera de argón/H<sub>2</sub> resulta menos adecuada para la sinterización de alúmina-ceria transparente.

De los resultados del estudio de la influencia de las diferentes atmósferas en el SPS se puede extraer que la mayor transparencia se obtiene para las muestras sinterizadas en vacío debido principalmente a la inhibición de la reducción de  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$ , evita que el cerio entre en solución sólida, de manera que los precipitados de ceria permanecen en borde de grano y puntos triples evitando el crecimiento de grano por efecto *pinning* y cerrando la porosidad residual. Cabe destacar que, además, la presencia de ceria tiene efecto lubricante que mejora la compactación en verde de los materiales reduciendo la porosidad final de los mismos.

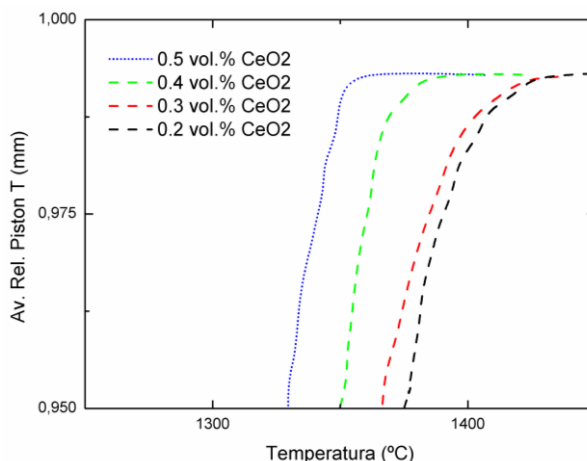
#### 4.2.4.2 INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN CERIA.

Una vez estudiado el efecto de la atmósfera de sinterización, se ha analizado el efecto que tiene el contenido en ceria sobre la transparencia. Para ello se han empleado polvos nanoestructurados de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ , preparados mediante deposición-precipitación, con diferente contenido en cerio (Tabla 8).

Los materiales fueron sinterizados por SPS en vacío a  $1430^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C min}^{-1}$  y  $80\text{MPa}$ . La Figura 59 muestra la contracción del sistema medida a través del avance de pistón, a modo de dilatometría.

**Tabla 8. Porcentajes de ceria estudiados.**

Muestra	$\text{CeO}_2$ (vol%)
ACE02	0.2
ACE03	0.3
ACE04	0.4
ACE05	0.5



**Figura 59. Avance de pistón durante la sinterización SPS de las muestras de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  con diferentes contenidos en ceria.**

Puede observarse cómo la temperatura a la cual la contracción finaliza es menor a medida que aumenta el contenido en ceria. Este hecho, pone de manifiesto que la presencia de  $\text{CeO}_2$ , mejora la compactación en verde y, por tanto, disminuye la temperatura necesaria para densificar la muestra. El aspecto visual de las muestras resultó más transparente a medida que el porcentaje de ceria era mayor, a excepción de la muestra con un 0.5 vol.% en ceria, que resultó opaca. La microestructura de los

materiales se muestra en la Figura 60. Puede observarse cómo el tamaño de grano de la alúmina disminuye a medida que aumenta el contenido en  $\text{CeO}_2$  hasta el 0.5 vol.% donde se mantiene constante.

Se ha determinado la distribución de tamaño de grano en función del contenido en ceria (Figura 61). En función de dicha distribución puede observar que la muestra con un contenido en ceria de un 0.4 vol.% (muestra con el mayor grado de transparencia), presenta una distribución centrada en un valor de tamaño de grano más pequeño y más estrecha que el resto. La muestra con un 0.5 vol.% en peso de  $\text{CeO}_2$  (opaca) presente una distribución de tamaños de grano bastante parecida a la del 0.3 vol.% (transparente). La muestra con un 0.2 %vol. en ceria fue la que presentó la distribución más ancha de todas las composiciones preparadas, lo cual indica que el grado de inhibición del crecimiento de grano es menor.

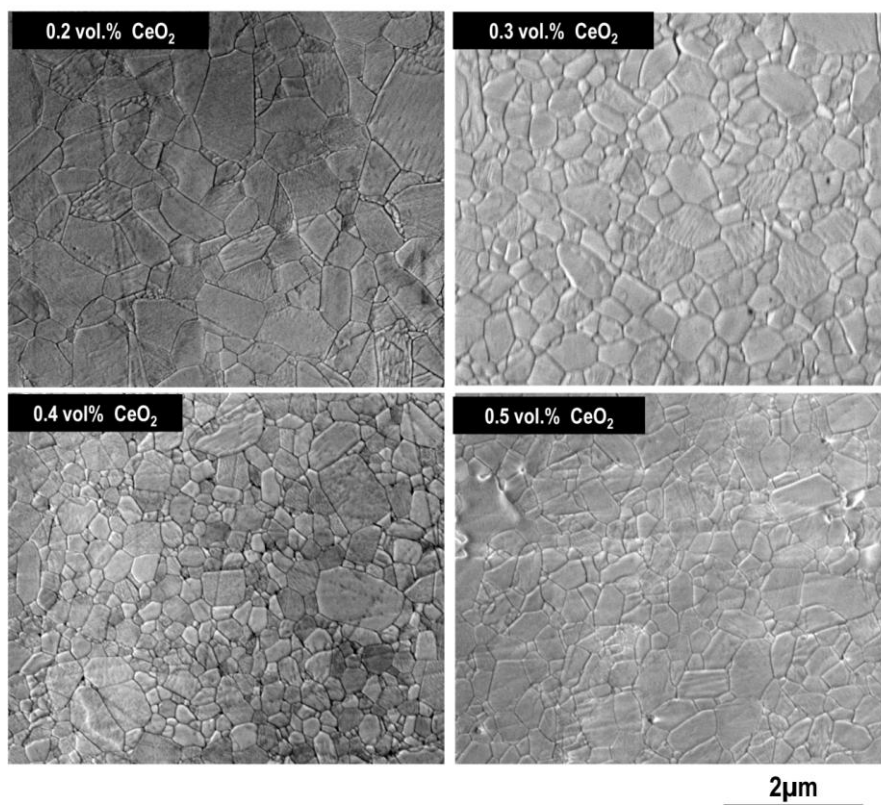


Figura 60. Microestructura FE-SEM de las muestras de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  con distinto contenido en  $\text{CeO}_2$ .

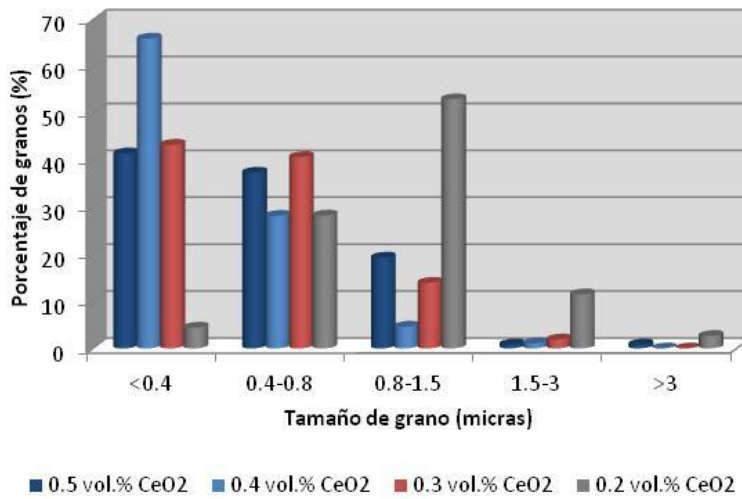


Figura 61. Distribución de tamaño de grano de los materiales de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> en función del contenido en CeO<sub>2</sub>.

Una vez más, dado que se trata de distribuciones muy anchas, como valor tamaño de grano orientativo se ha tomado la moda de las distribuciones. Dicho valor se muestra en la tabla 9.

Tabla 9. Tamaño de grano de los materiales de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> con distinto contenido en CeO<sub>2</sub>.

Contenido en CeO <sub>2</sub> (vol.%)	Tamaño de grano Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (μm)
0.2	0.80
0.3	0.57
0.4	0.40
0.5	0.45

Se ha podido comprobar, mediante observación por microscopía FE-SEM de su superficie de fractura, la presencia de aglomerados de ceria en la muestra con un 0.5% vol. de segunda fase. En este caso, el porcentaje de segunda fase es demasiado elevado como para conseguir obtenerlo correctamente disperso en la matriz. Este hecho provoca, además, que la inhibición de tamaño de grano no sea tan eficaz, lo cual justifica que la distribución de tamaños de grano de la muestra con un 0.5 % vol. de CeO<sub>2</sub> sea más parecida a la de la muestra con un 0.3 % vol. de CeO<sub>2</sub> que a la del 0.4% vol. de ceria.

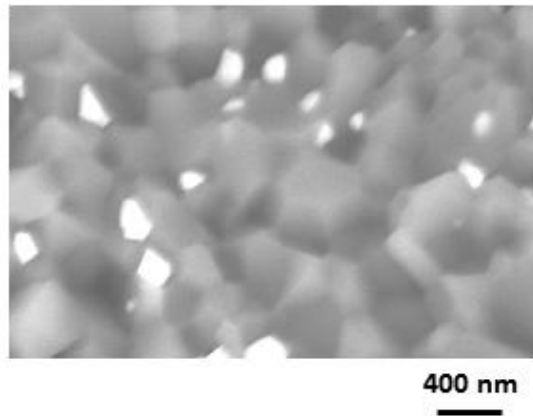


Figura 62. Superficie de fractura de la muestra de alúmina con un 0.5% vol. de ceria. Detalle de la presencia de partículas de cerio superiores a 100nm.

A continuación se muestran las curvas de transmitancia de las muestras en función del contenido en ceria<sup>3</sup>. Puede observarse que aparecen las bandas a 4570nm que, como se ha explicado anteriormente, pertenecen a enlaces C-C. Asimismo aparece otra banda de absorción a 4250nm correspondiente a enlaces CO procedentes del CO<sub>2</sub> de la cámara de medida.

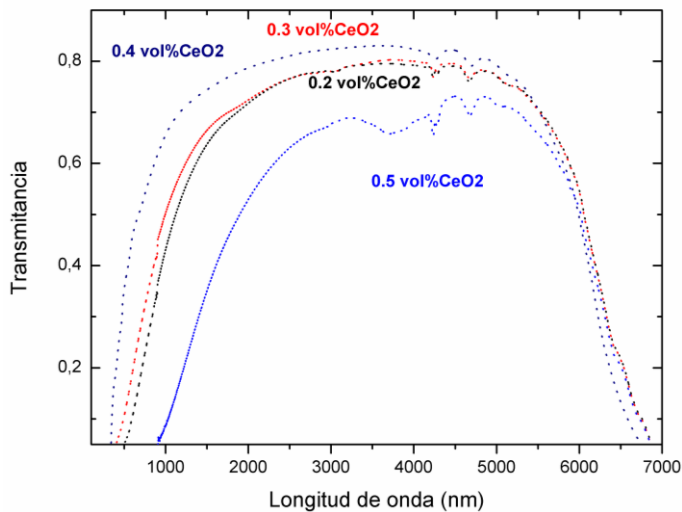


Figura 63. Curvas de transmitancia de los materiales de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> en función del contenido en CeO<sub>2</sub>.

---

<sup>3</sup> Espesor de las muestras normalizado a 0.8 mm.

Con respecto a los valores máximos de transmitancia, la muestra que presentó una mayor transparencia fue la muestra con un contenido en cerio de 0.4% en volumen, de acuerdo con el análisis microestructural. Las muestras dopadas con un 0.3% y un 0.2% en volumen de ceria presentaron unos valores de transmitancia muy próximos en el rango de longitudes de onda del IR. Sin embargo, en el rango del visible la alúmina con 0.3 % vol. de ceria presentó valores ligeramente superiores, lo cual resulta lógico ya que presenta una distribución de tamaños de grano más estrecha y centrada en valores de tamaño de grano más pequeños, consecuentemente, el tamaño de poro es menor (dicho factor es más crítico para longitudes de onda más pequeñas). La muestra con un contenido en ceria del 0.5 % vol. fue la muestra que presentó peores valores de transmitancia, a pesar de tener una distribución de tamaños de grano muy parecida a la del 0.4% vol. en ceria. Este hecho corrobora la hipótesis de que la segunda fase ya se encuentra en un porcentaje en el cual se produce dispersión por la diferencia entre el índice de refracción de la alúmina y del material.

De la misma manera que para el estudio de las diferentes atmósferas, se ha empleado el modelo de C. Pecharromás para calcular el tamaño máximo de grano presente en los diferentes composites. Al igual que en el caso anterior, se asignó una orientación aleatoria para los granos de alúmina. El ajuste de la absorbancia a  $1/\lambda^2$  se muestra a continuación:

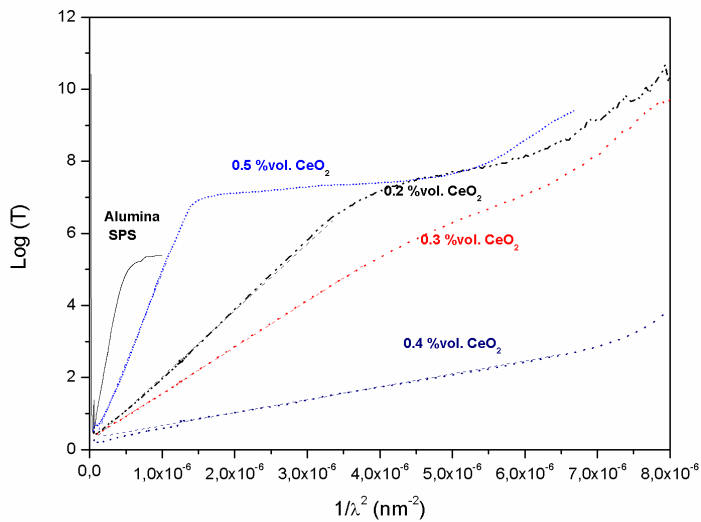


Figura 64. Absorbancia de las muestras de alúmina-ceria en función de  $1/\lambda^2$ .

Tal y como puede observarse en el gráfico para valores bajos de  $1/\lambda^2$  los datos experimentales se ajustan a una línea recta. Los valores calculados de tamaño máximo de grano calculados a partir de la pendiente de dicha línea se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Valores máximos de tamaño de grano calculados a partir del modelo de C. Pecharromás.

% vol. CeO <sub>2</sub>	Parámetros de ajuste $2\langle a_g \rangle$ (micras)
0.2	2.2
0.3	1.3
0.4	0.6
0.5	-

Puede observarse cómo los valores de tamaño máximo para contenidos de ceria del 0.2, 0.3 y 0.4% vol. siguen la misma tendencia que los tamaños de grano promedio medidos a partir de las microestructuras. Para la muestra con un contenido en ceria del 0.5% en volumen no ha sido posible aplicar el modelo ya que, considerando la ecuación de Mie [2], el tamaño de los agregados de ceria introduce una dependencia adicional con  $1/\lambda^2$  a la ecuación.

A continuación se muestra la simulación de las curvas experimentales de los materiales de alúmina dopada con ceria, obtenidas a partir del modelo de Apetz y Bruggen:

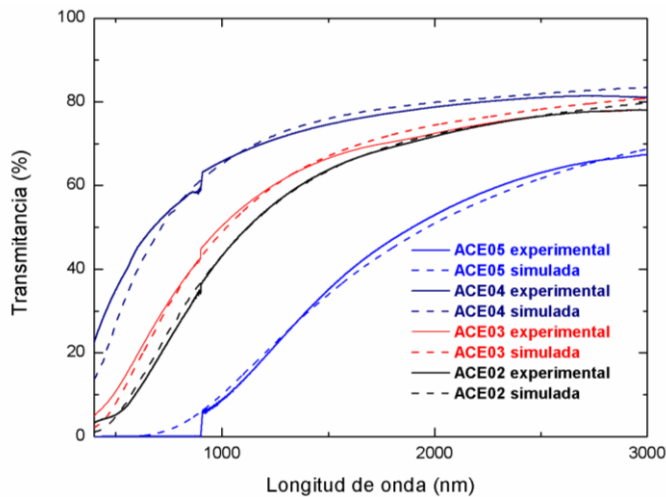


Figura 65. Simulación de las curvas de transmittancia de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> con distinto contenido en CeO<sub>2</sub>.

Puede observarse que mediante este modelo se ha conseguido una buena simulación de las curvas experimentales. A continuación, se presentan en la Tabla 11 los valores de porosidad calculados a través de las simulaciones para los diferentes materiales:

Tabla 11. Parámetros calculados mediante las simulaciones para los materiales de alúmina-ceria.

Contenido en CeO <sub>2</sub> (%vol.)	Tamaño de grano de la alúmina (μm)	Tamaño de grano de la CeO <sub>2</sub> (nm)	Porosidad (%)
0.2	950	2	0.030
0.3	600	2	0.005
0.4	350	2	0.005
0.5	500	100	0.005

Según las simulaciones, la muestra con un 0.2%vol. presentaría una porosidad ligeramente mayor que el resto de muestras lo cual viene justificado porque la cantidad de ceria presente es menor y, por tanto, una mayor parte de la porosidad en borde de grano y puntos triples quedaría sin cerrar. El resto de muestras presentaron el mismo grado de porosidad según las simulaciones. Por tanto, la diferencia de transmitancia entre la muestra con un 0.3%vol. de ceria y la muestra con un 0.4%vol. de ceria se debería a que esta última presenta un tamaño de grano menor, ya que presenta una mayor cantidad de partículas de ceria inhibiendo el crecimiento de grano de la alúmina durante la sinterización. La caída en la transmitancia para la muestra con un 0.5%vol. de CeO<sub>2</sub> se debería a que la ceria estaría ya en una cantidad lo suficientemente elevada como para dar lugar a cierto grado de aglomeración (tal y como se ha comprobado del análisis microestructural).



Figura 66. Comparación de la alúmina-ceria transparente (Izda) sinterizada por SPS con alúmina sin dopar sinterizada por SPS.

Por tanto, el porcentaje óptimo de ceria es aquel que permite tener el mayor número de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> en borde de grano y puntos triples de la alúmina, con el fin de inhibir el crecimiento de grano de alúmina durante la sinterización y cerrar la porosidad residual en bordes de grano y puntos triples, pero evitando la aglomeración de la ceria para que las partículas de segunda fase no actúen como centros de dispersión.



### 4.3 SISTEMA ALÚMINA-YAG.

#### 4.3.1 YAG, $Y_3Al_5O_{12}$ .

El granate de itrio y aluminio ó YAG es un material cristalino sintético del grupo de los granates y una de las tres fases (estables) del sistema  $Y_2O_3-Al_2O_3$ , cuyo diagrama de fases se muestra a continuación:

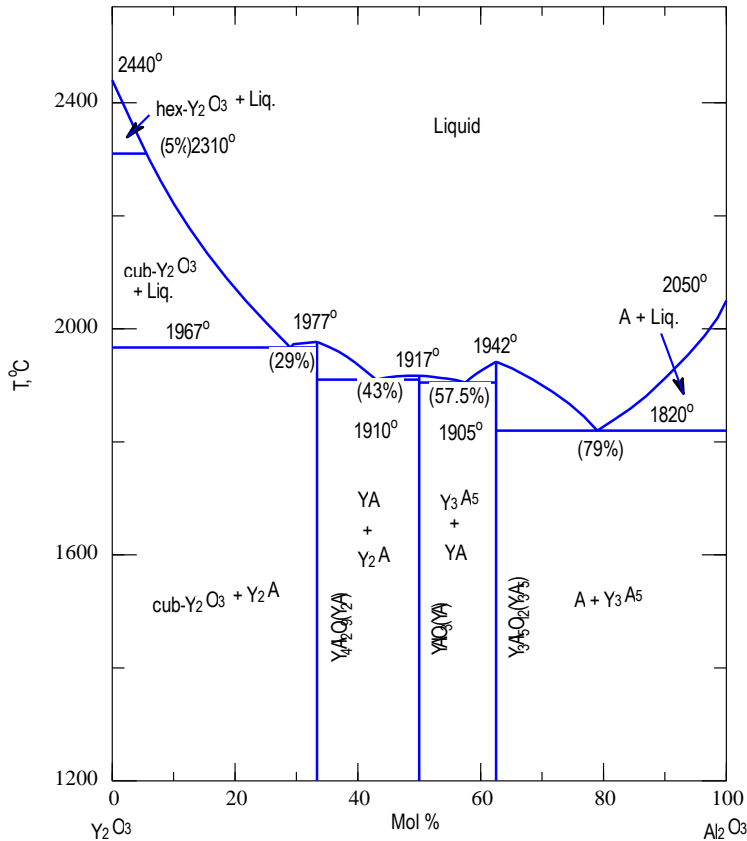


Figura 67. Diagrama de fases  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ .

Este sistema binario presenta tres compuestos intermedios estables:  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG),  $YAIO_3$  (YAP),  $Y_4Al_2O_9$  (YAM). La proporción  $\alpha-Al_2O_3/ Y_2O_3$  de estos compuestos es de 3:5, 1:1 y 2:1 respectivamente, siendo el YAG la fase más rica en alúmina.

El YAG fue descubierto por Friedrich Wöhler en 1828. Durante bastante tiempo el YAG se empleó como sustituto del diamante y de otras gemas en bisutería hasta la aparición de la circona cúbica, que acaparó su mercado. El dopado del YAG con otros elementos que le conferían colores verde (Cr), azul (Co), púrpura (Nd), amarillo (Ti) ha dado lugar a gemas sintéticas valoradas por su transparencia, durabilidad y alto índice de refracción.

El YAG posee la cristalografía más compleja de los tres intermedios del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ . Su estructura es de tipo granate con 80 átomos/celda primitiva (160 átomos/ celda cúbica).

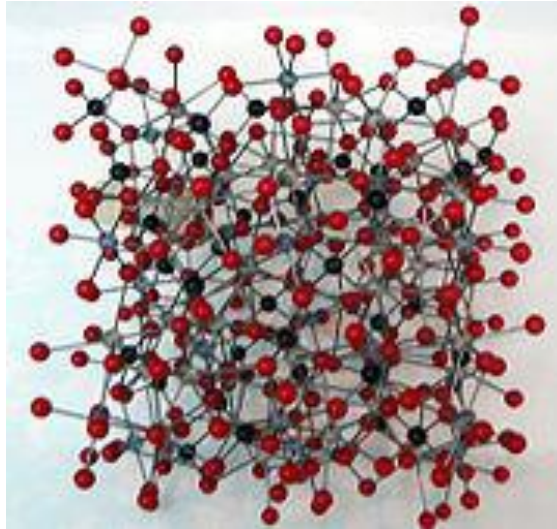


Figura 68. Estructura tridimensional del granate.

La celda unitaria de un compuesto tipo granate general  $\text{A}_3\text{B}'_2\text{B}''_3\text{O}_{12}$  contiene ocho unidades formulares, donde A, B', B'' son iones metálicos ocupando sitios de simetría diferentes [51]. Dentro de la celda unitaria del  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  el aluminio presenta dos posiciones diferentes: Al con coordinación octaédrica y Al con coordinación tetraédrica. El Y tiene coordinación ocho en todos los casos. Los iones Y (átomos A) ocupan las posiciones 24c y cada uno está dodecaédricamente coordinado a ocho oxígenos. Los átomos de oxígeno ocupan las posiciones 96h. Sus localizaciones exactas dependen de los tres parámetros estructurales x, y, z y varían para distintos óxidos tipo granate. Los Al con coordinación octaédrica (B') ocupan las posiciones 16a. Los Al tetraédricos (B'') ocupan las posiciones 24d. La estructura tipo granate puede ser vista como octaedros, tetraedros y dodecaedros interconectados con átomos de oxígeno compartidos en las esquinas. Cada oxígeno es miembro de dos dodecaedros, un octaedro y un tetraedro [52].

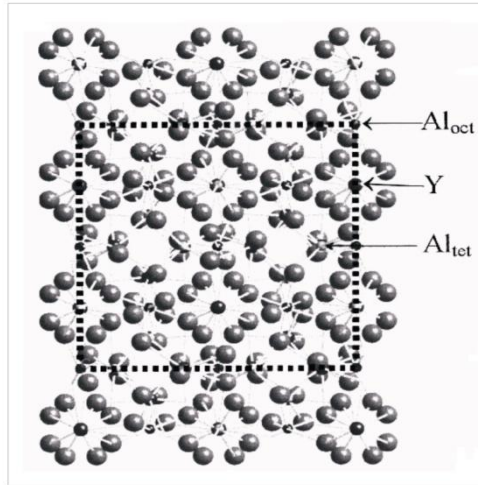


Figura 69. Estructura cristalina del YAG vista a lo largo de la dirección [001]. Las esferas grandes son oxígeno, las esferas intermedias son Y, y las esferas pequeñas son Al. Las líneas punteadas representan el límite de la celda cúbica. Los Al<sub>oct</sub> están en las esquinas, en los centros de los lados, en el centro de la cara, y en las posiciones centrales de los cuartos de cara.

El YAG es un óxido con propiedades ópticas y mecánicas únicas, debidas en gran parte a su compleja estructura. Las propiedades electrónicas de este material hacen que, dopado con otros elementos, sea empleado como láser de estado sólido, debido a su eficiencia en la transferencia de energía y a su resistencia al daño por radiación [51]. La eficiencia en la transferencia de energía está relacionada con la naturaleza y densidad de los defectos del YAG. La resistencia al daño por radiación es consecuencia de la celda unitaria y del hecho de que el YAG no forma planos con los oxígenos con empaquetamiento compacto [53]. Su resistencia a la elevada temperatura, baja fluencia [54], baja expansión térmica y buena tenacidad a la fractura y su compatibilidad y carencia de reacción química con la alúmina hace que pueda tener aplicación en cerámicas de ingeniería, ya sea como recubrimiento o como refuerzo de materiales cerámicos. La tenacidad a la fractura y la resistencia a la fluencia son debidas también a la complejidad de su estructura, que obstaculiza los sistemas de deslizamiento, evitando una alta densidad de dislocaciones. Su bajo coeficiente de expansión reduce las tensiones térmicas producidas durante la formación del compuesto, lo que resulta también una ventaja como material estructural. A continuación se muestra un cuadro resumen con algunas de las propiedades del YAG.

**Tabla 12. Propiedades del monocristal de YAG.**

Propiedades mecánicas	Valor
Densidad	4.5 g cm <sup>-3</sup>
Color	Incoloro
Resistencia a la Flexión <sup>4</sup>	252 MPa
Modulo de Elasticidad	279.9 GPa
Modulo de cizalla	113.8 GPa
Bulk Modulus	173.4 GPa
Coefficiente de Poisson	0.23
Dureza	13.5 GPa
KIC	1.48 MPa m <sup>1/2</sup>
Propiedades térmicas	
Temperatura máxima de uso	1400 °C
Conductividad térmica	14 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Coefficiente de expansión térmica	6.910 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup>
Calor específico	880 J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>

El uso de YAG como fase de refuerzo de la alúmina ya ha sido constatado con anterioridad. La principal aplicación de estos composites es la mejorar de las propiedades mecánicas a alta temperatura de la alúmina [31, 55]. Además dicho sistema presenta la ventaja de que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y YAG presentan el mismo coeficiente de expansión térmica [56, 57].

Sin embargo hasta ahora no se había pensado en este sistema como material para aplicaciones ópticas.

En este apartado se han preparado materiales de alúmina con porcentajes bajos de YAG mediante sinterización convencional y Spark Plasma Sintering con el fin de conseguir controlar la microestructura de la alúmina, obteniendo materiales transparentes. Además, dadas las excelentes propiedades mecánicas del sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG, estos materiales supondrán sin duda un excelente ejemplo de material multifuncional con numerosas aplicaciones tanto ópticas como estructurales.

#### 4.3.2 PREPARACIÓN DE POLVOS NANOESTRUCTURADOS DE Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG.

De idéntica manera análoga a como sucedía en el sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>, el YAG y la alúmina presentan índices de refracción diferentes ( $n_{YAG}$ : 1.833). Si bien la diferencia de índices de refracción es menor que en el caso de alúmina ceria, dicha diferencia es suficiente como para provocar dispersión. Por lo tanto, mantener el YAG de tamaño nanométrico y bien distribuido resulta igualmente importante.

Los materiales de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG se prepararon mediante dopaje coloidal con alcóxidos, siguiendo la ruta de Martin Schehl y colaboradores [43]. Dicha ruta consta de los siguientes pasos:

- Se prepara una dispersión 1:1 de polvo de  $\alpha$ -alúmina en etanol absoluto (99.97%) en un agitador para homogeneizar y liberar de aglomerados.
- Seguidamente, empleando un calentador-agitador magnético se continúa la agitación a la temperatura de 30 °C y se va dosificando lentamente la disolución del precursor de itria en etanol minimizando el contacto con el aire.

---

<sup>4</sup> Ensayo biaxial

- A continuación se aumenta la temperatura hasta 70 °C para eliminar el etanol, obteniendo una pasta viscosa que no decanta. Dicha pasta se seca a 120 °C en estufa durante 24h para terminar de evaporar el alcohol residual.
- El producto seco se desaglomera utilizando un mortero de alúmina y un tamiz de 150µm de luz de malla, para evitar la formación de aglomerados duros en la etapa de calcinación.
- El polvo obtenido se calcina en horno a 850°C durante 2h con el fin de eliminar los residuos orgánicos.
- El polvo calcinado se muele con bolas de alúmina durante 48h al 70% de sólidos en propanol.
- Una vez molido, el producto se seca mediante agitación y calefacción, terminando el secado en la estufa a 120°C durante 24h.
- Posteriormente, se tamiza por debajo de 63µm.

A continuación se muestra un esquema resumen con las fases del proceso.



Figura 70. Esquema del dopaje coloidal con alcóxidos.

M. Schehl [43] y posteriormente H. Alvarado [51], han demostrado que a través de dicha ruta se consigue una microestructura más homogénea que otras rutas que emplean otros compuestos de itrio debido a la formación de enlaces metal-óxido-metal que hacen que el precursor reaccione con la superficie del óxido eliminando la posibilidad de formación de aglomerados en el medio líquido.

Para la preparación de los materiales con YAG mediante la ruta coloidal con alcóxidos, se ha partido de alúmina comercial (Taimei TM-DAR), cuyas características se han expuesto con anterioridad, y de un precursor de itria ( $Y_2O_3$ ) de la casa ABCR GmbH. Las características de dicho precursor suministradas por el fabricante se muestran a continuación.

Tabla 13. Características del metoxietóxido de itrio suministradas por el proveedor.

Descripción:	Metoxietóxido de itrio; 11-18% in metoxietanol
n° de Producto.	AB106362
Fórmula molecular	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub> Y
n° CAS.	[115668-57-0]
Punto de llama (°C).	48
Densidad g/cm <sup>3</sup> .	1,01
n° UN	1993
Peso molecular g/mol	314,17
R.	10-20/21/22
S.	16-24/25-36/37/39

El material en polvo obtenido por esta ruta y con estas materias primas es una mezcla de alúmina e itria, tal y como muestra el análisis de sus fases cristalinas por DRX (Figura 71). La obtención de YAG tendrá lugar a través de las condiciones de sinterización por difusión de los cationes Al<sup>3+</sup>, hasta la formación sucesiva de los diferentes compuestos intermedios del sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tal y como H. Alvarado demostró en su Tesis Doctoral [51], de manera que a temperaturas superiores a 1400°C las fases estables de dichos sistemas son Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y YAG.

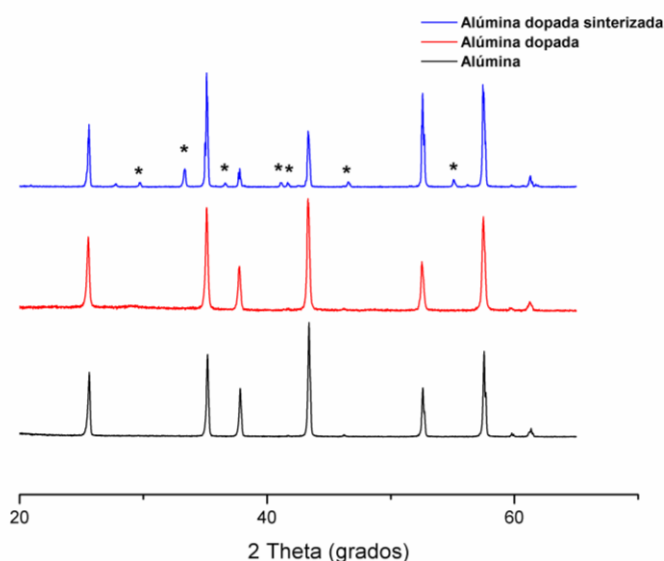


Figura 71. DRX de la alúmina, la alúmina dopada y la alúmina dopada una vez sinterizada. Los asteriscos señalan los picos de difracción del YAG.

La Figura 72, muestra una micrografía de microscopía electrónica de transmisión del polvo nanoestructurado obtenido mediante este procedimiento. En dicha micrografía pueden observarse los pequeños depósitos de unos 20nm del óxido de itrio adheridos a la superficie de los granos de alúmina de unos 170nm.

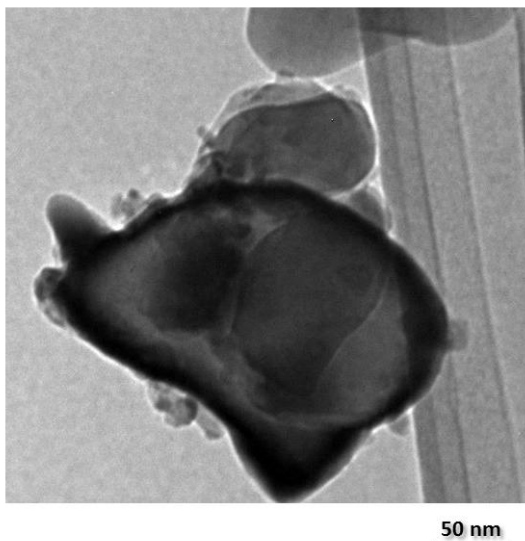


Figura 72. Micrografía TEM del polvo nanoestructurado de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenido mediante dopaje coloidal con metoxietóxido de itrio.

#### 4.3.3 SINTERIZACIÓN CONVENCIONAL.

Con el fin estudiar la sinterización convencional del sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG, se prepararon muestras de alúmina YAG a partir de polvo nanoestructurado de alúmina dopada con la itria equivalente a un 0.9 % vol. de YAG. Los cuerpos en verde se prepararon por colaje a partir de dispersiones con un 70% en sólidos y pH9 que, como en el caso de las muestras de alúmina ceria, aseguraba una correcta dispersión.

A partir de los cuerpos en verde se prepararon probetas de 3\*3\*20mm y se estudió mediante dilatometría en argón y vacío su sinterización dinámica. Las muestras se compararon con la de la alúmina sin dopar procesada en las mismas condiciones y sinterizada en atmósfera de argón. Puede observarse cómo las muestras de alúmina con YAG completan la contracción a temperaturas más altas que la alúmina sin dopar.

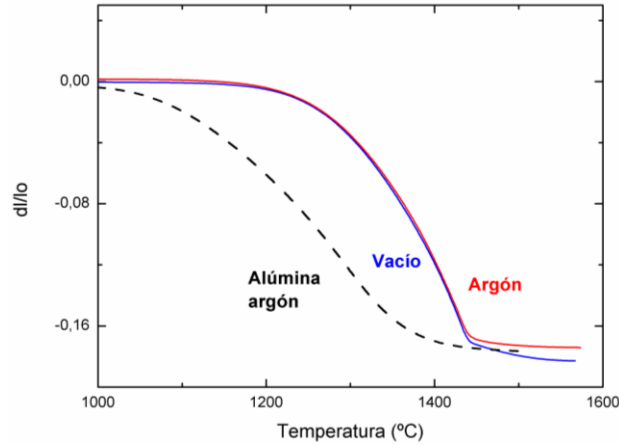


Figura 73. Dilatometría de las muestras preparadas mediante sinterización convencional: Alúmina sinterizada en argón (línea negra); Alúmina-YAG sinterizada en argón (línea roja); Alúmina-YAG sinterizada en vacío (línea azul).

Las muestras presentaron visualmente un aspecto opaco. La observación de la microestructura de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido reveló la presencia de un alto grado de porosidad en las muestras y un tamaño de grano del YAG (fase clara) superior a  $0.5\mu m$  (Fig. 44).

Dicha porosidad repercute en una drástica caída en la transmitancia del material, tal y como puede observarse en la siguiente Figura 74

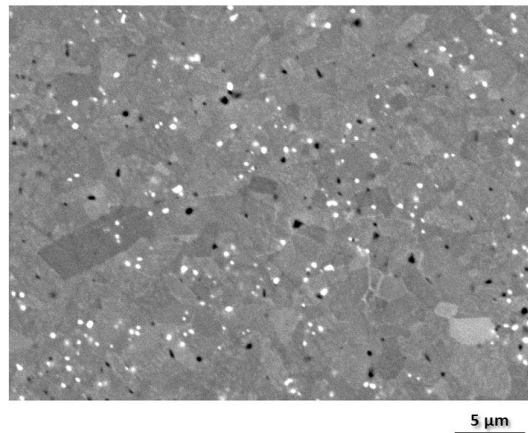


Figura 74. Microscopía SEM de las muestras preparadas por sinterización convencional.

Si se desea obtener materiales transparentes en este sistema dicha porosidad debe reducirse. Además el tamaño de la segunda fase debe de ser nanométrico para evitar que ésta actúe a su vez como centro de dispersión. De manera similar al caso del sistema  $Al_2O_3-CeO_2$  se propone el uso de la sinterización por SPS para conseguir



reducir tanto la porosidad como el tamaño de grano (de matriz y segunda fase) de los materiales de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG.

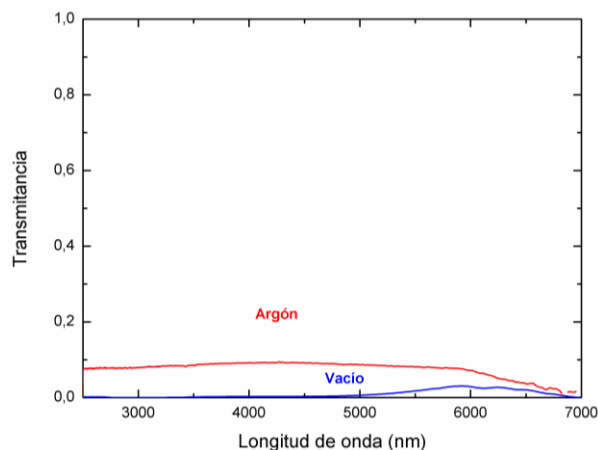


Figura 75. Curvas de transmittancia de las muestras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG preparadas por sinterización convencional.

#### 4.3.4 SINTERIZACIÓN POR SPARK PLASMA SINTERING.

Para preparar los diferentes materiales de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG, se ha partido de alúmina dopada con diferentes cantidades de itria, preparada según la ruta coloidal con metoxietóxido de itrio, explicada en el apartado de preparación. Las composiciones estudiadas así como las condiciones de sinterización se presentan en la Tabla 14.

Tabla 14. Materiales de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG sinterizados por SPS.

Muestra	$\text{Y}_2\text{O}_3$ (%vol.)	Cantidad equivalente deYAG (%vol)	Temperatura de sinterización (°C)
AY05	0.17	0.4	1400
AY1	0.34	0.9	1400
AY3	1.04	3	1400

Debido a que en este sistema la alúmina difunde en la itria, con el fin de evitar dicha difusión y evitar que crezca el tamaño de grano del YAG se ha utilizado un tratamiento de sinterización con una velocidad rápida al inicio y lenta en la última etapa, de acuerdo con lo explicado por M. Suarez [58] en su Tesis Doctoral. El tratamiento consistió en una rampa a  $50\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  hasta  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  y a  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  hasta  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ . El tiempo de estancia a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  fue de 2 min. Y la presión, aplicada desde  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , de 80 MPa.

Se han estudiado mediante DRX las fases cristalinas formadas en el sistema (Figura 76). En el caso de la muestra con un 0.17% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (equivalente a 0.4% vol. en YAG) únicamente son observables los picos de alúmina. Para el resto de composiciones se ha comprobado que las únicas fases presentes en cantidades detectables del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  son alúmina y YAG. Este hecho resulta de gran importancia ya que,

según se ha constatado en la literatura, a 1400°C debería obtenerse la fase de YAP, que no ha sido detectada en el caso de los materiales sinterizados por SPS.

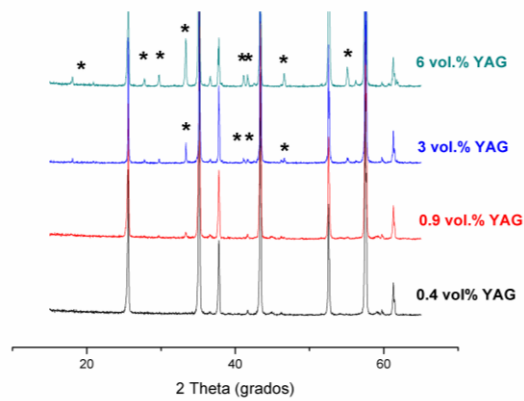


Figura 76. DRX de los materiales sinterizados de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG en función del contenido en segunda fase. Los asteriscos señalan los picos de DRX del YAG.

La microestructura de los materiales se analizó mediante microscopía FE-SEM (Figura 77).

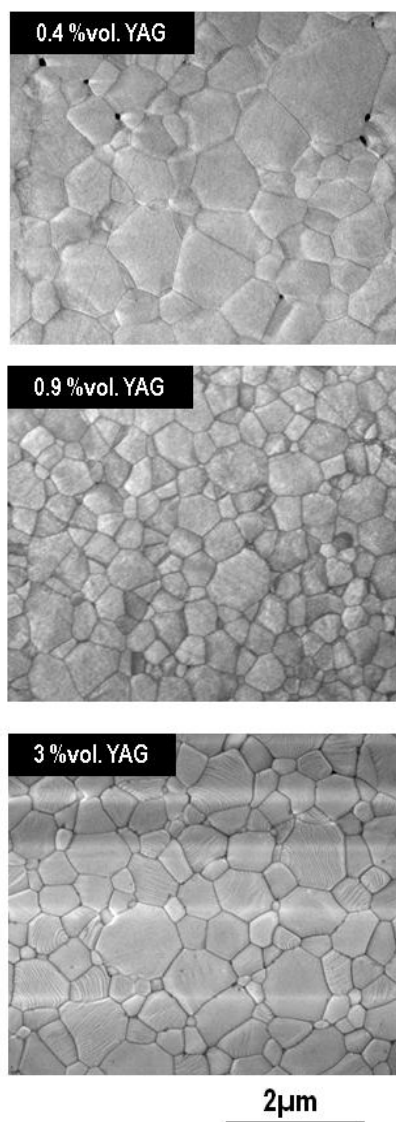


Figura 77. Micrografías FE-SEM de los materiales de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG en función del contenido en YAG.

A partir del método del intercepto lineal [referencia], se calcularon las distribuciones de tamaño de grano en función del contenido en YAG, tal y como se muestra en la Figura 78.

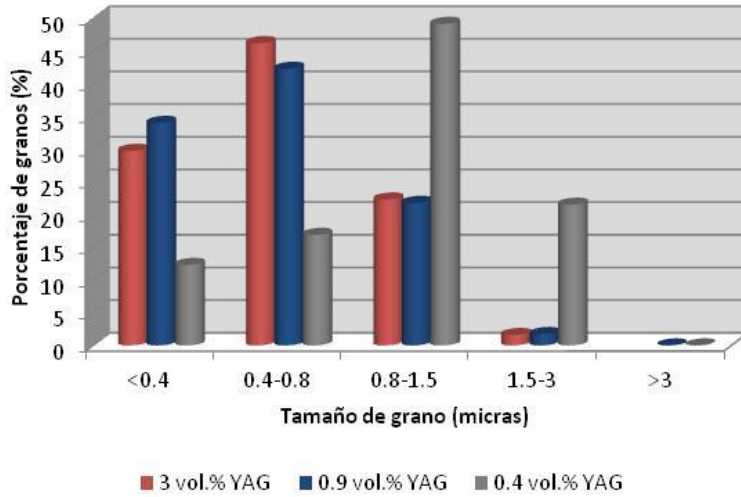


Figura 78. Distribución de tamaño de grano de los materiales de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG en función del contenido en YAG.

Del estudio de distribución de tamaños de grano, podemos extraer que la muestra con un 0.4% vol. de YAG muestra una distribución más ancha y centrada en un valor de tamaño de grano mayor que el resto de composiciones. Las muestras con un 0.9 y un 3% en volumen de YAG tienen características microestructurales muy parecidas. A nivel microestructural la diferencia principal entre ambas es la presencia de algunos aglomerados de YAG superiores a 100nm en la muestra dopada con un 3% en volumen, tal y como se muestra en la Figura 79.

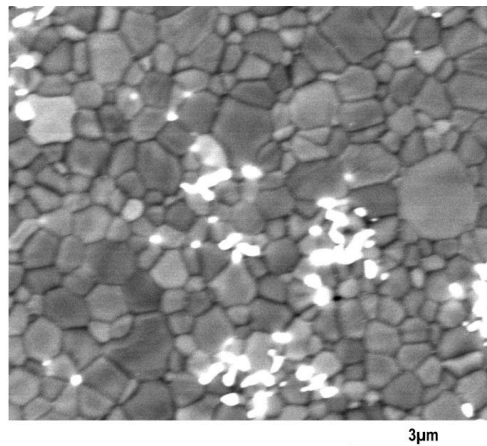


Figura 79. Imagen de FE-SEM en modo de electrones retrodispersados de la muestra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con un 3 %vol. de YAG (fase clara).

Como tamaño orientativo (Tabla 15), al igual que en los casos anteriores se toma la moda de las distribuciones de tamaño de grano. Puede observarse cómo el tamaño de

grano disminuye a medida que se incrementa el contenido en ceria de 0.4 a un 0.9% en volumen. Los tamaños de grano de las muestras con un 0.9 y un 3% de YAG resultaron muy parecidos.

Tabla 15. Tamaño de grano de la alúmina en función del contenido en YAG.

Contenido en YAG (vol. %)	Tamaño de grano Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (μm)
0.4	1.05±0.2
0.9	0.35±0.05
3	0.65±0.1

La Figura 80 muestra las curvas de transmitancia de los materiales de alúmina-YAG. Los datos están normalizados para un espesor de muestra de 0.8 mm (ecuaciones 7 y 8). No se aprecian bandas de absorción en los espectros. De estos resultados puede concluirse que el material de mayor transparencia en este sistema es aquel cuyo contenido en YAG se encuentra alrededor del 0.9% en volumen.

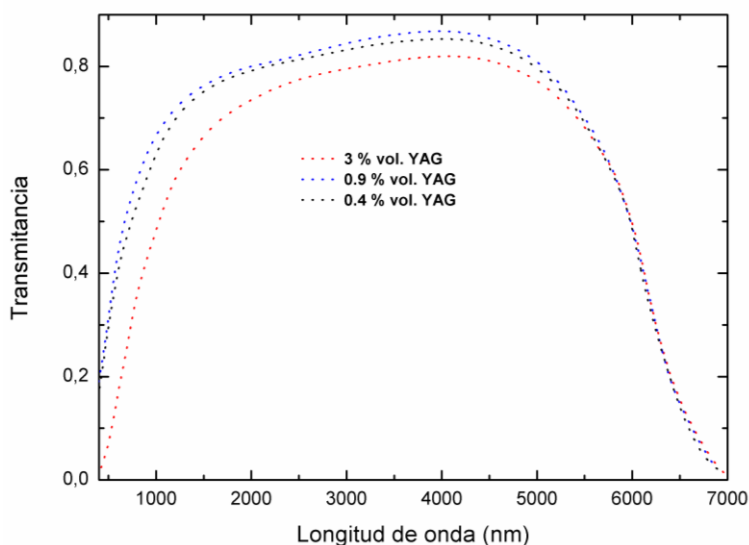


Figura 80. Curvas de transmitancia de los materiales de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG en función del contenido en YAG.

Una vez más se empleó el modelo de C. Pecharromás para calcular el tamaño máximo de grano de las muestras. La representación de la absorbancia frente a  $1/\lambda^2$  se muestra en la Figura 81.

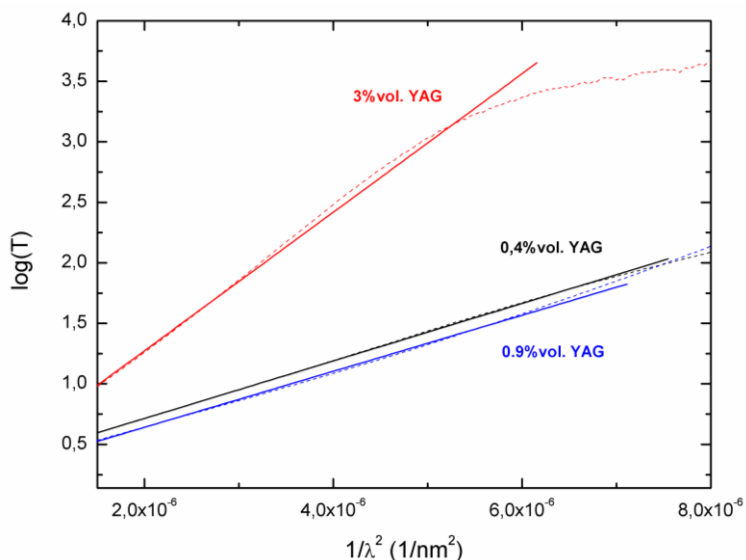


Figura 81. Absorbancia de las muestras de alúmina-YAG en función de  $1/\lambda^2$ .

Puede observarse como a valores bajos de  $1/\lambda^2$  los datos se ajustan a una recta. Se asignó orientación aleatoria a los granos de alúmina. A partir del ajuste se calcularon los valores de tamaño máximo a través de la pendiente de la recta ajustada.

Tabla 16. Valores máximos de tamaño de grano calculados a partir del modelo de C. Pecharromás.

%vol. YAG	Parámetros de ajuste $2\langle a_g \rangle$ (micras)
0.4	0.6
0.9	0.6
3	-

Cabe destacar que en este caso, los resultados obtenidos a partir del modelo no mostraron coherencia con el análisis microestructural. Según el análisis de las microestructuras el tamaño de grano de la muestra con un 0.4% vol. de YAG debería ser del orden del doble que el de las muestras con un 0.9% vol. y un 3% vol. YAG. Este efecto seguramente se debe a que los porcentajes de segunda fase empleados son mayores que en el caso de la ceria, siendo superiores a los válidos para aplicar la simplificación del modelo.

Para estimar el valor de porosidad y tamaño de grano de segunda fase, de manera idéntica a como se ha realizado para el caso del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ , se han intentado reproducir las curvas de transmitancia obtenidas experimentalmente mediante el modelo de Apetz y Bruggen. Una vez más se fijó el tamaño de poro a 5nm y los valores de tamaño de grano de la alúmina se tomaron del análisis microestructural. Dichas simulaciones están recogidas en la Figura 82. Puede observarse cómo, a través del modelo, se consigue reproducir los resultados experimentales. Los parámetros

introducidos en el modelo que han dado lugar a los mejores ajustes se muestran en la Tabla 17:

Tabla 17. Parámetros obtenidos a partir de las simulaciones para los materiales de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG.

Contenido en YAG (%vol.)	Transmitancia a $\lambda=680\text{nm}$	Tamaño de grano de la alúmina (nm)	Tamaño de grano de YAG (nm)	Porosidad (%)
0.4	0.470	700	4	0.010
0.9	0.510	300	4	0.010
3	0.258	500	60	0.005

Los valores obtenidos de porosidad y tamaño de la segunda fase ponen de manifiesto, de manera similar al caso del sistema alúmina-ceria, que a medida que aumenta el contenido en YAG el tamaño de grano disminuye por efecto *pinning*. Así por ejemplo la muestra con un 0.9% vol. de YAG tiene un tamaño de grano de aproximadamente la mitad que la muestra con un 0.4% en volumen. Dicho efecto de bloqueo resulta beneficioso para la transmitancia ya que se reduce el efecto de la birrefringencia, además la segunda fase contribuye a cerrar la porosidad. Sin embargo, cuando se alcanzan porcentajes demasiado elevados de YAG, éste comienza a aglomerarse con lo que la diferencia entre el índice de refracción de la matriz y el de la segunda fase empieza a contribuir de manera importante a la dispersión (caso de la muestra con un 3% en volumen de YAG). Hemos podido observar como éste fenómeno se repetía en el caso de la alúmina-ceria, con la diferencia de que la ceria al tener un índice de refracción más diferente al de la alúmina que el YAG, dado un mismo tamaño de la segunda fase, su contribución a la dispersión de luz es mayor.

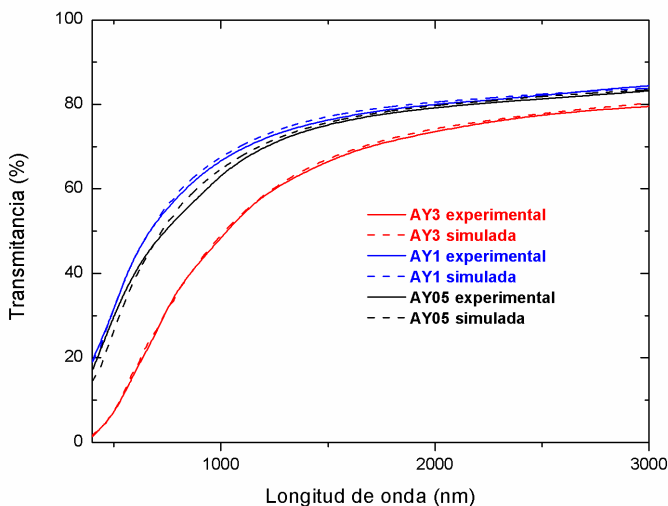


Figura 82. Simulación de las curvas de transmitancia de las muestras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG mediante el modelo de Apetz y Bruggen.

Por tanto, la cantidad adecuada de segunda fase es aquella que supone un compromiso entre inhibición del crecimiento de grano y un tamaño grano de segunda fase pequeño. Porcentajes muy bajos no logran inhibir suficientemente el crecimiento de grano y parte de la porosidad queda sin cerrar, con lo que aumenta la dispersión debida a los bordes de grano y a los poros. Por otra parte, un porcentaje demasiado elevado de segunda fase da lugar a cierta aglomeración de las partículas haciendo que éstas lleguen a actuar como centros de dispersión, por lo que la transmitancia cae drásticamente. En ambos sistemas se ha obtenido que el porcentaje óptimo de segunda fase es del 0.4% vol. para la alúmina-ceria y un 0.9% vol para la alúmina-YAG. Los valores de transmitancia obtenidos para estos materiales se encuentran bastante cercanos a los mejores encontrados en la literatura para la alúmina dopada [59].

Además los materiales de alúmina-ceria y alúmina-YAG presentan todavía un amplio margen de mejora ya que su procesamiento no ha incluido etapas de liofilización que dan lugar a incrementos importantes en la dispersión de las fases del material y por tanto en la transparencia.



Figura 83. Nanocomposites de alúmina-YAG con funcionalidad óptica.



#### **4.5 CONCLUSIONES.**

- Mediante la sinterización por Spark Plasma se han podido obtener materiales transparentes en el infrarrojo y el visible en los sistemas  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ . Los valores de transmitancia obtenidos fueron de hasta 51% de transmitancia a 680nm y de 86% a 4 $\mu\text{m}$ .
- En ambos sistemas se ha determinado la fracción óptima de segunda fase que da lugar a la máxima transmitancia. El porcentaje óptimo resultó ser aquel que llega a un compromiso entre máxima inhibición del tamaño de grano de la alúmina y mínimo efecto de dispersión por diferencia de índice de refracción.
- Se ha comprobado que la sinterización por SPS es un aspecto de suma importancia para la obtención de materiales transparentes en dichos sistemas. En ambos casos favorece la densificación a temperaturas más bajas que los métodos convencionales de densificación, eliminando la porosidad a la vez que se evita el crecimiento de grano. Este hecho resulta de una importancia fundamental a la hora de conseguir materiales transparentes ya que se minimiza la dispersión que produce la presencia de poros y el carácter birrefringente de la alúmina. En el caso de la alúmina ceria, debido a la rapidez del ciclo se consigue evitar la conversión de  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  de manera que el cerio se encuentra en forma de óxido en bordes de grano y puntos triples con lo que se consigue un tamaño de grano menor y se evita la formación de compuestos intermedios.

#### 4.6. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] **Horowitz A, Biderman S, Amar GB, Laor U, Weiss M, Stern A.** The growth of single crystals of optical materials via the gradient solidification method. *Journal of Crystal Growth* 1987;85:215.
- [2] **Bohren CFHDR.** Absorption and scattering of light by small particles. Wiley-Interscience, 1998.
- [3] **Peelen JGJ, Metselaar R.** Light scattering by pores in polycrystalline materials: Transmission properties of alumina. *Journal of Applied Physics* 1974;45:216.
- [4] **Krell A, Blank P, Ma HW, Hutzler T, van Bruggen MPB, Apetz R.** Transparent sintered corundum with high hardness and strength. *Journal of the American Ceramic Society* 2003;86:12.
- [5] **Krell A, Klimke J, Hutzler T.** Advanced spinel and sub-[ $\mu$ ]m  $\text{Al}_2\text{O}_3$  for transparent armour applications. *Journal of the European Ceramic Society* 2009;29:275.
- [6] **Tsai DS, Wang CT, Yang SJ, Hsu, S.E.** Hot Isostatic Pressing of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinel Infrared Windows. *Materials and Manufacturing Processes* 1994;9:709.
- [7] **Ronald Cook MK,** Ivar Reimanis and Hans-Joachim Kleebe. A new powder production route for transparent spinel windows: powder synthesis and window properties. *Proc. SPIE* 2005.
- [8] **Morita K, Kim BN, Yoshida H, Hiraga K.** Spark-Plasma-Sintering Condition Optimization for Producing Transparent  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinel Polycrystal. *Journal of the American Ceramic Society* 2009;92:1208.
- [9] **Tsukuma K.** Transparent titania-yttria-zirconia ceramics. *Journal of Materials Science Letters* 1986;5:1143.
- [10] **Wen L, Sun X, Xiu Z, Chen S, Tsai C-T.** Synthesis of nanocrystalline yttria powder and fabrication of transparent YAG ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 2004;24:2681.
- [11] **McCauley JW, Patel P, Chen M, Gilde G, Strassburger E, Paliwal B, Ramesh KT, Dandekar DP.** AION: A brief history of its emergence and evolution. *Journal of the European Ceramic Society* 2009;29:223.
- [12] **Hartnett TM, Bernstein SD, Maguire EA, Tustison RW.** Optical properties of AION (aluminum oxynitride). *Infrared Physics & Technology* 1998;39:203.
- [13] **Ikesue A, Furusato I, Kamata K.** Fabrication of Polycrystal line, Transparent YAG Ceramics by a Solid-State Reaction Method. *Journal of the American Ceramic Society* 1995;78:225.
- [14] **Pecharromán C, Mata-Osoro G, Díaz LA, Torrecillas R, Moya JS.** On the transparency of nanostructured alumina: Rayleigh-Gans model for anisotropic spheres. *Optics Express* 2009;17:6899.
- [15] **Bernard-Granger G, Guizard C, Addad A.** Sintering of an ultra pure alpha-alumina powder: I. Densification, grain growth and sintering path. *Journal of Materials Science* 2007;42:6316.
- [16] **Krell A, Klimke J.** Effects of the homogeneity of particle coordination on solid-state sintering of transparent alumina. *Journal of the American Ceramic Society* 2006;89:1985.

- [17] **Aman Y, Garnier V, Djurado E.** Influence of green state processes on the sintering behaviour and the subsequent optical properties of spark plasma sintered alumina. *Journal of the European Ceramic Society* 2009;29:3363.
- [18] **Cheng JP, Agrawal D, Zhang YJ, Roy R.** Microwave sintering of transparent alumina. *Materials Letters* 2002;56:587.
- [19] **Kim B-N, Hiraga K, Morita K, Yoshida H.** Effects of heating rate on microstructure and transparency of spark-plasma-sintered alumina. *Journal of the European Ceramic Society* 2009;29:323.
- [20] **Jiang D, Hulbert DM, Anselmi-Tamburini U, Ng T, Land D, Mukherjee AK.** Optically transparent polycrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  produced by spark plasma sintering. *Journal of the American Ceramic Society* 2008;91:151.
- [21] **Jiang D, Hulbert DM, Anselmi-Tamburini U, Ng T, Land D, Mukherjee AK.** Spark plasma sintering and forming of transparent polycrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  windows and domes - art. no. 654509. *Window and Dome Technologies and Materials X* 2007;6545:54509.
- [22] **Kim B-N, Hiraga K, Morita K, Yoshida H.** Spark plasma sintering of transparent alumina. *Scripta Materialia* 2007;57:607.
- [23] **Bernard-Granger G, Guizard C, Addad A.** Influence of Co-Doping on the Sintering Path and on the Optical Properties of a Submicronic Alumina Material. *Journal of the American Ceramic Society* 2008;91:1703.
- [24] **Bernard-Granger G, Guizard C.** Influence of  $\text{MgO}$  or  $\text{TiO}_2$  doping on the sintering path and on the optical properties of a submicronic alumina material. *Scripta Materialia* 2007;56:983.
- [25] **Roussel N, Lallemand L, Durand B, Guillemet S, Ching J-YC, Fantozzi G, Garnier V, Bonnefont G.** Effects of the nature of the doping salt and of the thermal pre-treatment and sintering temperature on Spark Plasma Sintering of transparent alumina. *Ceramics International*;In Press, Corrected Proof.
- [26] **Chakravarty D, Bysakh S, Muraleedharan K, Rao TN, Sundaresan R.** Spark plasma sintering of magnesia-doped alumina with high hardness and fracture toughness. *Journal of the American Ceramic Society* 2008;91:203.
- [27] **Apetz R, van Bruggen MPB.** Transparent alumina: A light-scattering model. *Journal of the American Ceramic Society* 2003;86:480.
- [28] **Pecharrromán C, Mata-Osoro G, Díaz LA, Torrecillas R, Moya JS.** On the transparency of nanostructured alumina: Rayleigh-Gans model for anisotropic spheres. *Opt. Express* 2009;17:6899.
- [29] **Pecharrromán C, Gracia F, Holgado JP, Ocaña M, González-Elipe AR, Bassas J, Santiso J, Figueras A.** Determination of texture by infrared spectroscopy in titanium oxide-anatase thin films. *Journal of Applied Physics* 2003;93:4634.
- [30] **Kim BN, Hiraga K, Morita K, Yoshida H.** Spark plasma sintering of transparent alumina. *Scripta Materialia* 2007;57:607.
- [31] **Torrecillas R, Schehl M, Díaz LA, Menéndez JL, Moya JS.** Creep behaviour of alumina/YAG nanocomposites obtained by a colloidal processing route. *Journal of the European Ceramic Society* 2007;27:143.
- [32] **Chandradass J, Balasubramanian M, Bae D-s, Kim KH.** Effect of different fuels on the alumina-ceria composite powders synthesized by sol-gel auto combustion method. *Journal of Alloys and Compounds* 2009;479:363.

- [33] **Suzuki T, Kosacki I, Anderson HU, Colomban P.** Electrical Conductivity and Lattice Defects in Nanocrystalline Cerium Oxide Thin Films. *Journal of the American Ceramic Society* 2001;84:2007.
- [34] **Annamalai VE, Gokularathnam CV, Krishnamurthy R.** On the sintering behaviour of 12 mol% ceria-stabilized zirconia. *Journal of Materials Science Letters* 1992;11:642.
- [35] **Piras A, Trovarelli A, Dolcetti G.** Remarkable stabilization of transition alumina operated by ceria under reducing and redox conditions. *Applied Catalysis B: Environmental* 2000;28:L77.
- [36] **Haensel R, Rabe P, Sonntag B.** Optical absorption of cerium, cerium oxide, praseodymium, praseodymium oxide, neodymium, neodymium oxide and samarium in the extreme ultraviolet. *Solid State Communications* 1970;8:1845.
- [37] **Piras A, Colussi S, Trovarelli A, Sergio V, Llorca J, Psaro R, Sordelli L.** Structural and morphological investigation of ceria-promoted Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under severe reducing/oxidizing conditions. *Journal of Physical Chemistry B* 2005;109:11110.
- [38] **M. Mizuno RB, J. P. Coutures, M. Foex.** *Yogyo Kyokaishi* 1975;83:90.
- [39] **Hatanaka M., Morikawa A. , Suda A., Sobukawa H., Yamazaki K.** Ceria-alumina composite oxide power, a method for producing the same and a catalyst using the same. *European Patent Application*, 2002.
- [40] **Farrauto RJ, Voss KE, Heck RM.** Ceria-alumina oxidation catalyst and method of use. *Patent cooperation treaty application*, 1993.
- [41] **Senthil Kumar A, Raja Durai A, Sornakumar T.** Development of alumina-ceria ceramic composite cutting tool. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 2004;22:17.
- [42] **Senthil Kumar A, Raja Durai A, Sornakumar T.** Development of yttria and ceria toughened alumina composite for cutting tool application. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 2007;25:214.
- [43] **Schehl M, Diaz LA, Torrecillas R.** **Alumina nanocomposites from powder-alkoxide mixtures.** *Acta Materialia* 2002;50:1125.
- [44] **Torrecillas R, Schehl M, Díaz LA.** Creep behaviour of alumina-mullite-zirconia nanocomposites obtained by a colloidal processing route. *Journal of the European Ceramic Society* 2007;27:4613.
- [45] **Alvarez-Clemares I, Mata-Osoro G, Fernández A, Lopez-Esteban S, Pecharromán C, Palomares J, Torrecillas R, Moya JS.** Transparent Alumina/Ceria Nanocomposites By Spark Plasma Sintering. *Advanced Engineering Materials*;12:1154.
- [46] **I. Álvarez, R. Torrecillas, J.S. Moya.** Procedimiento de obtención de materiales cerámicos transparentes de alfa-alúmina policristalina dopada con ceria y producto obtenido por medio de dicho procedimiento. vol. PCT/ES2010/070618. Spain, 2010.
- [47] **Shen ZJ, Johnsson M, Zhao Z, Nygren M.** Spark plasma sintering of alumina. *Journal of the American Ceramic Society* 2002;85:1921.
- [48] **Mendelson MI.** Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 1969;52:443.
- [49] **Matolin V, Cabala M, Chab V, Matolinova I, Prince KC, Skoda M, Sutara F, Skala T, Veltruska K.** A resonant photoelectron spectroscopy study of Sn(O-x) doped CeO<sub>2</sub> catalysts. *Surface and Interface Analysis* 2008;40:225.
- [50] **Romeo M, Bak K, Fallah E, Le Normand F, Hilaire L.** XPS study of the reduction of cerium dioxide. *Surface and Interface Analysis* 1993;20:508.

- [51] **Quintana MHA.** Sinterización y desarrollo microestructural de compuestos nanoestructurados  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG. Ciencia de Materiales y Ingeniería Metalúrgica. Oviedo: Universidad de Oviedo, 2004.
- [52] **Lewis J, Schwarzenbach D, Flack HD.** Electric field gradients and charge density in corundum, alpha -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Acta Crystallographica 1982;A38:733.
- [53] **Wong CM, Rotman SR, Warde C.** Optical studies of cerium doped yttrium aluminum garnet single crystals. Applied Physics Letters 1984;44:1038.
- [54] **Parthasarathy TA, Mah T, Keller K.** High-Temperature Deformation Behavior of Polycrystalline Yttrium Aluminum Garnet (YAG). Proceedings of the 15th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings. John Wiley & Sons, Inc., 2008. p.1767.
- [55] **Palmero P, Fantozzi G, Lomello F, Bonnefont G, Montanaro L.** Creep behaviour of alumina/YAG composites prepared by different sintering routes. Ceramics International;In Press, Accepted Manuscript.
- [56] **Bayer G.** Thermal expansion anisotropy of oxide compounds. Proc. Br. Ceram. Soc. 1973;22:39.
- [57] **Hashin Z, Shtrikman S.** A variational approach to the theory of the elastic behaviour of polycrystals. Journal of the Mechanics and Physics of Solids 1962;10:343.
- [58] **Menendez MS.** Materiales cerámicos policristalinos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y YAG con funcionalidad óptica. Departamento de Química Física y Analítica. Oviedo: Universidad de Oviedo, 2009.
- [59] **Stuer M, Zhao Z, Aschauer U, Bowen P.** Transparent polycrystalline alumina using spark plasma sintering: Effect of Mg, Y and La doping. Journal of the European Ceramic Society;30:1335.





***CAPÍTULO 5: NANOCOMPOSITES DE ALÚMINA CON FUNCIONALIDAD  
ESTRUCTURAL A ALTA TEMPERATURA***

---







## **5.1 INTRODUCCIÓN.**

### **5.1.1 DEFORMACIÓN A ALTA TEMPERATURA DE MATERIALES CERÁMICOS.**

La segunda parte de esta Tesis Doctoral se centra en el diseño de materiales que puedan formar parte de estructuras que trabajen a alta temperatura sin deformarse ni romperse. Estos materiales se emplean principalmente para la fabricación de componentes para aeronáutica, álabes de turbinas o intercambiadores de calor. En este tipo de aplicaciones, la presencia de pequeñas deformaciones puede afectar la estabilidad dimensional y la integridad estructural de las piezas en servicio. Por este motivo, la resistencia a la termofluencia resulta un requisito primordial para la concepción de componentes para alta temperatura.

La **termofluencia** es la **deformación plástica** que sufre un material cuando es sometido a **carga constante** a **elevadas temperaturas** durante **largos periodos de tiempo**. Las cerámicas presentan en general un mejor comportamiento en termofluencia que metales y polímeros debido a que, por la naturaleza de sus enlaces, presentan puntos más elevados de fusión y requieren una mayor energía para activar los procesos responsables de la difusión atómica. Otra consecuencia del tipo de enlace que presentan es que, debido a que se necesitan temperaturas muy elevadas para originar el movimiento de dislocaciones, la deformación plástica suele tener lugar a través de procesos de difusión. Dichos procesos implican deslizamiento de bordes de grano, formación de cavidades, entre otros, dependiendo del material.

El comportamiento en termofluencia de un material depende de factores extrínsecos (como son la temperatura, la carga, el tiempo y la atmósfera de trabajo) y de factores intrínsecos (naturaleza del material, microestructura, defectos presentes en la red cristalina, etc.).

La representación, a una temperatura dada, de la deformación ( $\epsilon$ ) en función del tiempo da lugar a lo que se conoce como curva de fluencia, mostrada en la Figura 84.

La curva presenta tres regiones bien diferenciadas. Inmediatamente después de la aplicación de la carga se produce una deformación elástica. Posteriormente, con el primer estadio de la curva de fluencia la velocidad de deformación (pendiente de la curva de deformación) es bastante elevada. Dicha velocidad disminuye progresivamente hasta el segundo estadio de la curva donde adquiere un valor constante. En el tercer estadio la velocidad de deformación aumenta progresivamente hasta que se produce la fractura del material. Los materiales cerámicos presentan largos periodos en el estadio I hasta alcanzar el estado estacionario. Sin embargo, una vez alcanzan el tercer estadio se produce rápidamente la fractura del material.

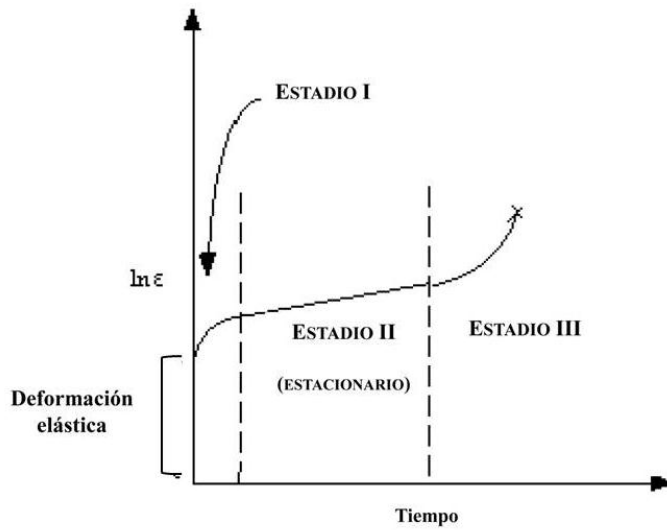


Figura 84. Curva de fluencia.

El comportamiento del material a altas temperaturas se ve también afectado por la tensión aplicada y la temperatura. La variación en las curvas de fluencia al aumentar estos dos factores puede observarse en el siguiente gráfico.

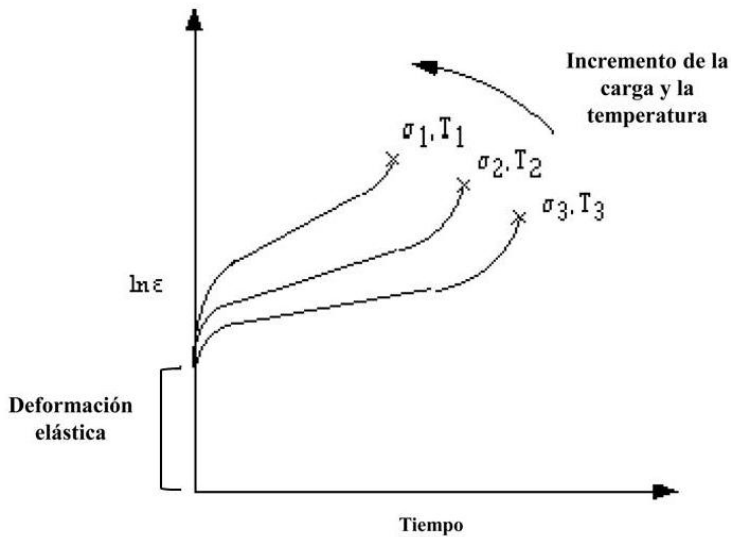


Figura 85. Curva de fluencia. Efecto de la carga y la temperatura.

El gráfico refleja que a mayor temperatura y tensión la deformación por unidad de tiempo es mayor. Cabe destacar también que al aumentar estos dos factores se reduce la zona de *creep* de estado estacionario y aumenta la duración del *creep* primario.

5.1.1.1 MECANISMOS DE DEFORMACIÓN POR FLUENCIA EN MATERIALES CERÁMICOS.

La fluencia es un proceso térmicamente activado que implica generalmente uno o varios mecanismos de deformación.

Según Lange et al.[1], la deformación en la mayoría de casos será debida a la superposición de varios tipos:

- **Deformación viscoelástica:** es el mecanismo dominante en el estado I de la fluencia. Consiste generalmente en un deslizamiento bloqueado por las rugosidades en borde de grano.
- **Deformación por difusión,** de uno o más de los componentes del material. La fluencia estará controlada por la especie que difunda más rápidamente. Este tipo de deformación predomina en el estado estacionario.
- **Deformación por cavitación.** Este tipo de deformación se debe al deslizamiento de granos con cambio de volumen. Es el mecanismo dominante en el tercer estadio de fluencia, aunque puede aparecer también a lo largo del estado estacionario.

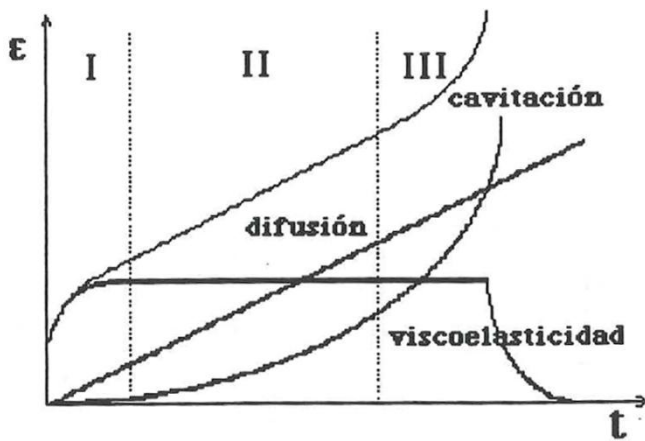


Figura 86. Tipos de deformación plástica según Lange et al.

De acuerdo con Lange, la deformación por fluencia sería la suma de estas tres contribuciones. Moussa y Lewis añadieron a los anteriores otros dos mecanismos: la deformación intragranular por movimiento de dislocaciones y la deformación debida a un mecanismo de disolución precipitación bajo el efecto de la tensión.

La mayoría de los mecanismos que ocurren en los procesos de fluencia a alta temperatura presentan un estado estacionario (creep secundario) que viene dado por la siguiente ecuación, o ley de Norton [2]:

$$\dot{\epsilon} = \frac{A \cdot G \cdot b \cdot D}{k \cdot T} \cdot \left(\frac{b}{d}\right)^p \cdot \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \quad (25)$$

Donde  $\dot{\epsilon}$  es la velocidad de deformación en el estado estacionario, A es una constante adimensional, G el modulo de cizalla, b es la magnitud del vector de Burgers, K es la

constante de Boltzmann ( $1.3806503 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ), T es la temperatura absoluta, d es el tamaño de grano,  $\sigma$  la tensión aplicada y n y p son el exponente de tensión y el exponente inverso de tamaño de grano. Asimismo, el coeficiente de difusión D puede expresarse como[2]:

$$D = D_0 \cdot e^{\left(-\frac{Q}{R \cdot T}\right)} \quad (26)$$

Donde  $D_0$  es el factor de frecuencia, Q es la energía de activación y R la constante de los gases ideales ( $8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

El tipo de mecanismo de fluencia vendrá determinado por el tipo de difusión puesto en juego y por los valores de p, n y Q. Los mecanismos que intervienen en los procesos de deformación por fluencia pueden clasificarse en dos categorías:

- **Mecanismos en borde de grano:** dependen de la presencia del número de fronteras de grano por tanto el valor del exponente p es mayor que cero.
- **Mecanismos de red** son independientes a la presencia de bordes de grano y por tanto el valor del exponente de tamaño de grano (p) es 0. Su naturaleza es intragranular y debido a que depende del movimiento de dislocaciones en el interior de los granos el valor del exponente de tensión para estos mecanismos es bastante elevado ( $n > 3$ ).

En el caso de las cerámicas, debido a las elevadas energías de activación que se requieren para el movimiento de dislocaciones, la fluencia suele tener lugar a través de mecanismos en borde de grano, principalmente si los ensayos se realizan mediante ensayos de flexión, que favorecen los mecanismos intergranulares. Los principales mecanismos de deformación plástica en borde de grano son los siguientes:

**Fluencia por difusión:** la deformación se debe a la difusión de iones o de vacantes a partir de los bordes de grano paralelos a la tensión. Dicha difusión puede ser en volumen (mecanismo de Navarro-Herring) o a lo largo de los bordes de grano (mecanismo de Coble)

**Fluencia por deslizamiento de bordes de grano.** Tiene lugar a través de un deslizamiento relativo de los granos. Cuando este mecanismo interviene necesita una acomodación por otro mecanismo para poder mantener la cohesión entre los granos.

**Fluencia por reacción en la interfase:** Bajo ciertas condiciones (bajas tensiones, tamaño de grano pequeño y segundas fases en las intercaras) las diferencias de potencial químico presentes en el sistemas pueden facilitar la difusión.

**Cavitación:** se trata de la acumulación de daño microestructural en forma de cavidades y microfisuras que se propagan de manera subcrítica hasta formar una grieta inestable que da lugar a la fractura catastrófica del material.

**Tabla 18. Mecanismos de fluencia en materiales cerámicos de tamaño de grano fino en función de los valores de n y p según Bernard-Granger et al[3].**

n	p	Mecanismo asignado	Ref.
1	2	Nabarro-Herring: difusión en volumen.	[4]
1	3	Coble: difusión en borde de grano.	[5]
1	2	Superplasticidad: deslizamiento en borde de grano+ difusión en volumen.	[6]
1	3	Superplasticidad: deslizamiento de borde de grano+ difusión en borde de grano.	[6]
1	3	Deslizamiento de borde de grano+ (reacción en la interfase/difusión en borde de grano): controlado por difusión	[7]
2	2	Deslizamiento de borde de grano+ (reacción en la interfase/difusión en borde de grano): controlado por la reacción en la interfase.	[7]
1	2	Deslizamiento de borde de grano+ (reacción en la interfase/difusión en volumen): controlado por difusión	[7]
2	1	Deslizamiento de borde de grano+ (reacción en la interfase/difusión en volumen): controlado por la reacción en la interfase.	[7]
1	1	Deslizamiento de borde de grano+ disolución, difusión precipitación: controlado por la solución precipitación de la fase amorfa	[8]
1	3	Deslizamiento de borde de grano+ disolución, difusión precipitación: controlado por la difusión en borde de grano de la fase amorfa	[2]
4	3	Deslizamiento de borde de grano + nucleación de cavidades	[9]
2	?	Deslizamiento de borde de grano + crecimiento de cavidades preexistentes	[10]

Otro aspecto importante a tener en cuenta en la fluencia de los materiales cerámicos es la presencia de fases vítreas. De manera general en el caso de materiales con una segunda fase amorfa la deformación en fluencia estará controlada por el volumen y la viscosidad de esta fase vítrea así como por su distribución en la microestructura. Para un mismo volumen de fase amorfa no tendrá el mismo comportamiento un composite si ésta se acumula en puntos triples (condición de no mojabilidad) o si se encuentra uniformemente distribuida entre los granos (en este caso se dice que la fase vítrea moja los granos). En este último caso, la deformación se puede producir por deslizamiento entre granos y cavitación a temperaturas mucho menores que en el primero.

#### **5.1.1.2 MECANISMOS DE DEFORMACIÓN EN LA ALÚMINA.**

El comportamiento en termofluencia de la alúmina ha sido el más ampliamente estudiado de todos los sólidos cristalinos[3]. Existen en la literatura numerosos estudios cuantitativos sobre la influencia que tienen en la velocidad de deformación de la alúmina factores como la tensión aplicada, el tamaño de grano y la temperatura.

Generalmente los valores obtenidos de  $n$  y  $p$  por estudios realizados sobre alúminas de tamaño de grano fino indican que, cuando  $n$  tiene un valor de 2 el valor de  $p$  se encuentra entre 2 y 3 [11-13] y cuando el valor de  $n$  es 1  $p$  es igual a 2 [14-16].

A medida que aumenta el tamaño de grano el valor de  $n$  es igual a 3 y el valor de  $p$  es 0 [14, 16, 17]. En algunas investigaciones se ha constatado la imposibilidad de alcanzar un estado estacionario en la deformación debido a fenómenos de crecimiento de grano o cavitación [3].

El coeficiente de difusión  $D$  empleado es el de la etapa limitante de la velocidad de deformación, que en caso de los experimentos de fluencia corresponde al de la especie más lenta (oxígeno o aluminio) difundiendo a través del camino más rápido.

Se han propuesto mecanismos de deformación específica para materiales de alúmina policristalina incluyendo difusión atómica, difusión atómica controlada por reacción en la interfase, deslizamiento de bordes de grano controlado por el trepado de dislocaciones y fluencia de dislocaciones, asistido por difusión atómica.

En las primeras investigaciones se consideraba por regla general que la difusión atómica era la etapa limitante de la velocidad de deformación durante el proceso de deformación. Tal afirmación se justificaba por el hecho de que el mecanismo de fluencia de Nabarro-Herring era capaz de predecir los valores de  $n=1$  y  $p=2$  obtenidos experimentalmente [4, 18]. Sin embargo, las velocidades de deformación que predecía el mecanismo eran 1000 veces inferiores a las observadas experimentalmente. Un mejor ajuste de los datos experimentales se obtenía asumiendo la difusión atómica en borde de grano (difusión de Coble) del catión aluminio como etapa controlante [5]. Pero, el valor previsto por dicho mecanismo del exponente de tamaño de grano era de 3 para  $n$  igual a 1, y no 2 como apuntaban los datos experimentales.

El mecanismo de deslizamiento de bordes de grano se ha empleado para explicar la deformación a alta temperatura de la alúmina policristalina desde las primeras publicaciones sobre este material. Folweiler [15] observó durante los ensayos realizados en flexión que el deslizamiento de unos granos sobre otros llegaba incluso a producir que ciertos granos se autoexpulsaran de la muestra. Existen investigaciones en la literatura que demuestran que el mecanismo de deslizamiento de grano conjuntamente con la migración de dislocaciones y límites de grano es más favorable que los procesos de difusión a medida que el tamaño de grano decrece. Estudios recientes sobre fluencia en alúminas de grano fino muestran como los granos presentan morfologías equiaxiales tras la deformación indicando que la deformación se produce por deslizamiento de bordes de grano. Otros estudios han mostrado que pequeñas adiciones de soluciones diluidas de diferentes compuestos pueden alterar el mecanismo controlante de la deformación en fluencia en la alúmina.

Ruano et al.[19], tras contrastar en sus estudios resultados de más de 40 tipos de alúmina policristalina, concluyeron que el mecanismo dominante en la deformación a alta temperatura de este material era deslizamiento de bordes de grano, asistido en función de la condiciones de ensayo por deslizamiento o trepado de dislocaciones. En dicha investigación se concluyó que cuando  $n=2$  el mecanismo que asiste la deformación es el trepado de dislocaciones; en este caso la energía de activación corresponde a la necesaria para la difusión del anión oxígeno a través de la red



cristalina o a través del borde de grano. En condiciones de tensión elevadas el exponente de tensión es  $n=1$  y el deslizamiento de dislocaciones se convierte en el mecanismo que asiste la deformación y la energía de activación es la necesaria para que ciertos tipos de átomos en solución (Y, Ln, Hf, Zr, entre otros) segreguen en borde de grano.

### **5.1.1.3 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL MECANISMO DE DEFORMACIÓN.**

Si bien, tal y como se ha expuesto anteriormente, existen teorías para modelizar el comportamiento en creep de los materiales cerámicos, en la práctica no suelen emplearse para determinar el mecanismo causante de la deformación. Dichos modelos exigen el conocimiento de los coeficientes de difusión lo cual muchas veces resulta inviable. La manera más extendida de determinar el mecanismo que controla la deformación es el cálculo de  $n$ ,  $p$  y  $q$  a través de la velocidad de deformación del material.

De esta manera el coeficiente de tensión,  $n$ , puede calcularse realizando ensayos a temperatura constante y carga variable. Linealizando la ecuación de Norton:

$$\ln(\dot{\epsilon}) = \ln(K) + n \cdot \ln(\sigma) \quad (27)$$

Por lo tanto,  $n$  puede calcularse como la pendiente de la recta  $\ln(\dot{\epsilon})$  vs  $\ln(\sigma)$ .

De manera similar, la energía de activación se calcula a partir de experimentos a carga constante y temperatura variable. En este caso si se linealiza la ecuación de Norton se obtiene que la energía de activación corresponde a la pendiente de la recta  $\ln(\dot{\epsilon})$  vs.  $1/T$

Una manera sencilla de estimar la deformación por fluencia de un material consiste en someter una probeta en flexión a una carga ( $\sigma$ ) independiente del tiempo, y medir la deformación ( $\epsilon$ ) en función del tiempo a partir de la flecha de deformación. En esta Tesis Doctoral se realizaron para tal determinación ensayos de flexión en tres puntos y se empleó la aproximación de Hollenberg [20] para el cálculo de la velocidad de deformación. Dicha aproximación, asume que cuando la deformación experimentada por el material durante el ensayo es mucho menor que la distancia entre apoyos, esta puede calcularse mediante la siguiente expresión:

$$\dot{\epsilon}_{m\acute{a}x} = \frac{2h \cdot (N + 2)}{L^2} \cdot \dot{Y}_L \quad (28)$$

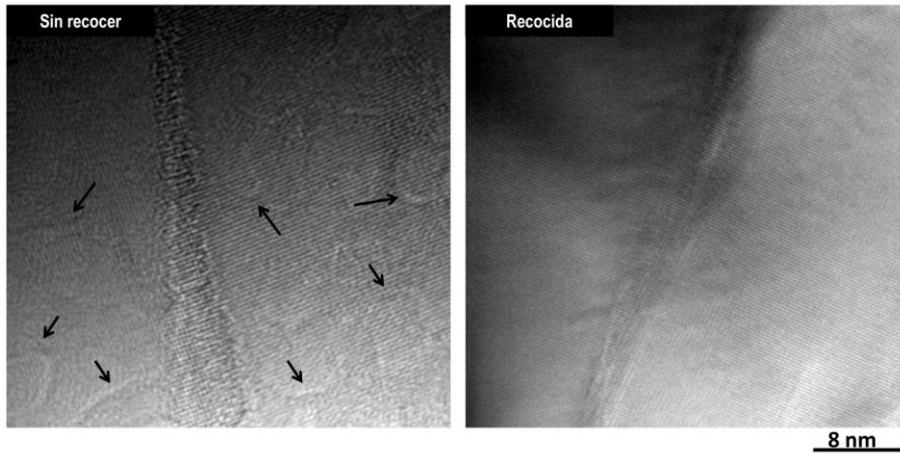
Si se considera que el material ha alcanzado el estado estacionario se puede calcular la velocidad de deformación del material mediante dicha expresión, donde  $\dot{\epsilon}_{m\acute{a}x}$  es la velocidad de deformación por creep en el estado estacionario medida en  $s^{-1}$  y  $\dot{Y}_L$  es la velocidad de crecimiento de flecha en el material en  $mm \cdot s^{-1}$ ,  $N$  el exponente de tensión,  $L$  la distancia entre apoyos en  $mm$  y  $h$  el espesor de la probeta en  $mm$ . Con el fin de poder cumplir dicha aproximación no se consideraron deformaciones superiores al 10%.

#### **5.1.1.4 EFECTOS CONCRETOS DE LA SINTERIZACIÓN POR SPS EN LA DEFORMACIÓN DE MATERIALES.**

La presencia de tensiones residuales, que se traduce en un aumento de defectos como dislocaciones, puede alterar el comportamiento mecánico de un material.

En este trabajo, se ha podido constatar que, la sinterización por Spark Plasma, debido a las elevadas corrientes empleadas, genera tensiones en el material, que pueden apreciarse como dislocaciones concentradas principalmente en bordes de grano. La presencia de dichas dislocaciones se ha comprobado mediante estudios de microscopía electrónica de transmisión. En dicho estudio se ha comparado la presencia de dislocaciones en un material de alúmina sinterizada por SPS en vacío a 1300°C durante 2min a una velocidad de calentamiento de 50°C/min con la misma alúmina sometida a un tratamiento térmico (recocido) en aire posterior a la sinterización para liberar tensiones<sup>5</sup>.

Las micrografías obtenidas a partir de dicho estudio se muestran a continuación:



**Figura 87.** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alúmina sinterizada por SPS: Tal cual se sinterizó (Izda.) y sometida a un tratamiento de recocido para liberar tensiones (Dcha.). Las flechas negras señalan las dislocaciones.

Puede observarse en las imágenes como en la muestra sin recocer se acumulan en el borde de grano numerosas dislocaciones (inferiores a 8nm) mientras que tras el tratamiento de recocido no se aprecian tales dislocaciones.

La presencia de dichas tensiones en los materiales tiene relevantes implicaciones en las propiedades mecánicas de los materiales. Kirchner y Gruver [21] demostraron en sus trabajos como la resistencia a la flexión y la resistencia al impacto de la alúmina

---

<sup>5</sup> Tratamiento térmico normalizado (R9401-0): calentamiento a 4°C/min hasta 950°C y seguidamente a 1°C/min hasta 1000°C. Estancia de 5h a 1000°C.

aumentaba si se sometía a un proceso de *quenching* (Figura 88). Los autores justificaron dicho resultado argumentando que el proceso de *quenching* introducía tensiones en compresión y que frenaban la propagación de grietas.

Se ha podido comprobar en esta Tesis Doctoral que las tensiones introducidas por el SPS ejercen un efecto similar al del *quenching* en la resistencia a la fractura de la alúmina a diferentes temperaturas. Para ello se comparó la resistencia a la flexión en función de la temperatura de la alúmina sinterizada por SPS a 1300°C y 80MPa en vacío y se compararon los valores con los obtenidos para la misma alúmina recocida. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 89.

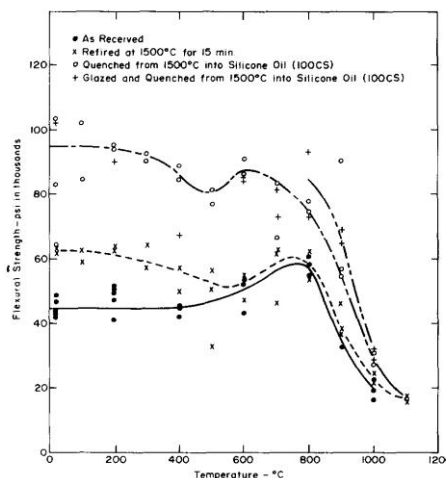


Figura 88. Resistencia a la fractura de la alúmina a diferentes temperaturas en función del tratamiento publicada por Kirchner y Gruver.

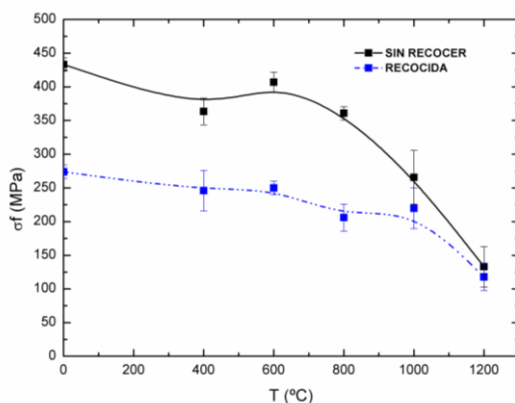


Figura 89. Resistencia a la flexión de una alúmina sinterizada por SPS en función de la temperatura: una vez sinterizada (línea negra) y sometida a un tratamiento de recocido posterior a la sinterización para liberar tensiones (línea azul).

Los valores muestran como, en el rango de temperaturas que va desde temperatura ambiente hasta 800°C, la resistencia a la fractura de la alúmina sin recocer es superior a la de la alúmina recocida. Una vez superados los 1000°C (temperatura a la que se realizó el recocido) los valores de ambas alúminas prácticamente se igualan.

L. Gao y colaboradores [22] publicaron en sus trabajos que la alúmina sinterizada por SPS exhibía una resistencia a la flexión del orden del doble de la alúmina sinterizada en horno convencional. Sin embargo, atribuyeron dicha diferencia al aumento de la densidad y a una unión más fuerte entre los granos de alúmina. Por el contrario, el trabajo presentado en esta Tesis Doctoral muestra que los tratamientos de SPS introducen tensiones en los materiales que suponen una mejoría en cuanto a la resistencia a la flexión del material. También se ha constatado el efecto de estas tensiones sobre la tenacidad de los materiales, comparando la tenacidad de la alúmina recocida y sin recocer:

**Tabla 19. Tenacidad de la alúmina Taimai sinterizada a 1300°C y 80MPa recocida y sin recocer.**

Material	Tenacidad (MPa·m <sup>1/2</sup> )	Dureza Vickers (GPa)
Alúmina Taimai SPS 1300°C 80MPa 2min	4.3±0.4	17.8 ± 1
Alúmina Taimai SPS 1300°C 80MPa 2min RECOCIDA	3.4±0.1	17.7 ± 0.9

Puede observarse como los valores de tenacidad obtenidos para la alúmina sin recocer son ligeramente superiores a los de la muestra recocida lo que indica que las tensiones actúan en compresión frenando la propagación de grieta.

Sin embargo cuando se trata de deformación plástica a alta temperatura los efectos de dichas tensiones son bien distintos. Las dislocaciones formadas bloquean el movimiento de los bordes de grano. Debido a que el mecanismo principal de deformación a alta temperatura de la alúmina es el deslizamiento de bordes de grano, la alúmina sinterizada por SPS experimenta una deformación muy pequeña. Sin embargo al no poder acomodar la deformación el material se rompe, tal y como se muestra en la Figura 90.

Por tanto es necesario eliminar las tensiones residuales por el SPS para que el material pueda acomodar las deformaciones que se produzcan y no se produzca su fractura catastrófica. Dichas tensiones, tal y como se ha podido observar, se pueden relajar mediante un tratamiento térmico posterior a la sinterización.

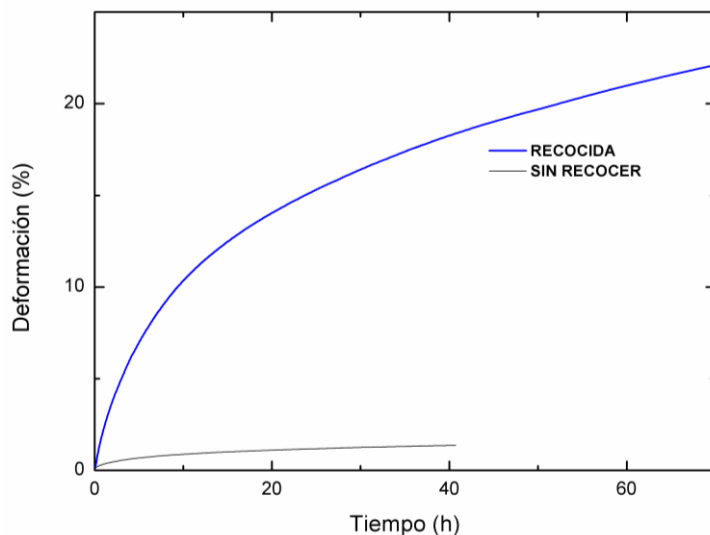


Figura 90. Deformación a 1200°C y 50MPa de un material de alúmina sinterizado por SPS: tal y como se sinterizó (línea negra) y sometido a un tratamiento de recocido para aliviar tensiones (línea azul).

### 5.1.2 ESTRATEGIA DE TRABAJO.

Tal y como se ha avanzado con anterioridad, el objetivo de este capítulo es el estudio y obtención de materiales compuestos de alúmina de elevada resistencia a la deformación a alta temperatura mediante la sinterización por SPS. Debido a que el mecanismo principal de deformación a alta temperatura en la alúmina es el deslizamiento de bordes de grano se propone el uso de segundas fases que puedan ejercer un efecto de bloqueo de este mecanismo. Para alcanzar dicho objetivo se ha trabajado con dos sistemas:

**Alúmina-carburo de silicio.** Ha sido tradicionalmente uno de los materiales con mayor resistencia a la fluencia [23-29]. Sin embargo, debido a las drásticas condiciones requeridas para sinterizar este sistema no se ha podido alcanzar el control microestructural necesario para poder determinar la influencia que tienen los diferentes parámetros microestructurales (tamaño de grano de la alúmina, porcentaje y posicionamiento de la segunda fase) en la deformación a alta temperatura.

**Alúmina-fibras de alúmina.** Se ha propuesto este material como alternativa a las cerámicas no oxídicas, con el fin de solventar los problemas de oxidación a alta temperatura que presentan éstas últimas y que disminuyen drásticamente su resistencia a la deformación en atmósferas oxidantes. En este sentido se estudiarán la influencia de la pureza y contenido en fibras en la deformación a alta temperatura.

De la misma manera que en la primera parte de esta Tesis, se ha empleado el Spark Plasma Sintering como técnica de sinterización, aunque por motivos distintos. En este caso, el uso del SPS aporta dos ventajas esenciales frente a otras técnicas de sinterización:

- La aplicación simultánea de temperatura y presión permite sinterizar ambos sistemas con **elevadas densidades**. Esta característica resulta especialmente interesante en los materiales con fibras de alúmina cuya obtención con densidades elevadas resulta prácticamente inviable mediante otros métodos de sinterización.
- La posibilidad de aplicación de velocidades de calentamiento muy variadas (desde menos de 1°C/min hasta 600°C/min) y diversos tiempos de estancia permiten obtener una gran variedad de ciclos donde los mecanismos de difusión no son los mismos y por tanto obtener **microestructuras diferentes**. Dicha versatilidad en cuanto a condiciones de sinterización se pretende emplear en los materiales de alúmina SiC para conseguir microestructuras a la carta y estudiar la influencia que tiene dichos parámetros microestructurales (tamaño de grano, posición de la segunda fase) en la resistencia a la deformación del material final.

Con los resultados obtenidos se pretende determinar el material más adecuado para aplicaciones estructurales en cada sistema. Se espera también poder establecer correlaciones entre los parámetros de procesamiento, las características microestructurales del material y su comportamiento a alta temperatura, abriendo nuevas posibilidades de diseño de materiales con mejores características termomecánicas a los actualmente conocidos y utilizados en diversas aplicaciones.

## 5.2. SISTEMA ALÚMINA-CARBURO DE SILICIO ( $Al_2O_3$ -SiC).

### 5.2.1. CARBURO DE SILICIO, SiC.

El SiC es un compuesto formado por silicio y carbono unidos mediante enlaces covalentes para formar un material cerámico. A pesar de que la mayoría del carburo de silicio es de origen sintético existen pruebas de su existencia en la naturaleza en una forma mineral muy poco frecuente conocida como Moisanita que se encuentra en algunos meteoritos y en algunos depósitos de corindón y kimberlita.

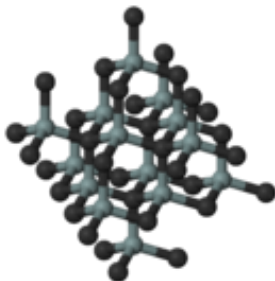


Figura 91. Estructura tridimensional del carburo de Silicio (politipo  $\beta$ ).

Fue fabricado por primera vez por Edward Goodrich Acheson hacia 1983 cuando, intentando disolver carbono en corindón fundido, observó la formación de cristales de color negro-azulado de elevada dureza que bautizó con el nombre de *carborundum* (del inglés carbón “*Carbon*” y corindón “*corundum*”). Posteriormente el mismo descubridor desarrolló el horno que hoy se emplea para producirlo a escala industrial y la empresa *Carborundum Company* encargada de fabricarlo industrialmente para emplearlo como abrasivo [30].

Actualmente, el carburo de silicio se sigue fabricando mayoritariamente mediante el proceso *Acheson*, combinando sílice y carbono en un horno de resistencia de grafito a temperaturas muy elevadas. Mediante este proceso se obtienen diferentes tipos de SiC de diferente grado de pureza en función de las condiciones de trabajo del horno. Puede obtenerse carburo de silicio de mayor pureza mediante métodos más caros de producción como la deposición química en fase vapor o mediante descomposición térmica de polímeros. Para la fabricación de monocristales de carburo de silicio de elevada pureza se emplea el método del transporte físico en fase vapor o método *Lely*. Las aplicaciones típicas del carburo de silicio son de tipo estructural como partes de turbinas, válvulas, intercambiadores de calor o tuberías de conducción de gases a alta temperatura. También se emplea para la fabricación de dispositivos semiconductores [31].

El carburo de silicio resiste el ataque de los ácidos y de los álcalis a temperaturas por debajo de los 800°C. A temperaturas por encima de 1200°C en aire forma una capa protectora de Sílice que permite su uso en aire hasta temperaturas de 1600°C. Su elevada conductividad térmica, unido a su bajo coeficiente de expansión hacen de él un material altamente resistente al choque térmico. Su conductividad eléctrica hace del carburo de silicio un material idóneo para resistencias calefactoras de hornos eléctricos. A continuación se muestra una tabla resumen de las principales propiedades del carburo de silicio:

**Tabla 20. Propiedades generales del carburo de silicio [32].**

<b>Propiedades mecánicas</b>	<b>Valor</b>
Densidad	3.1 g cm <sup>-3</sup>
Porosidad	0%
Color	Negro, gris o verde
Resistencia a flexión	550MPa
Módulo de elasticidad	410GPa
Coefficiente de Poisson	0.14
Resistencia a compresión	3900MPa
Dureza	28GPa
KIC	4.6 MPa•m <sup>1/2</sup>
<b>Propiedades térmicas</b>	
Temperatura máxima de uso	1650 °C
Conductividad térmica	120 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Coefficiente de expansión térmica	4.010 <sup>-6</sup> C <sup>-1</sup>
Calor específico	750 J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
<b>Propiedades eléctricas</b>	
Resistividad	10 <sup>2</sup> –10 <sup>6</sup> ohm•cm

Existen unas 170 formas cristalinas de carburo de silicio (SiC), que se dividen en función de su estructura cristalina en dos tipos:

- Estructura cúbica tipo zinc-blenda: 3C-SiC, o β-SiC que se obtiene en las condiciones de más baja temperatura del proceso Acheson.
- Estructura hexagonal o romboédrica: incluye el resto de politipos, genéricamente conocidos como α-SiC. Estas estructuras cristalinas se obtienen en las condiciones de más alta temperatura (superiores a 2000°C) Si la secuencia de apilamiento es ABAB... la simetría es hexagonal del tipo wurtzita y corresponde al politipo 2H-SiC. El resto de politipos de SiC son un intermedio entre la estructura de wurtzita y de zinc-blenda. El politipo 4H-SiC posee un 50% de enlaces cúbicos y un 50% de hexagonales. El politipo 6H-SiC está formado por dos tercios de enlaces cúbicos y un tercio de enlaces hexagonales. El politipo romboédrico 15R-SiC posee tres quintos de enlaces cúbicos y dos quintos de enlaces hexagonales.

El interés por los materiales de alúmina-SiC como materiales estructurales se remonta a finales de los años 80 cuando Niihara [26, 33] publicó sus resultados donde mediante la adición de un 5% vol. de carburo de Silicio lograba aumentar la resistencia a la fractura de la alúmina hasta valores de 1GPa. A partir de dichas publicaciones han sido numerosos los estudios que, si bien no han logrado repetir los espectaculares resultados de Niihara, han constatado notables mejoras en el comportamiento mecánico con respecto a los materiales monofásicos de alúmina.

Sin embargo no solamente mejoran las propiedades a temperatura ambiente. Una de las ventajas más interesantes de estos materiales es su resistencia a la fluencia.

Los primeros resultados obtenidos en fluencia sobre este sistema se realizaron sobre alúmina con whiskers de carburo de silicio. Destacan en este sentido los estudios de Chokshi [34], Porter [35], Xia [36] , Swan [37] y Lin [24]. En general los whiskers empleados en los estudios van de 0.1-1 μm de diámetro y se emplean en porcentajes del 10-20% vol. La velocidad de deformación publicada para estos materiales es de 1 a 2 órdenes de magnitud inferior a la de la alúmina. Dicha mejora se atribuye al bloqueo de bordes de grano que ejercen los whiskers.



Posteriormente a estos trabajos, se comprobó que la sustitución de los whiskers de SiC por partículas daba como resultado resistencias a la fluencia incluso mejores que las publicadas para alúmina-whiskers de SiC, disminuyendo de esta manera las dificultades de manejo y los peligros de toxicidad que supone el trabajo con whiskers [38]. De entre los estudios de materiales de alúmina con partículas de SiC destacan los trabajos de Ohji [39], Thompson [40] y Descamps [41].

Ohji observó como la adición de un 17% de SiC a una alúmina daba lugar a una disminución de entre 3 y 4 órdenes de magnitud en la velocidad de deformación a 1200°C y 1300°C (carga 50MPa) en comparación con una alúmina monolítica del mismo tamaño de grano. Asimismo detectó un cambio del exponente de tensión  $n=2.2$  para la alúmina monolítica y  $n=3.1$  para la alúmina con SiC. Tras observar los ejemplares ensayados mediante microscopía electrónica de transmisión se atribuyó que las partículas de SiC bloqueaban el deslizamiento de bordes de grano y que la interfase alúmina-SiC resultaba ser más fuerte que las interfaces alúmina-alúmina, lo que provocaba también disminución de la deformación por difusión a través del borde de grano y un cambio en el modo de fractura del material.

Thompson publicó a partir de sus resultados de fluencia en tensión también una mejora similar a la publicada por Ohji para la alúmina reforzada con un 5% de SiC y concluyó la ausencia de estado estacionario de fluencia para estos materiales. En su lugar reportó la presencia únicamente de un prolongado estado ternario. Descamps calculó para la alúmina con 5% vol. de SiC un  $n=3.68$  para la alúmina-SiC y una energía de activación (917kJ) el doble de la calculada para la alúmina monolítica y constató también la ausencia de estado estacionario, aunque en este caso se atribuyó a fenómenos de reordenamiento de granos. Sin embargo los ensayos de estos últimos estudios eran de muy corta duración (5-16h).

Los trabajos anteriores coinciden en que la adición de un porcentaje relativamente bajo de SiC mejora la resistencia de a la deformación de la alúmina debido a que se inhiben los mecanismos de deformación por difusión y por deslizamiento en borde de grano. Sin embargo no existen datos claros en la literatura de cómo afecta la microestructura de este sistema en el comportamiento mecánico a alta temperatura.

La principal causa de esta carencia es que este sistema requiere por lo general altas temperaturas y/o la aplicación simultánea de presión para lograr su completa densificación, por lo que hasta ahora era casi inviable lograr el control microestructural suficiente como para conocer en qué afectan parámetros microestructurales como el tamaño de grano y el posicionamiento de la segunda fase en las propiedades mecánicas del material.

Actualmente empiezan a publicarse los primeros estudios sobre materiales en este sistema sinterizados por SPS. M. Jaafar et al [42]. En sus estudios reivindican la posibilidad de obtener un nanocomposite de alúmina-SiC con una microestructura fundamentalmente intergranular. Sin embargo no existen aún evidencias en la literatura de que indiquen como afectan las diferentes variables como temperatura o tiempo de estancia en este tipo de sinterización en la microestructura del material ni si es posible alcanzar un control microestructural a través de variables del material (tamaño de la alúmina de partida, porcentaje de SiC) y de los parámetros de sinterización. De la misma manera, tampoco existen evidencias claras de cómo influye dicha microestructura en la deformación a alta temperatura de estos materiales.

En este apartado se pretende:

- Estudiar la viabilidad de controlar la microestructura de los materiales de alúmina-SiC en función de las características de los materiales de partida (tamaño inicial de la alúmina y porcentaje de SiC) y variables propias de la sinterización por Spark Plasma.
- Estudiar el efecto tanto de la microestructura final como de la propia técnica de sinterización sobre la deformación a alta temperatura de estos materiales.

Se espera que el alcance de dichos objetivos abra la posibilidad de diseñar el mejor material estructural de altas temperaturas dentro de este sistema.

### **5.2.2. PREPARACIÓN DE POLVO NANOESTRUCTURADO DE $Al_2O_3$ -SiC.**

Para la preparación de los materiales de alúmina carburo de silicio se han empleado dos tipos distintos de alúmina: Alúmina Taimei TM-DAR, cuyas características se han explicado previamente en el apartado 4.2.2 de esta memoria; y la alúmina Sumitomo AA04, cuyas características se muestran en la Tabla 21.

**Tabla 21. Propiedades de la alúmina Sumitomo AA04 proporcionadas por el fabricante.**

Alúmina	Mineralogía	Pureza (%)	Tamaño de partícula promedio (nm)	Impurezas (ppm)					
				Si	Fe	Na	K	Ca	Mg
Sumitomo AA04	$\alpha$ -alúmina. Corindón syn	99.99	400	10	8	2	2	1	1

Ambas alúminas difieren en el tamaño de partícula promedio (el tamaño de partícula de la alúmina Sumitomo es del orden del doble que el de la alúmina Taimei) y también, a pesar de tratarse de alúminas muy puras la alúmina Sumitomo tiene contenidos en calcio, sodio, potasio y magnesio ligeramente inferiores que los de la alúmina Taimei. Asimismo ambas alúminas también difieren en su morfología tal y como ha podido comprobarse a través de las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión mostradas en la Figura 92.

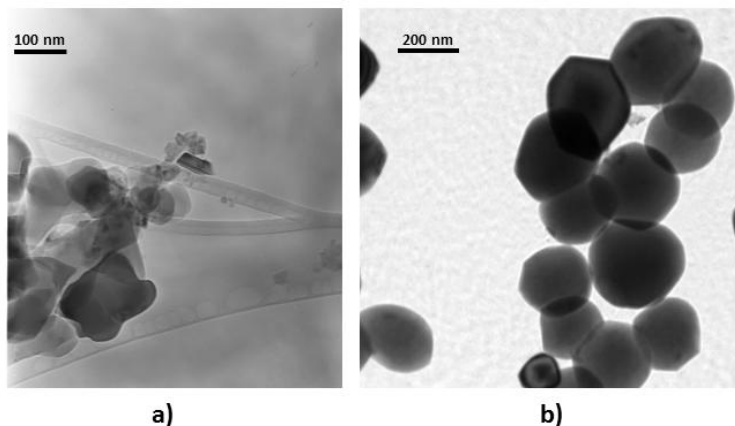


Figura 92. Imágenes de TEM de la alúmina Taimei TM-DAR (a) y Sumitomo AA04 (b).

Tal y como muestran las imágenes, la alúmina Sumitomo presenta una forma más esférica, así como un tamaño de grano mayor.

El carburo de silicio empleado para la elaboración de los materiales de este sistema pertenece a la casa Hubei Minmetals. Sus principales características se resumen en la Tabla 22.

Tabla 22. Propiedades del n-SiC de Hubei proporcionadas por el fabricante.

Pureza (% mín.)	98
Si libre (% máx.)	0,2
cloro (% máx.)	0,25
Oxígeno total (% máx.)	1,5
<b>Cristalografía</b>	Cúbico (b-SiC)
forma	Granular
Color	Verde
APS(average Particle Size; nm)	<100
SSA (Specific Surface Area; m <sup>2</sup> /g)	50
Densidad Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,54
Densidad real (Helio), g/cm <sup>3</sup>	3,198±0,01

La Figura 93 muestra las imágenes del carburo de Silicio de Hubei obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión.

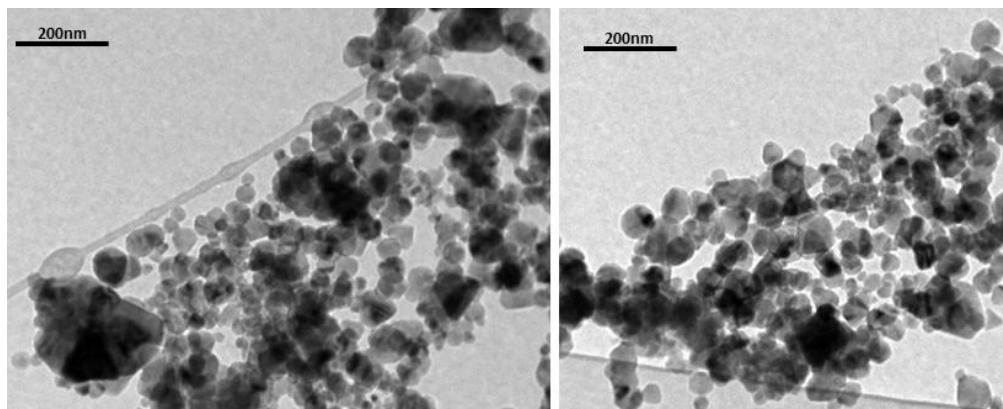


Figura 93. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión del n-SiC de Hubei.

Las micrográficas muestran que el carburo de Silicio empleado presenta una morfología casi esférica.

El proceso seguido para la preparación del polvo nanoestructurado de alúmina-SiC ha sido la mezcla coloidal, que consta de los siguientes pasos:

- Se prepara una suspensión de las materias primas en alcohol. Dicha suspensión se desaglomera mediante ultrasonidos.
- La barbotina resultante se somete a una molienda de 48h con bolas de alúmina, se separa de las bolas y se seca a 120°C en estufa.
- El polvo resultante se tamiza con un tamiz de luz de malla 63µm

Mediante dicha técnica se han preparado polvo nanoestructurado con contenidos en SiC del 5 y del 17% vol con los tipos de alúmina mencionados anteriormente.

### **5.2.3. SINTERIZACIÓN POR SPARK PLASMA SINTERING.**

Las composiciones de polvo nanoestructurado de alúmina SiC se sinterizaron mediante SPS en atmósfera de vacío, con una velocidad de calentamiento de 50°C min<sup>-1</sup> y una presión de 80MPa aplicada desde 600°C hasta el final del proceso. A partir de dichas condiciones se ha estudiado el efecto de los parámetros temperatura y tiempo de estancia en la microestructura y resistencia a la deformación a alta temperatura. Es importante destacar que todas las combinaciones de parámetros de de sinterización empleados dieron lugar a materiales con una densidad superior al 99.7%.

Para poder determinar el efecto de dichas variables se ha realizado un exhaustivo análisis microestructural de la superficie pulida y revelada de las distintas muestras. Dicha caracterización se ha llevado a cabo mediante microscopía electrónica de barrido-emisión de campo (FE-SEM). Cabe destacar que el pulido y revelado de la microestructura de este tipo de materiales mediante ataque térmico supone una dificultad añadida, principalmente por dos motivos. En primer lugar, la facilidad con la que se arrancan las nanopartículas de carburo de silicio, que debido a su elevada

dureza rayan la superficie, lo que dificulta la visualización de la microestructura. En segundo lugar, el carburo de silicio reacciona con el aire a alta temperatura para formar una capa pasivante  $\text{SiO}_2$ , velando completamente la microestructura, por lo que hay que tener especial cuidado con la atmósfera bajo la cual se realiza el ataque térmico.

Con el fin de visualizar los bordes de grano de la superficie de los materiales se ha desarrollado en esta Tesis Doctoral un tratamiento de ataque térmico por Spark Plasma Sintering en vacío. Para ello se diseñó una cámara de grafito acoplable al horno SPS donde se colocan las muestras (Figura 94).



Figura 94. Cámara para ataque térmico de las muestras en el SPS.

Mediante esta técnica se ha podido revelar de manera rápida y sin reacciones indeseadas la microestructura de los composites, alterándola lo menos posible. Las condiciones concretas empleadas para el revelado fueron 5 minutos de tiempo de permanencia a una temperatura igual al 75% de la temperatura de sinterización concreta empleada para cada material. A partir de las imágenes de dichas microestructuras reveladas se realizó un estudio estadístico de la distribución de tamaños y de relaciones de aspecto de los granos para los diferentes materiales. Para llevar a cabo este estudio se ha empleado el software Leica Qwin 3.0 perteneciente al departamento de Microscopía fotónica y proceso de imágenes de servicios científico-técnicos de la Universidad de Oviedo. Las estadísticas contabilizaron entre 700 y más de mil granos por muestra.

La deformación a alta temperatura de los materiales se ha determinado mediante ensayos de flexión en tres puntos en aire a una carga constante de 100MPa y en los cuales se variaba la temperatura 50°C cada 24 horas. El rango de temperaturas ensayado fue desde 1200°C a 1350°C. Los ensayos se realizaron sobre las probetas previamente recocidas en atmósfera de nitrógeno, para aliviar las tensiones producidas durante la etapa de sinterización. Este tipo de ensayos, a pesar de no resultar muy ortodoxos en comparación con el modo habitual en que se procede en la literatura, permiten obtener una idea global del comportamiento de los diferentes materiales en cuanto a deformación máxima y aparición del estado ternario de fluencia (fractura del material). Finalmente se han considerado los materiales que presentaron la menor deformación a alta temperatura como los más prometedores para

aplicaciones estructurales a alta temperatura y, se ha llevado a cabo un estudio de fluencia exhaustivo con el fin de determinar los concretos mecanismos responsables de su deformación en condiciones de fluencia.

**5.2.3.1. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE ESTANCIA.**

En este apartado se presenta el estudio de la influencia que tienen en la microestructura el tiempo de estancia durante la sinterización en el SPS y las implicaciones que tales efectos tienen en la deformación a alta temperatura de los materiales de alúmina-SiC. Para ello las cuatro composiciones de polvo nanoestructurado de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC se han sinterizado a 1550°C con tres tiempos de estancia distintos (2, 30 y 60 min).

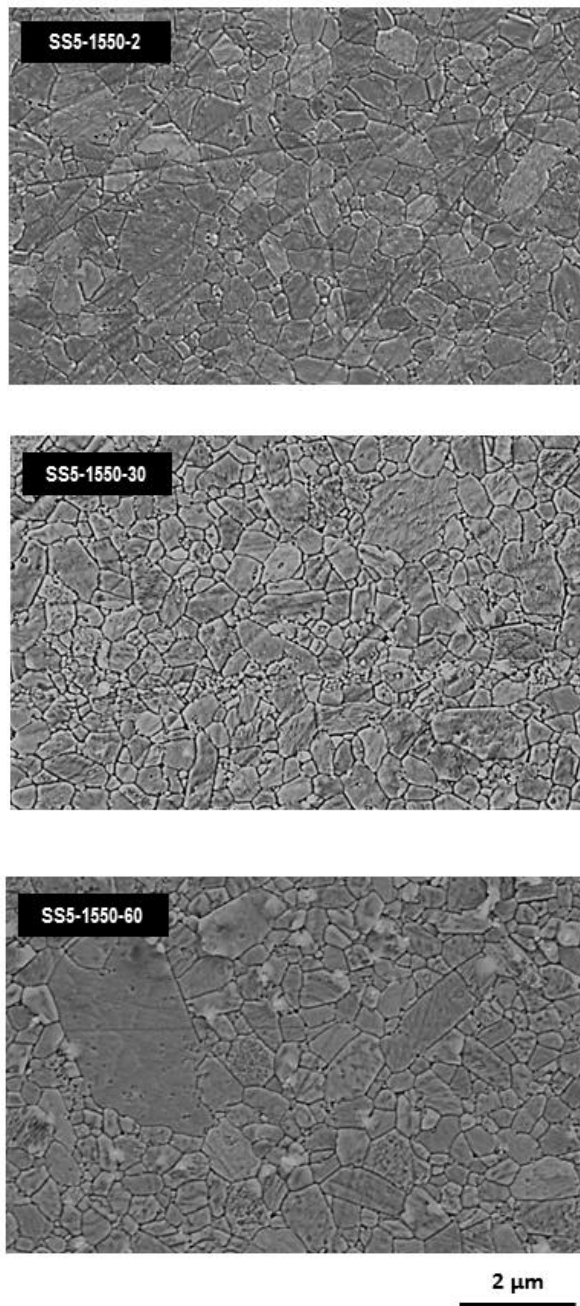
La Tabla 23 muestra la relación de los materiales preparados en dicho estudio.

**Tabla 23. Materiales de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC preparados para el estudio de la influencia del tiempo de estancia en el SPS.**

Material	Tipo de Alúmina	Contenido en SiC (%vol.)	Temperatura de sinterización (°C)	Tiempo de estancia durante la sinterización (min)
SS5-1550-2	Sumitomo	5	1550	2
SS5-1550-30	Sumitomo	5	1550	30
SS5-1550-60	Sumitomo	5	1550	60
TS5-1550-2	Taimei	5	1550	2
TS5-1550-30	Taimei	5	1550	30
TS5-1550-60	Taimei	5	1550	60
SS17-1550-2	Sumitomo	17	1550	2
SS17-1550-30	Sumitomo	17	1550	30
SS17-1550-60	Sumitomo	17	1550	60
TS17-1550-2	Taimei	17	1550	2
TS17-1550-30	Taimei	17	1550	30
TS17-1550-60	Taimei	17	1550	60

Una vez sinterizados, se realizaron los análisis microestructurales para los diferentes materiales en función del tiempo de estancia.

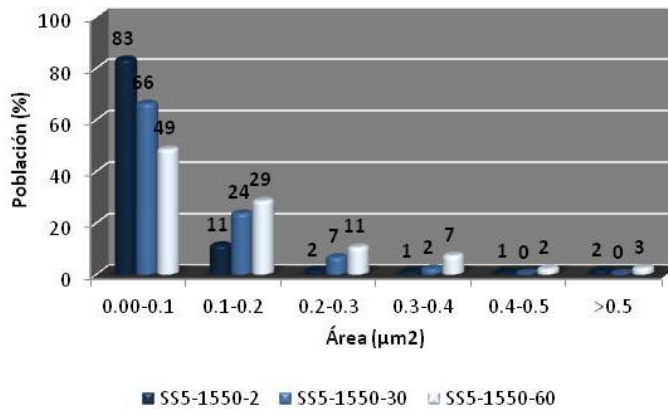
La Figura 95 muestra las imágenes de microscopía FE-SEM obtenidas para la alúmina Sumitomo y un 5% vol. de carburo de silicio.



**Figura 95.** Microestructuras de los materiales preparados con alúmina Sumitomo y un 5%vol. de carburo de silicio en función del tiempo de estancia en el SPS.

Puede observarse en las micrografías como el tamaño de grano aumenta con el tiempo de estancia en el SPS. Además se observa como en los granos de mayor tamaño se encuentran englobadas partículas de SiC intragranular. No se han observado fenómenos de acumulación de partículas en borde de grano o *dragging*.

La distribución concreta de áreas de grano se muestra en la Figura 96.



**Figura 96.** Distribución de tamaños de grano para los materiales preparados con Alúmina Sumitomo y un 5%vol. de carburo de silicio.

A partir de la variación de la distribución del tamaños de grano con el tiempo de estancia, se aprecia como a medida que aumenta el tiempo, la distribución se ensancha, aunque permanece centrada en tamaños de grano inferiores a 0.1 μm<sup>2</sup>. Por tanto en este caso vemos como el tiempo de estancia produce un crecimiento de grano “suave”.

Otro aspecto importante a tener en cuenta a la hora de caracterizar la microestructura de estos materiales es la relación de aspecto de los granos. Este parámetro nos aporta como información la morfología de los granos y, con ello, el tipo de crecimiento de grano que presenta el material. Si la relación de aspecto es cercana a 1 significa que los granos son equiáxicos y por tanto presentan lo que se denomina un crecimiento normal de grano. Sin embargo si se trata de una relación de aspecto elevada los granos son alargados y por tanto el crecimiento de grano está más favorecido en una dirección que en otra, lo que se conoce como crecimiento anormal de grano (AGG, del inglés *Abnormal Grain Growth*).

En la Figura 97 se muestra la distribución de la relación de aspecto de los materiales preparados con alúmina Sumitomo y un 5%vol. de carburo de Silicio:



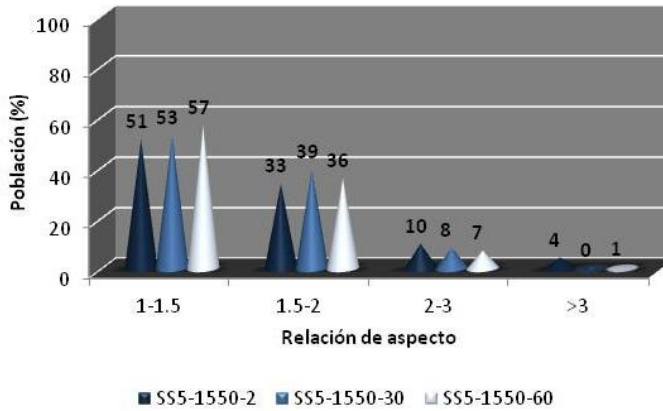


Figura 97. Distribución de relaciones de aspecto para los materiales preparados con alúmina Sumitomo y un 5%vol. de carburo de silicio en función del tiempo de estancia en el SPS.

Cabe destacar que la distribución de la relación de aspecto es prácticamente invariable con el tiempo de estancia en el SPS. La distribución de este parámetro está centrada en los tres casos en valores entre 1 y 1,5 aunque es bastante ancha y existen muy pocos granos con una relación de aspecto superior a 2. Por tanto puede extraerse del análisis que los materiales de alúmina Sumitomo con un 5%vol. de SiC presentan un crecimiento de grano normal con el tiempo de estancia.

La Figura 98, muestra las curvas de deformación de los materiales de alúmina Sumitomo con un 5% de carburo de silicio en función del tiempo de estancia en el SPS.

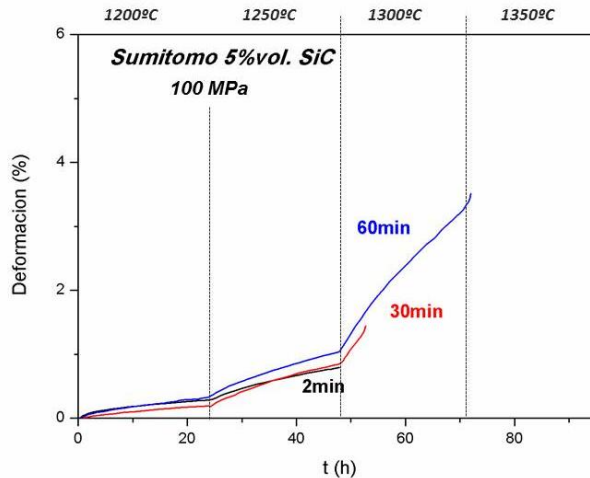
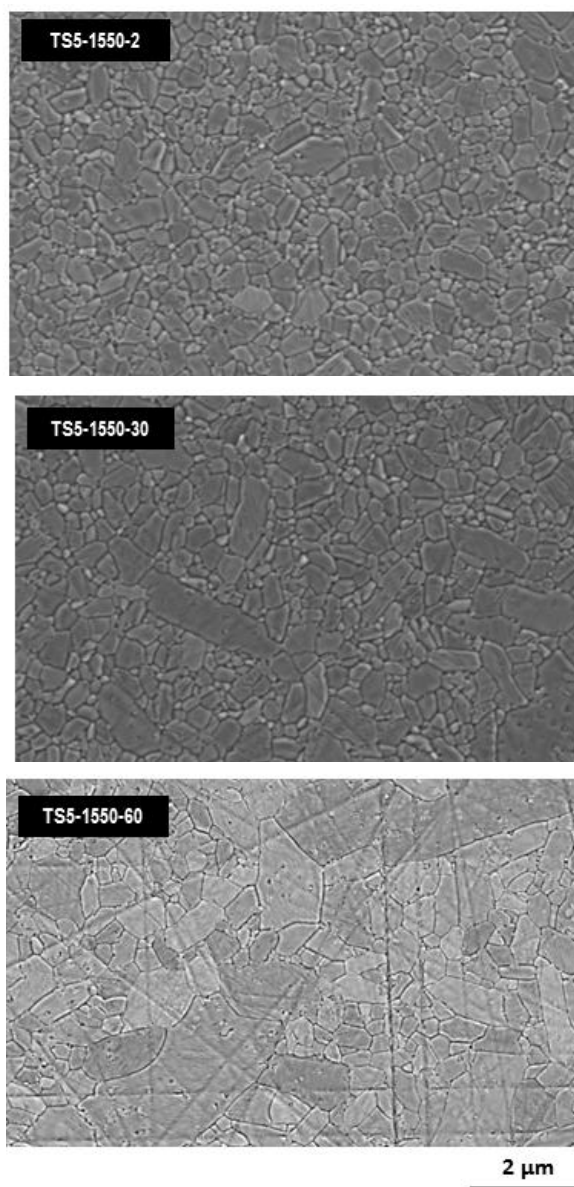


Figura 98. Curvas de deformación para los materiales de alúmina Sumitomo con el 5%vol. de SiC en función del tiempo de estancia en el SPS.

Puede observarse como el material sinterizado con 2min de estancia no presenta estado ternario y rompe catastróficamente a las 50h de ensayo aproximadamente. Este hecho se atribuye principalmente a que probablemente el material presente cierta porosidad residual, no detectable por el método de Arquímedes.

Las muestras sinterizadas con 30 y 60 minutos de estancia presentaron estado ternario (crecimiento subcrítico de grietas) a las 55h y 75h de ensayo respectivamente. Por tanto a medida que aumenta el tiempo de estancia se retrasa la aparición del estado ternario de fluencia, aunque el material presente deformaciones más elevadas. Este hecho se atribuye a la presencia de granos más grandes ya que, según la ecuación de Norton, cuando la deformación tiene lugar por mecanismos en borde de grano al aumentar el tamaño de grano disminuye la velocidad de deformación y por lo tanto se alarga la vida del material. Esto se debe a que a medida que aumenta el tamaño de grano existe menos SiC en posición intergranular (parte ha sido englobado por los granos de mayor tamaño) pero la velocidad de deformación es menor debido a la presencia de granos mayores.

En la Figura 99 pueden observarse las micrografías de los materiales de alúmina Taimei con un 5% vol. de carburo de silicio.



**Figura 99. Micrografías de los materiales de alúmina Taimei con un 5%vol. de SiC en función del tiempo de estancia en el SPS.**

En este caso, el tamaño de grano de los composites también aumenta con el tiempo de estancia durante la sinterización. Sin embargo, el aspecto de este tipo de materiales resulta bastante diferente con respecto a las muestras de alúmina Sumitomo con el mismo porcentaje de SiC. Los materiales preparados con alúmina Taimei presentan

granos alargados y un mayor tamaño de grano con el tiempo de estancia que los preparados con alúmina Sumitono.

Cabe destacar en este sentido que la muestra de alúmina Taimei sinterizada a 1550°C y 60min. de estancia existe una pequeña población de granos con crecimiento anormal de grano que, al tener un tamaño mucho mayor que el resto únicamente son observables a pocos aumentos. LA microestructura de este material se muestra en la Figura 100.

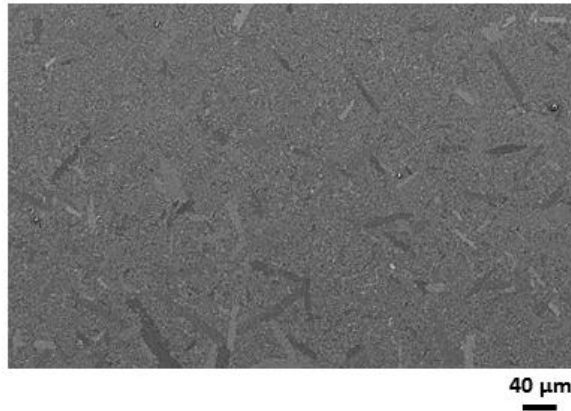


Figura 100. Microestructura de la alúmina Taimei con un 5%vol. de SiC sinterizada a 1550°C y 60min de estancia en el SPS.

La Figura 101 muestra la distribuciones de tamaño de grano de los materiales de alúmina Taimei con 5% vol. de SiC en función del tiempo de estancia en el SPS.

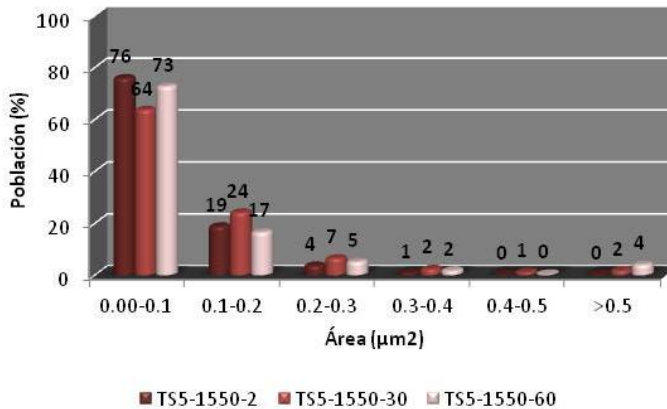
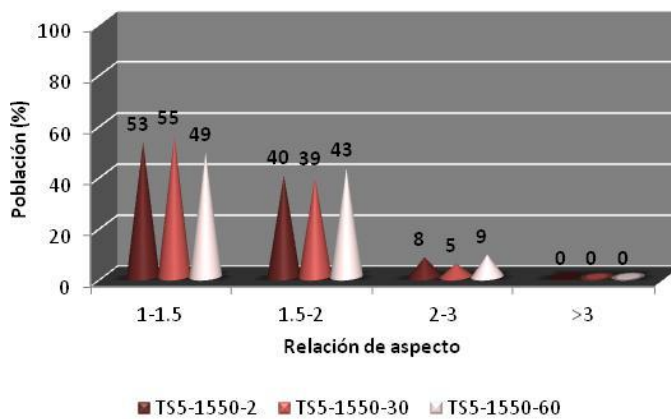


Figura 101. Distribución de tamaños de grano de los materiales de alúmina Taimei con un 5%vol. de SiC en función del tiempo de estancia en el SPS.

Si se compara la distribución de tamaños de los materiales con el 5%vol. de SiC ( Figuras 96 y 101) puede observarse que ,para ambos tipos de alúmina, la distribución está centrada en tamaños de grano inferiores a  $0.1 \mu\text{m}^2$ . Sin embargo, los materiales preparados con alúmina Taimei presentan una mayor población de granos superiores a  $5\mu\text{m}^2$  a medida que aumenta el tiempo de estancia. Cabe destacar que, el caso del material sinterizado con una estancia de 60 minutos, existe un porcentaje muy pequeño de la población de granos (del orden del 5%) de longitud superior a  $5\mu\text{m}$  y relación de aspecto superior a 3.

La figura 102 muestra la distribución de las relaciones de aspecto de los granos para los materiales de alúmina Taimei con el 5%vol. de carburo de Silicio en función del tiempo de estancia en el SPS.



**Figura 102.** Distribución de relaciones de aspecto de los granos en los materiales de alúmina Taimei con un 5%vol. en función del tiempo de estancia en el SPS.

El gráfico de la distribución de las relaciones de aspecto de los granos resulta bastante parecido al del caso de la alúmina Sumitomo con el mismo porcentaje de SiC. Debe tenerse en cuenta que en esta estadística se han considerado, con fines comparativos, granos de área entre 0 y  $5\mu\text{m}^2$ . Sin embargo, tal y como se ha mostrtado en la Figura 100, este material presentaba granos de mayor relación de aspecto que no se han contabilizado en esta estadística a fin de emplear la misma escala para todos los materiales.

Por tanto, vemos que existen claramente dos diferencias entre los dos tipos de alúmina empleados en esta Tesis Doctoral. La alúmina Taimei presenta una mayor tendencia a crecer que la alúmina Sumitomo. Además, presenta un crecimiento de tipo anormal de grano, mientras que la alúmina Sumitomo tiene un crecimiento más equiáxico. Dichas diferencias se atribuyen principalmente a que la alúmina Taimei tiene un tamaño de partícula inicial inferior (al ser más nanométrica tiene mayor superficie específica), a que tiene una menor perfección de cristal (debido principalmente a su proceso de fabricación) que la alúmina sumitomo y a que presenta

unos contenidos en calcio ligeramente más elevados que la alúmina Sumitomo. Dicha catión ( $\text{Ca}^{2+}$ ) es conocido por provocar crecimientos de grano anormales en la alúmina [43].

La Figura 103 muestra las curvas de deformación de los materiales de alúmina Taimei con un 5% vol. de SiC en función del tiempo de estancia en el SPS:

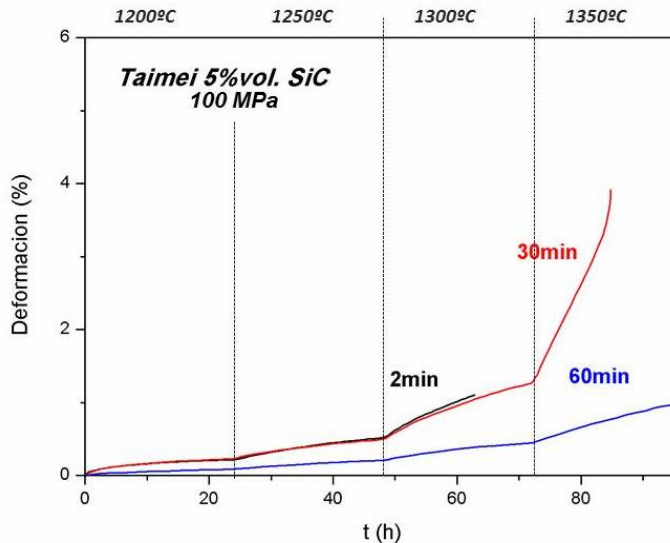
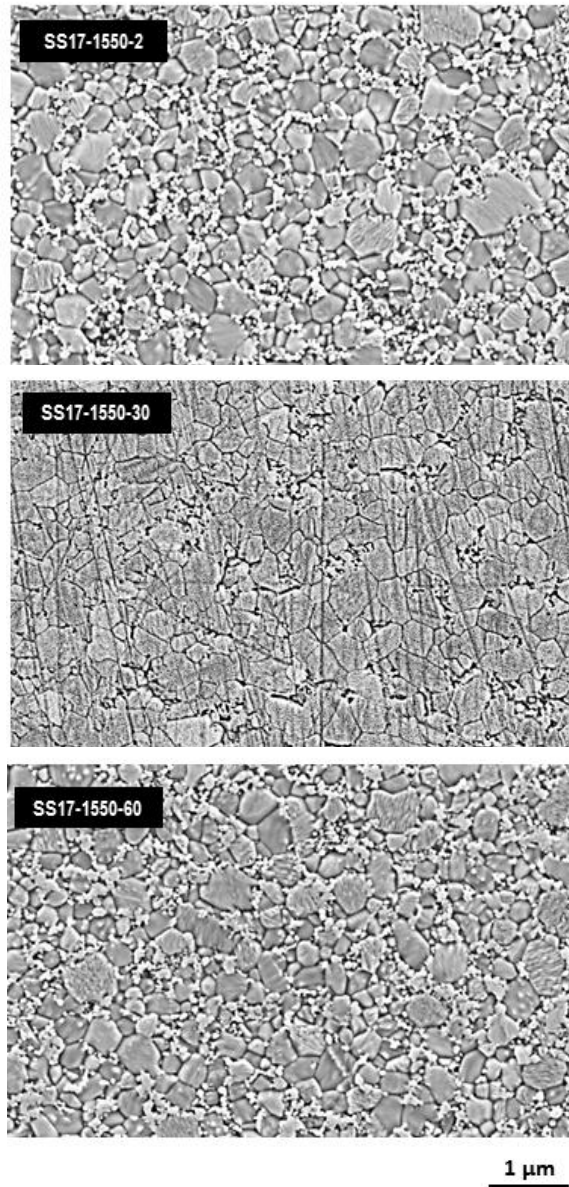


Figura 103. Curvas de deformación para los materiales de alúmina Taimei con el 5% vol. de SiC en función del tiempo de estancia en el SPS.

Una vez más el material sinterizado con 2 minutos de estancia presentó fractura catastrófica lo que denota nuevamente la presencia de defectos iniciales en el material, que se tratan seguramente de poros.

Puede observarse como, en comparación con la alúmina Sumitomo con el mismo porcentaje de SiC, las muestras presentan deformaciones más bajas y aparece más tarde el estado ternario debido a la presencia de granos de mayor tamaño. Cabe destacar en este sentido que la muestra sinterizada con 60 minutos de estancia no presentó estado ternario y su deformación a fin de ensayo fue inferior al 1%, siendo el material con mayor resistencia a la deformación obtenida en esta Tesis Doctoral.

Las microestructuras de los materiales de alúmina Sumitomo con un 17% de carburo de Silicio en función de la temperatura de sinterización en el SPS se muestran en la Figura 104:



**Figura 104.** Micrografías de los materiales de alúmina Sumitomo con 17%vol. de carburo de Silicio en función del tiempo de estancia en el SPS.

Puede observarse en ese caso como apenas existe variación entre las muestras en cuanto al tamaño y la forma de los granos. Debido a que el porcentaje de carburo de silicio es considerablemente más elevado que en el caso de los materiales anteriores, el crecimiento de grano se encuentra mucho más inhibido y por tanto el tamaño de

grano tiende a mantenerse constante con el tiempo de estancia y la mayor parte del carburo de silicio permanece en posición intergranular.

Las distribuciones de tamaño de grano de los materiales de alúmina Sumitomo con 15% vol. de SiC se muestran en la figura 105.

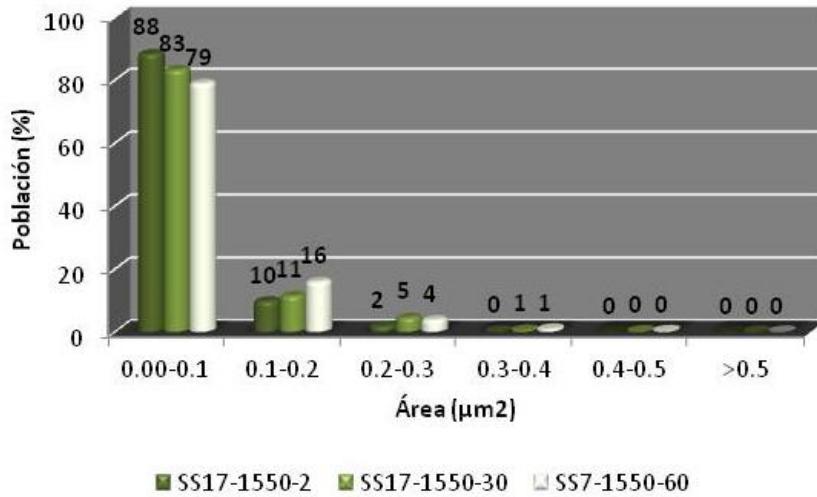


Figura 105. Distribución de tamaños de grano de los materiales de alúmina Sumitomo con un 17% vol. de carburo de silicio en función del tiempo de estancia en el SPS.

En este caso, las distribuciones de tamaño de grano resultan mucho más estrechas que en el caso de los materiales con contenidos de SiC del 5% vol. Además, las distribuciones apenas varían con el tiempo de estancia, de manera que la mayoría de los granos siguen manteniendo su tamaño de partícula inicial (400nm).

La figura 106 muestra la distribución de relaciones de aspecto para estos materiales.



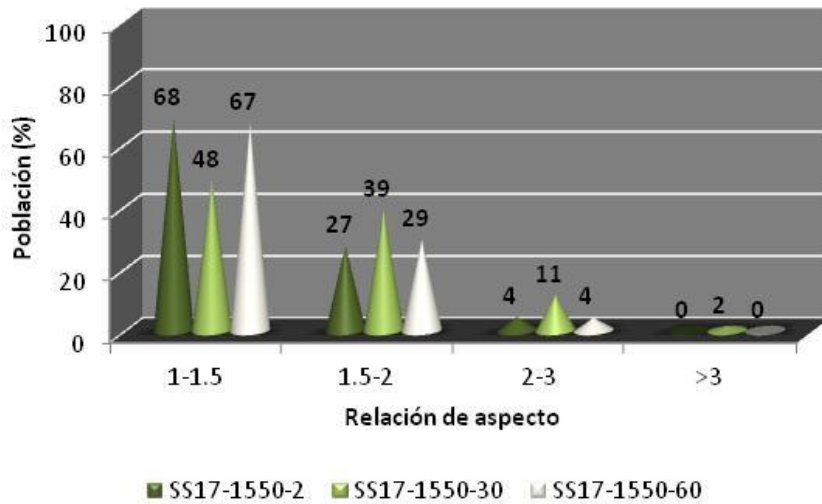


Figura 106. Distribución de relaciones de aspecto de los granos de los materiales de alúmina Sumitomo con un 17% vol. de carburo de silicio en función del tiempo de estancia en el SPS.

El gráfico muestra como la distribución de relaciones de aspecto prácticamente se mantiene constante con el tiempo de estancia.

En la Figura 107 se muestran las curvas de deformación para los materiales de alúmina Sumitomo con 17% vol. de SiC en función del tiempo de estancia.

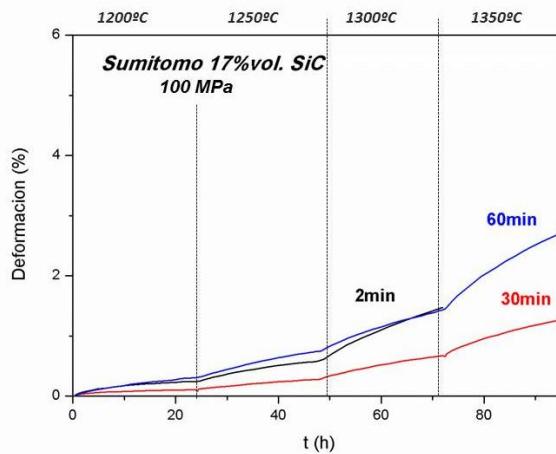


Figura 107. Curvas de deformación para los materiales de alúmina Sumitomo con el 17% vol. de SiC en función del tiempo de estancia en el SPS.

En este caso, existe una mayor diferencia entre el material sinterizado durante dos minutos y los de tiempos de estancia más elevados que en el caso de la alúmina

Sumitomo con el mismo contenido en SiC. Esto se debe a que la alúmina Taimei presenta un tamaño de partícula inicial inferior y por tanto tiende a presentar un mayor crecimiento de grano.

Cabe destacar que las muestras sinterizadas con 30 y 60 minutos de estancia no presentaron estado ternario. La deformación en estos dos materiales fue menor que para las muestras de alúmina Sumitomo con un 5% vol. de SiC. Por tanto, el aumento del contenido en SiC en borde de grano mejora la resistencia a la deformación. Estas observaciones, están de acuerdo con lo establecido en los estudios de Ohji [39] en los cuales las partículas de carburo de silicio bloqueaban el movimiento de los bordes de grano reduciendo la deformación.

En este caso, la muestra sinterizada con 30 minutos de estancia presenta una menor deformación que la sinterizada durante más tiempo. Este hecho puede deberse a que el material con 60 minutos de estancia haya podido englobar algo más de carburo de silicio y por tanto presente menos contenido en SiC intergranular aunque con un tamaño de grano mayoritariamente muy pequeño que ocasiones que el material deforme con mayor facilidad.

Seguidamente, pueden observarse en la Figura 108 las microestructuras de los materiales de alúmina Taimei con el 17% vol. de SiC en función del tiempo de estancia en el SPS.

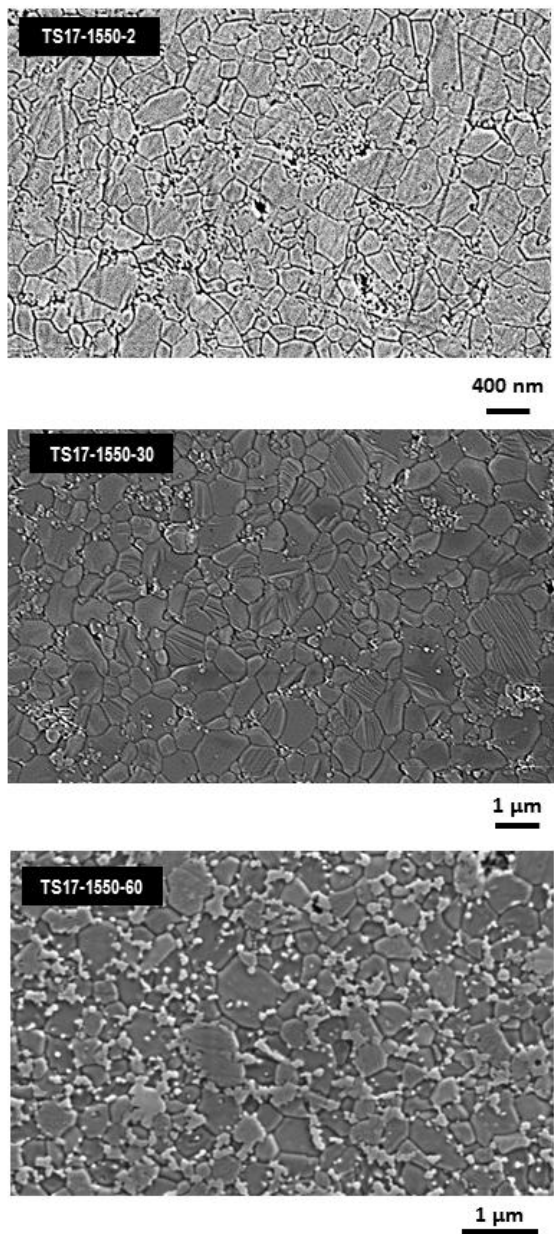
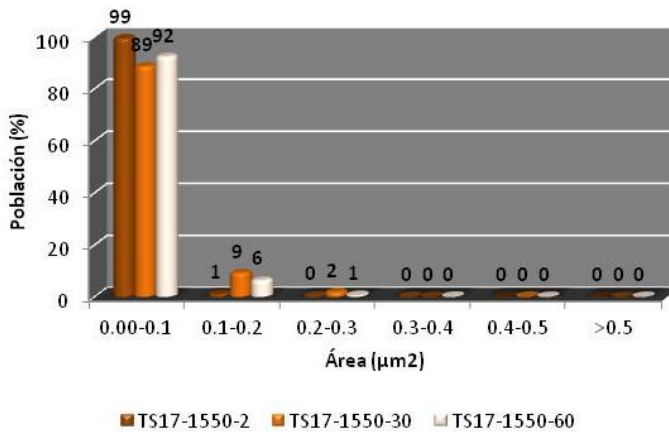


Figura 108. Micrografías de la alúmina Taimei con un 17%vol. de carburo de silicio en función del tiempo de estancia en el SPS.

En este caso el tamaño de grano con el tiempo de estancia es menor que en el caso de la alúmina Sumitomo, ya que la alúmina de Taimei tiene un tamaño de partícula menor y su crecimiento se encuentra inhibido por el carburo de Silicio.

La Figura 109 muestra las distribuciones de tamaño de grano para la alúmina Taimei con 17%vol. de SiC en función del tiempo de estancia en el SPS.



**Figura 109.** Distribuciones de tamaño de grano de los materiales de alúmina Taimei con un 17%vol. de carburo de silicio en función del tiempo de estancia en el SPS.

Puede observarse como el material sinterizado durante 2 minutos únicamente presenta granos de inferiores a 0.1 μm<sup>2</sup>. Sin embargo, la distribución de tamaños de grano es más estrecha que en el caso de la alúmina Sumitomo con el mismo porcentaje de carburo de silicio

Las relaciones de aspecto, por el contrario son bastante parecidas para los diferentes tiempos de estancia, tal y como se expone en la Figura 110.

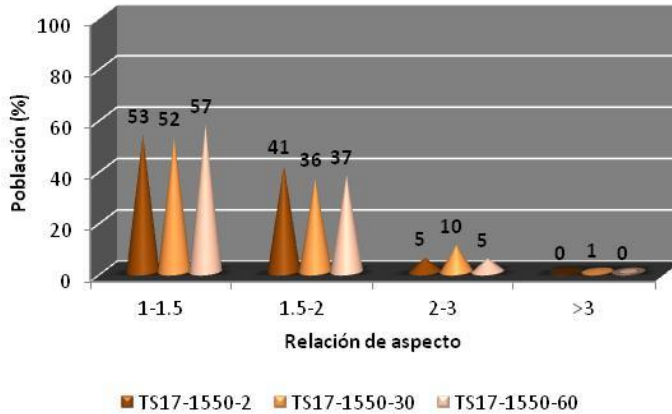


Figura 110. Distribuciones de relación de aspecto de los granos de los materiales de alúmina Taimei con un 17%vol. De carburo de silicio en función del tiempo de estancia en el SPS.

La distribución de este parámetro está centrada en valores de entre 1 y 1.5 aunque se trata de distribuciones bastante anchas. No se observan granos con relaciones de aspecto superiores a 3. Este hecho se debe a que al estar inhibido el crecimiento de grano por un mayor número de partículas de carburo de silicio los granos tienden a ser más equiaxiales.

En la Figura 111 se muestran las curvas de deformación de la alúmina Taimei con 17%vol. De SiC en función del tiempo de estancia.

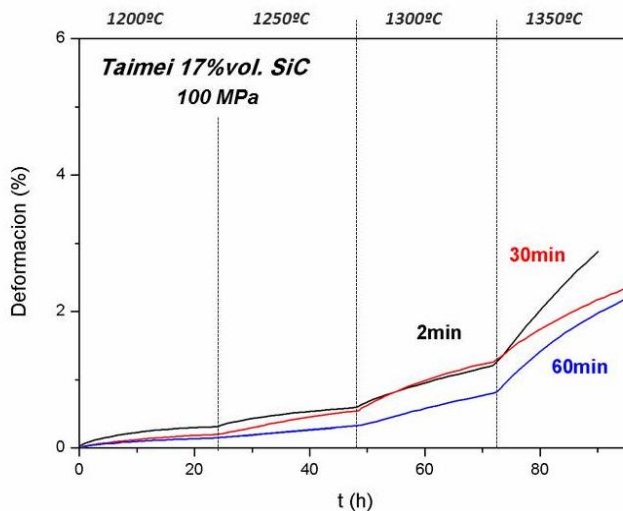


Figura 111. Curvas de deformación para los materiales de alúmina Taimei con el 17%vol. de SiC en función del tiempo de estancia en el SPS.

Una vez más, la muestra de 2 minutos de tiempo de estancia presenta fractura catastrófica. El resto de materiales no presentaron estado ternario y deformaciones por debajo de los 2%, superiores a las presentadas por los materiales de alúmina Sumitomo con el mismo porcentaje de SiC debido a que los materiales presentan un tamaño de grano más fino.

Del estudio de la influencia del tiempo de estancia en el SPS pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- Tiempos de estancia prolongados en el SPS favorecen el crecimiento de grano. En este sentido, se ha podido observar en esta Tesis Doctoral que el tipo de alúmina y el contenido en SiC influyen también la distribución de tamaño de grano final y el tipo de crecimiento de grano. Un tamaño de grano inicial nanométrico o la presencia (aunque en pequeñas cantidades, del orden de ppm) de impurezas como el calcio favorecen la presencia de granos con crecimiento anormal, principalmente a tiempos de estancia elevados. Asimismo estos efectos son más notorios para el caso de porcentajes bajos de SiC. En el caso de porcentajes de SiC más elevados el crecimiento de grano está más inhibido y el efecto del tiempo de estancia en la microestructura se minimiza dando lugar a microestructuras con tamaño de grano más fino y con unos granos de forma más equiaxial.
- En cuanto a la influencia de los parámetros microestructurales se ha podido observar que existen principalmente dos factores que influyen positivamente en la resistencia en la deformación además de alargar la vida del material por retrasar la aparición del estado ternario. El primero de ellos es la presencia de SiC intergranular, ya que éste bloquea el movimiento de los límites de grano y, por tanto, disminuye la velocidad de deformación. El segundo es el tamaño de grano, de manera que a mayor tamaño de grano, dado que el principal mecanismo de deformación de la alúmina es el deslizamiento de bordes de grano, disminuye la velocidad de deformación según la ecuación de Norton. Asimismo, se ha encontrado que estos mecanismos están en competencia ya que a medida que crece el grano, parte de SiC es englobado en su interior de manera que se reduce la cantidad de SiC intergranular. De igual manera si partimos de un elevado porcentaje de SiC inicialmente, el crecimiento de grano estará muy inhibido y el tamaño de grano final será muy pequeño.
- Se ha podido observar que la presencia de un cierto número de granos (del orden del 5% vol.) con crecimiento anormal mejoran la resistencia mecánica a alta temperatura, siendo la microestructura que ha dado lugar a deformaciones menores sin presentar estado ternario de fluencia. Dicho tipo de microestructura se ha podido conseguir mediante el uso de alúmina Taimai con un 5% vol. de carburo de silicio sinterizada a 1550°C y 60 minutos de estancia.

**5.2.3.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.**

La temperatura, conjuntamente con el tiempo de estancia, es uno de los parámetros que pueden modificar el tamaño de grano durante la sinterización. Con el fin de determinar su efecto en la sinterización por SPS, se han elegido tres valores de este parámetro como referencia: 1550°C, 1600°C y 1700°C.

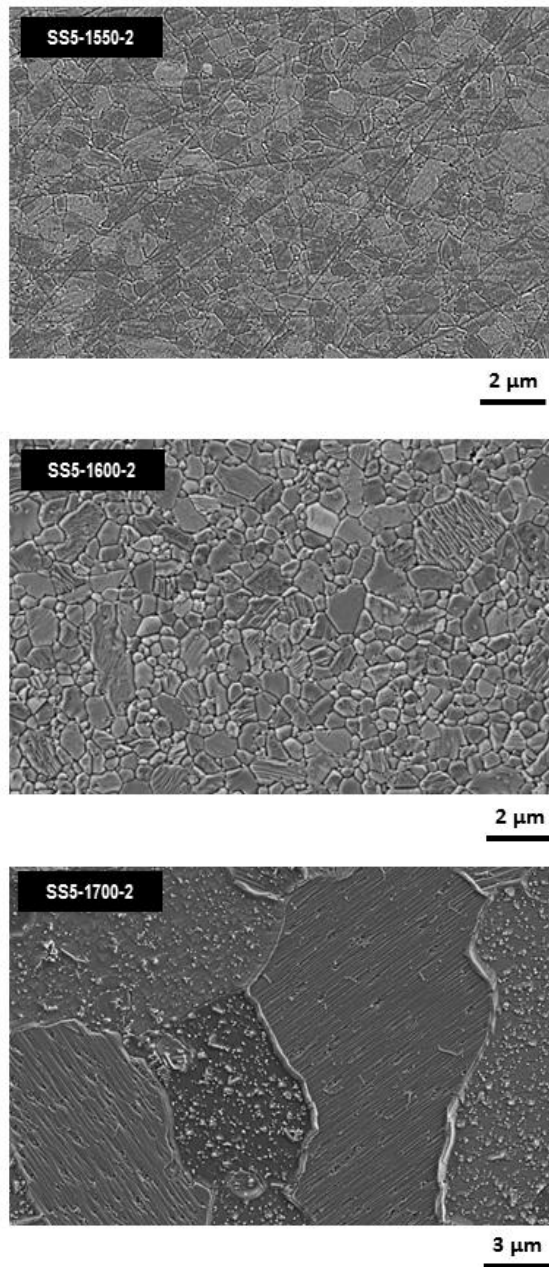
La Tabla 24 muestra la relación de los materiales preparados para este estudio.

**Tabla 24. Relación de materiales preparados para el estudio de la influencia de la temperatura de sinterización en el SPS.**

Material	Tipo de Alúmina	Contenido en SiC (%vol.)	Temperatura de sinterización (°C)	Tiempo de estancia durante la sinterización (min)
SS5-1550-2	Sumitomo	5	1550	2
SS5-1600-2	Sumitomo	5	1600	2
SS5-1700-2	Sumitomo	5	1700	2
TS5-1550-2	Taimei	5	1550	2
TS5-1600-2	Taimei	5	1600	2
TS5-1700-2	Taimei	5	1700	2
SS17-1550-2	Sumitomo	17	1550	2
SS17-1600-2	Sumitomo	17	1600	2
SS17-1700-2	Sumitomo	17	1700	2
TS17-1550-2	Taimei	17	1550	2
TS17-1600-2	Taimei	17	1600	2
TS17-1700-2	Taimei	17	1700	2

Cabe destacar que, a la temperatura de 1700°C, se ha sobrepasado el eutéctico del diagrama de fases Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (a 1650°) [44]. Debido a que todo carburo de silicio presenta un cierto contenido en SiO<sub>2</sub>, por reacción con el aire, es importante tener en cuenta este dato, puesto que las composiciones sinterizadas a 1700°C pueden presentar cierto contenido en fase vítrea que puede promover la deformación de los materiales.

En la Figura 112 se exponen las microestructuras de los materiales de alúmina Sumitomo con un 5%vol. de carburo de silicio en función de la temperatura de sinterización.

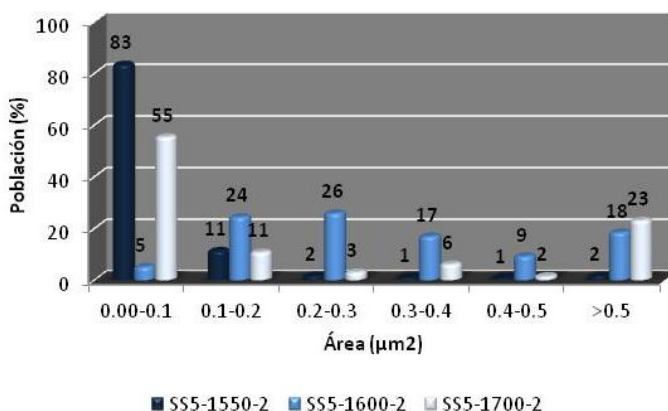


**Figura 112.** Microestructura de los materiales de alúmina Sumitomo con un 5%vol. de carburo de silicio en función de la temperatura de sinterización en el SPS.



Puede observarse como en este caso la temperatura afecta de manera más acusada al crecimiento de grano que el tiempo de estancia. A medida que ésta aumenta, el tamaño de grano aumenta de forma notoria. Además, se detecta la existencia de un mayor número de granos alargados que en los materiales sinterizados a baja temperatura con largos tiempos de estancia. Cabe destacar, que la muestra sinterizada a 1700°C está formada por pocos granos de gran tamaño que contienen todo el SiC en posición intragranular. Tal crecimiento probablemente haya sido inducido también por la presencia de cierto contenido en fase vítrea de acuerdo con el diagrama de fases  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ .

La Figura 113 muestra la distribución de tamaños de grano para estos materiales:



**Figura 113. Distribución de tamaños de grano para los materiales de alúmina Sumitomo con un 5%vol. de carburo de silicio en función de la temperatura de sinterización en el SPS.**

Puede observarse como a medida que aumenta la temperatura la distribución de tamaños de grano se desplaza hacia tamaños de grano mayores hasta que, únicamente, quedan granos muy pequeños y granos muy grandes (caso de la muestra sinterizada a 1700°C), dando lugar a una distribución de tipo bimodal.

La distribución de la relación de aspecto de los materiales de alúmina Sumitomo con un 5% vol. de SiC puede observarse en la figura 114.

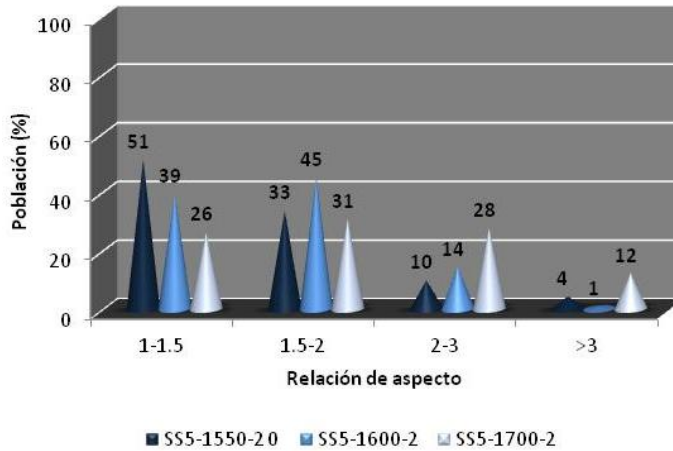


Figura 114. Distribución de la relación de aspecto de los granos para los materiales de alúmina Sumitomo con un 5%vol. de carburo de silicio en función de la temperatura de sinterización en el SPS.

Dicha distribución muestra cómo a medida que aumenta la temperatura, aumenta también el porcentaje de granos con relaciones de aspecto mayores.

En la Figura 115 se muestran las curvas de deformación para los materiales de alúmina Sumitomo con 5% vol. de carburo de silicio en función de la temperatura de sinterización en el SPS:

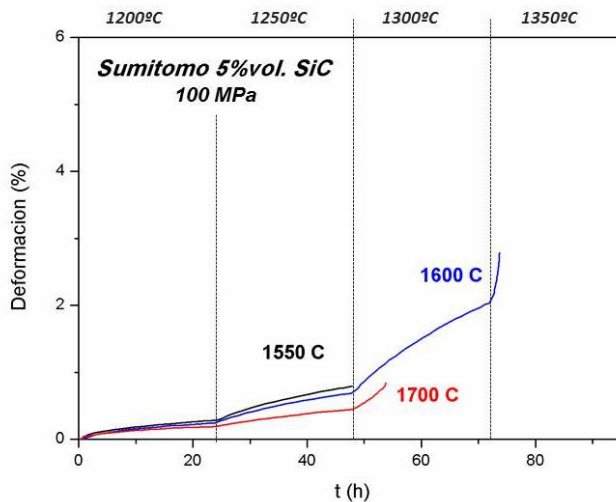


Figura 115. Curvas de deformación de los materiales de alúmina Sumitomo con un 5%vol. de SiC en función de la temperatura de sinterización en el SPS.

La muestra sinterizada a 1700°C presenta estado ternario aproximadamente a las 55h de ensayo, lo cual se atribuye principalmente a la ausencia de SiC intergranular y también a la formación de cierto contenido en fase vítrea durante la sinterización que acelera los procesos de difusión en borde de grano y la aparición del estado ternario. Sin embargo, es el material que presenta menor deformación, debido a que su microestructura está formada por granos de gran tamaño. La muestra sinterizada a 1600°C, presentó estado ternario a las 75 h de ensayo y una deformación ligeramente superior.

En Figura 116 se representa la evolución de las microestructuras de la muestra de Taimei con un 5%vol. de carburo de silicio en función de la temperatura de sinterización en el SPS.

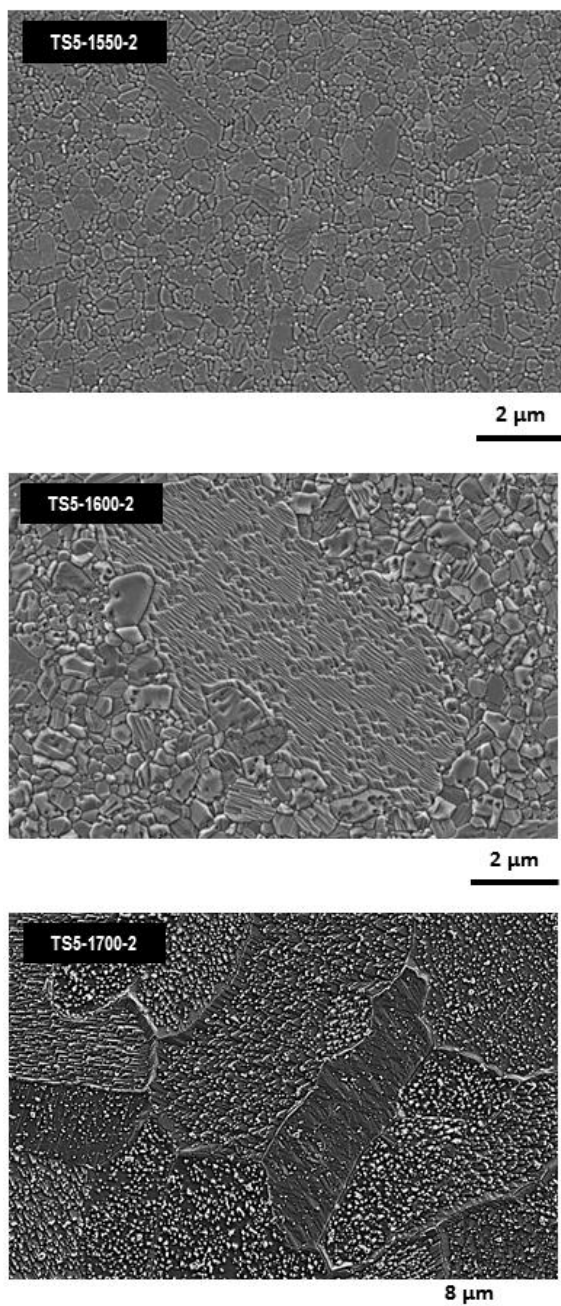
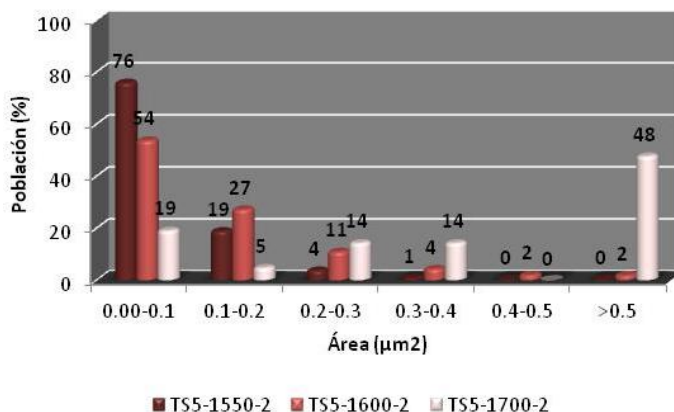


Figura 116. Microestructuras de la alúmina Taimai con un 5% vol. de SiC en función de la temperatura de sinterización en el SPS.

Para estos materiales se detecta un comportamiento similar al observado en la alúmina Sumitomo con 5%vol. de SiC. En el caso de la alúmina Taimei tanto el crecimiento de grano como la aparición de granos alargados son todavía más importantes que en el caso de la alúmina Sumitomo. Un vez más, el material sinterizado a 1700°C presenta una microestructura formada por granos de varias micras y donde el SiC se encuentra totalmente en posición intragranular.

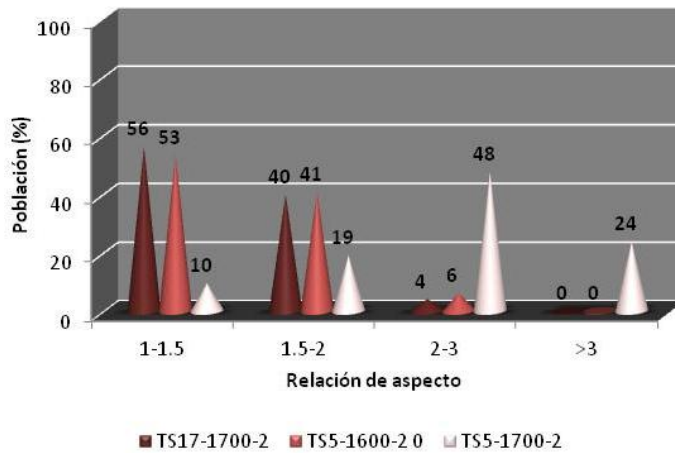
La distribución de tamaños de grano, medido como área de grano, para los materiales de alúmina Taimei con el 5%vol. de SiC en función de la temperatura de sinterización, se expone en la Figura 117.



**Figura 117.** Distribución de tamaños de grano (área de grano) de los materiales de alúmina Taimei con un 5%vol. de SiC en función de la temperatura de sinterización en el SPS.

En el gráfico se observa cómo el porcentaje de granos de mayor tamaño aumenta con la temperatura de sinterización. Cabe destacar que la muestra sinterizada a 1700°C más de la mitad de la población está formada por granos superiores a 5 μm<sup>2</sup>.

La distribución de la relación de aspecto de los granos se representa en la Figura 118.



9

Figura 118. Relación de aspecto de los granos de los materiales de alúmina Taimei con un 5% vol. de SiC en función de la temperatura de sinterización en el SPS.

Dicha distribución muestra como para el material sinterizado a mayor temperatura presenta una mayor población de granos con relaciones de aspecto más elevadas.

Las curvas de deformación a alta temperatura para estos materiales se exponen en la Figura 119:

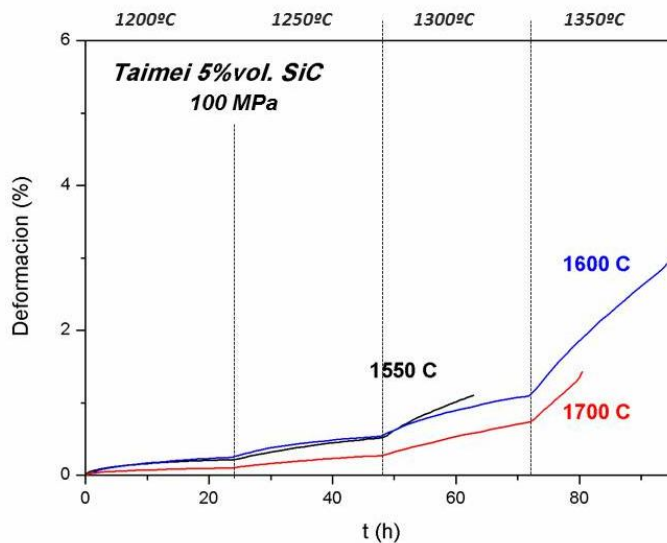


Figura 119. Curvas de deformación de los materiales de alúmina Taimei con un 5% vol. de SiC en función de la temperatura de sinterización en el SPS.

Nuevamente vemos como la presencia de SiC en posición intergranular resulta de gran importancia para evitar la ruptura por crecimiento subcrítico de grietas. Asimismo vuelve a obtenerse en las gráficas que las deformaciones más bajas se obtienen cuando el tamaño de grano es grande.

En la Figura 120, se muestran las micrografías de los materiales de alúmina Sumitomo con 17% vol. De carburo de Silicio:

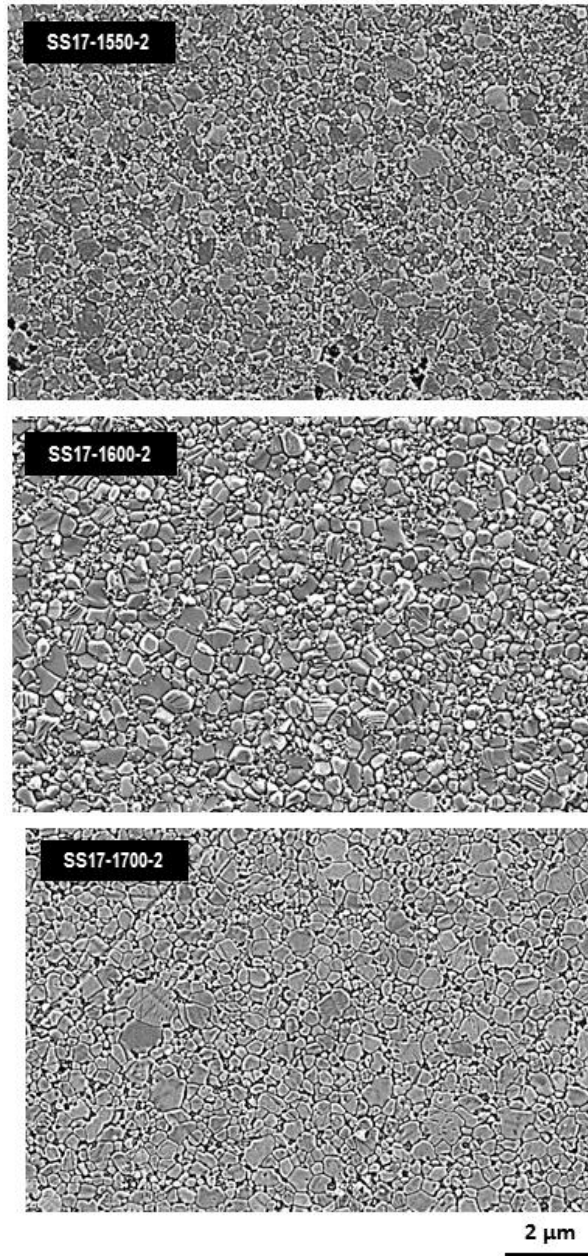
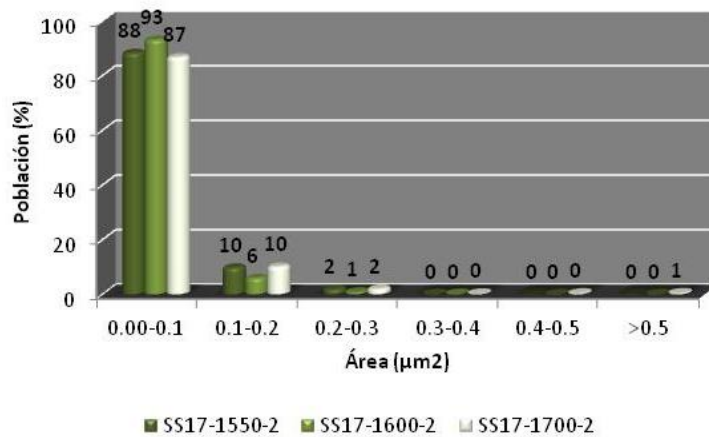


Figura 120. Microestructuras de la alúmina Sumitomo con un 17%vol. de SiC en función de la temperatura de sinterización en el SPS.



Puede observarse como el aspecto de las tres muestras apenas varía en función de la temperatura de sinterización.

Las distribuciones de tamaño de grano se muestran en la Figura 121.



**Figura 121.** Distribución de tamaños de grano (área de grano) de los materiales de alúmina Sumitomo con un 17%vol. de SiC en función de la temperatura de sinterización en el SPS.

Puede extraerse del gráfico anterior que la distribución de tamaños de grano para esta composición se mantienen constante con la temperatura de sinterización.

Las relaciones de aspecto de los granos para estos materiales se representan en la Figura 122.

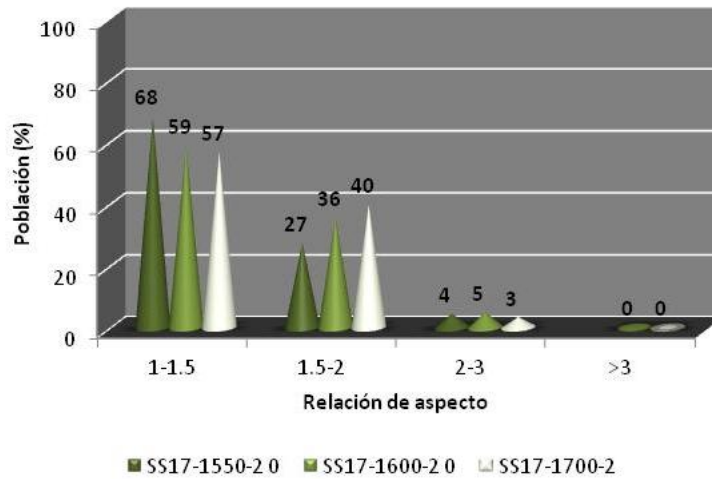
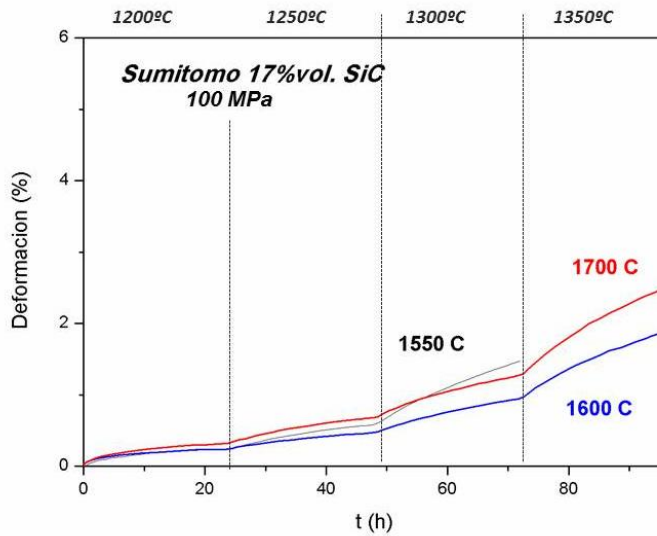


Figura 122. Relación de aspecto de los granos de los materiales de alúmina Sumitomo con un 17%vol. de SiC en función de la temperatura de sinterización en el SPS.

Dichas distribuciones Son prácticamente idénticas para las tres temperaturas. Por tanto, en este caso, la presencia de contenidos en SiC por encima del punto de percolación inhibe el crecimiento de grano. Sin embargo debe tenerse en cuenta igualmente que para temperaturas superiores al eutéctico del diagrama  $Al_2O_3-SiO_2$  puede producirse la formación de vidrio que, precisamente por tratarse de contenidos mayores de SiC, se encontrará en mayor proporción que el caso de las muestras con el 5% en volumen.

La Figura 123 muestra las curvas de deformación para la alúmina Sumitomo con 17%vol. de SiC en función de la temperatura de sinterización.



**Figura 123.** Curvas de deformación de los materiales de alúmina Sumitomo con un 17%vol. de SiC en función de la temperatura de sinterización en el SPS.

Nuevamente, se observa como la presencia de contenidos elevados de SiC evita la aparición del estado ternario (excepto en el caso de la muestra sinterizada a 1550°C que presentó fractura catastrófica atribuida a la presencia de porosidad). También puede observarse como la muestra sinterizada a 1700°C es la que presenta mayor deformación, lo que sin duda indica la presencia de cierta cantidad de vidrio.

En la Figura 124 se observa la variación de la microestructura de la alúmina Taimei con 17% vol. de SiC en función de la temperatura de sinterización.

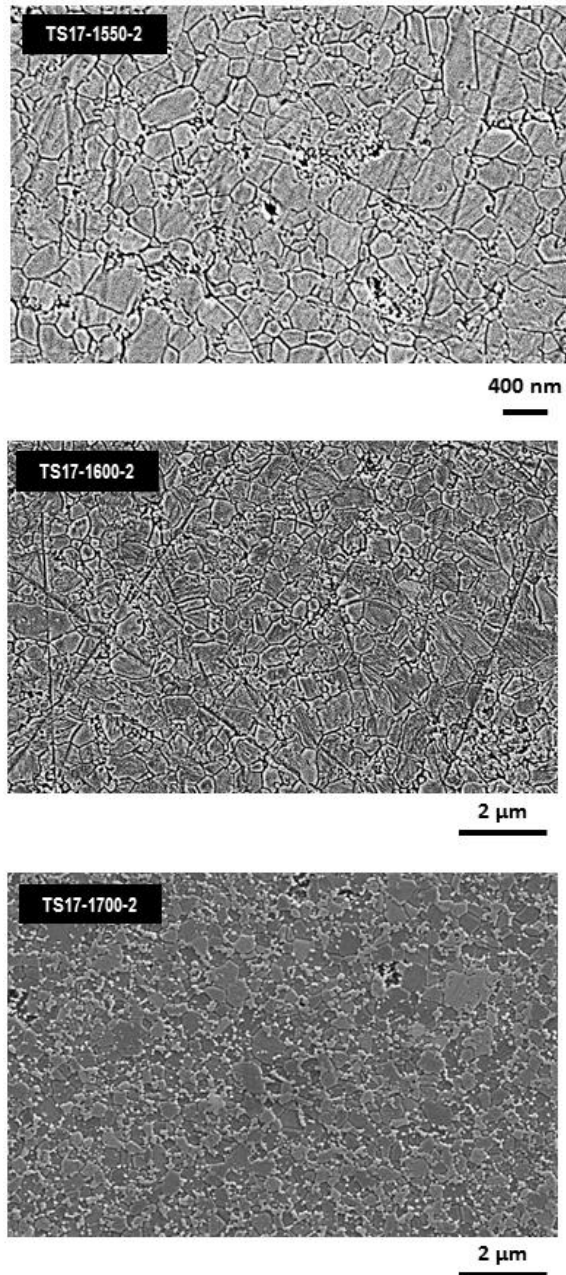


Figura 124. Microestructura de los materiales de alúmina Taimei con un 17%vol. de carburo de silicio en función de la temperatura de sinterización en el SPS

Vemos en este caso que el crecimiento de la alúmina también se encuentra muy inhibido por el SiC.

La Figura 125 muestra la distribución de tamaño de grano en función de la temperatura en el SPS para estos materiales.

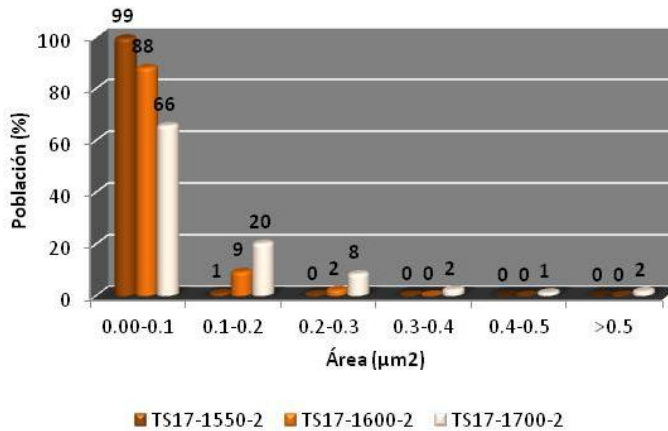


Figura 125. Distribución de tamaños de grano para los materiales de alúmina Taimei con un 17%vol. de carburo de silicio en función de la temperatura de sinterización en el SPS.

En este caso, sí se detecta una ligera diferencia en la distribución, observándose un ligero aumento del tamaño de grano a medida que aumenta la temperatura.

La distribución de los granos según su relación de aspecto se representa en la Figura 126.

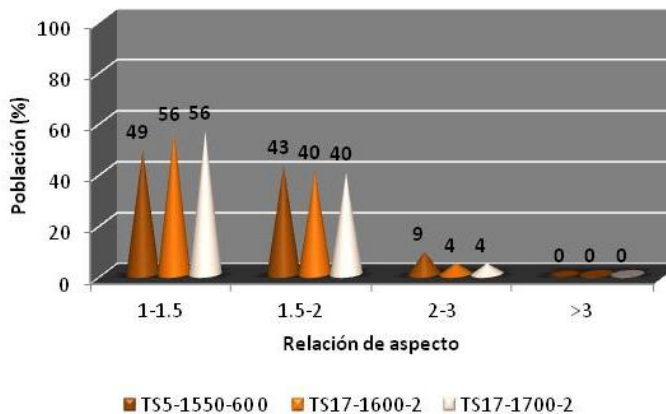


Figura 126. Distribución de la relación de aspecto de los granos para los materiales de alúmina Taimei con un 17%vol. de carburo de silicio en función de la temperatura de sinterización en el SPS.

sin embargo apenas muestra variación en función de la temperatura de sinterización debido a que su crecimiento se encuentra inhibido por la presencia de SiC intergranular.

En la Figura 127, se muestran las curvas de deformación a alta temperatura para la alúmina Taimei con 17% vol. de SiC en función de la temperatura de sinterización en el SPS:

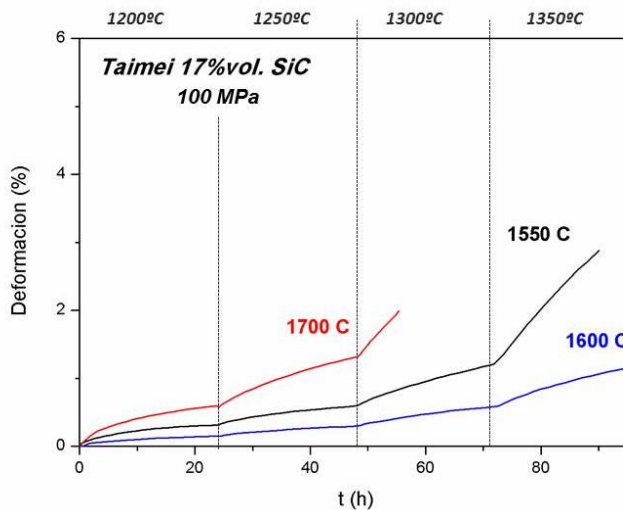


Figura 127. Curvas de deformación de los materiales de alúmina Taimei con un 17% vol. de SiC en función de la temperatura de sinterización en el SPS.

Nuevamente se observa cómo la muestra sinterizada a 1700°C es la que presenta antes el estado ternario, lo que se debe a la formación de vidrio. La muestra que presentó la deformación más baja fue la sinterizada a 1600°C debido a que se trata del material con mayor tamaño de grano y, además, carente de vidrio.

Del estudio de la influencia de la temperatura de sinterización en el SPS han podido extraerse las siguientes conclusiones:

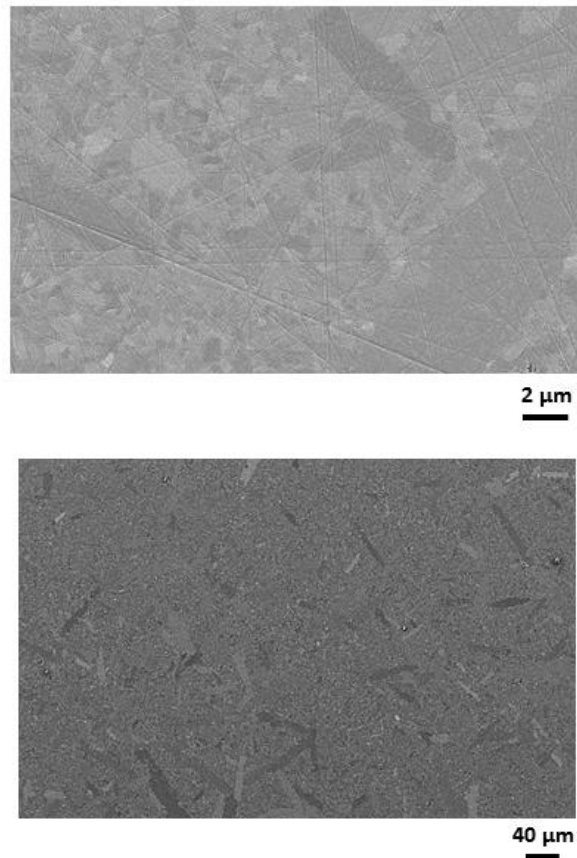
- La temperatura de sinterización tiene gran influencia en el crecimiento de grano del material principalmente para contenidos bajos de carburo de silicio. En este sentido cabe destacar que en el caso de emplear temperaturas por encima del eutéctico del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (1650°C) los granos de alúmina experimentan un gran crecimiento de grano de manera que se obtienen microestructuras formadas por pocos granos de gran tamaño con todo el carburo de silicio en posición intragranular. En el caso de los materiales con contenidos altos en SiC, no se observan variaciones notables en el tamaño de grano con la temperatura pero sí que a temperaturas por encima de 1650°C puede haberse formado cierta cantidad de fase vítrea, dado su baja resistencia a la deformación.

- Los mejores materiales en cuanto a resistencia a la deformación obtenidos a través del estudio de las diferentes temperaturas en el SPS se han obtenido para contenidos altos en SiC (17% vol) y temperaturas elevadas pero inferiores al eutéctico del sistema  $Al_2O_3-SiO_2$  (1650°C). sin embargo su resistencia a la deformación es ligeramente inferior a la obtenida para la alúmina Taimei con 5% vol. de SiC sinterizada a 1550°C y 60 min de estancia.

#### **5.2.3.3. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE FLUENCIA.**

Una vez estudiada la influencia de los diferentes parámetros de sinterización en SPS en la microestructura y deformación a alta temperatura de los materiales de alúmina SiC, se ha pretendido profundizar en los mecanismos concretos de deformación que operan en estos materiales. Para conseguir dicho objetivo, se ha realizado un estudio de los parámetros de fluencia del material para el cual se registraron las deformaciones más bajas sin llegar a presentar estado ternario y que, por lo tanto resulta el más prometedor, para futuras aplicaciones estructurales.

Dicho material resultó ser el composite formado por Taimei con un 5% vol. de SiC sinterizado durante 60min a 1550°C. La microestructura de este material, como ya habíamos visto en el apartado anterior, está caracterizada por granos submicrométricos o de poco más de una micra y unos pocos granos con elevada relación de aspecto superior a 3 y varias micras de longitud como puede observarse con mayor detalle en la Figura 128:



**Figura 128.** Vista general de la microestructura del composite TS5-1550-60 con granos presentando AGG.

El rango de condiciones para caracterizar los mecanismos de fluencia operantes fueron tres temperaturas (1250°C, 1300°C y 1350°C) y tres cargas diferentes (50MPa, 100MPa y 150 MPa). La duración de los ensayos fue de 100h. Este rango de condiciones de ensayo se ha establecido con el fin de poder calcular diferentes energías de activación y los exponentes de tensión y, de esta manera, poder determinar los mecanismos operantes.

Las deformaciones registradas para los diferentes materiales se exponen en la Figura 129.



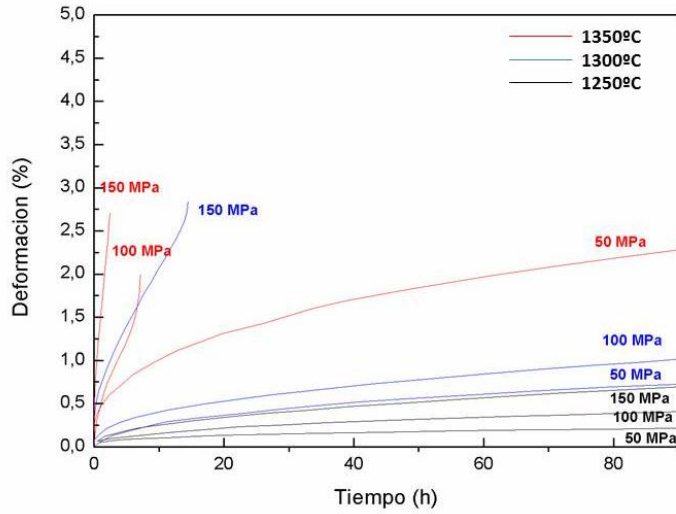


Figura 129. Curvas de deformación por fluencia del material TS5-1550-60.

Puede observarse como, para tres de las condiciones (1350°C 150MPa, 1350°C 100MPa, 1300°C 150MPa) de ensayo, el material se deforma muy rápidamente y aparece a las pocas horas el estado ternario (crecimiento subcrítico de grietas), dando lugar a la fractura del material.

Las velocidades de deformación en función de las condiciones de ensayo se muestran en la Figura 130.

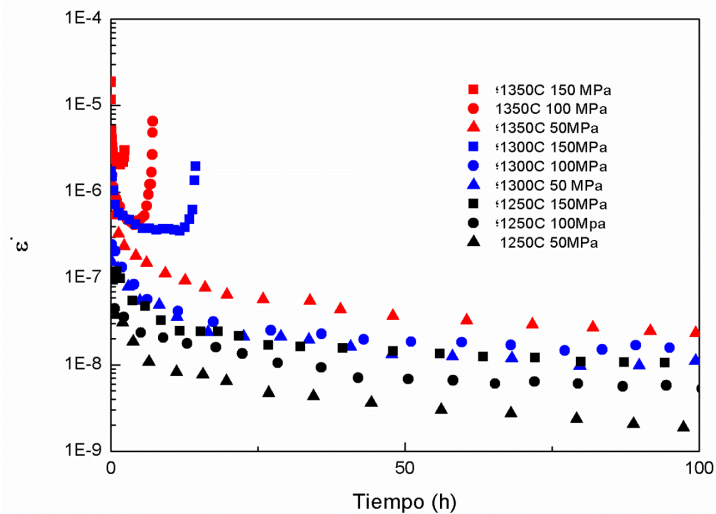
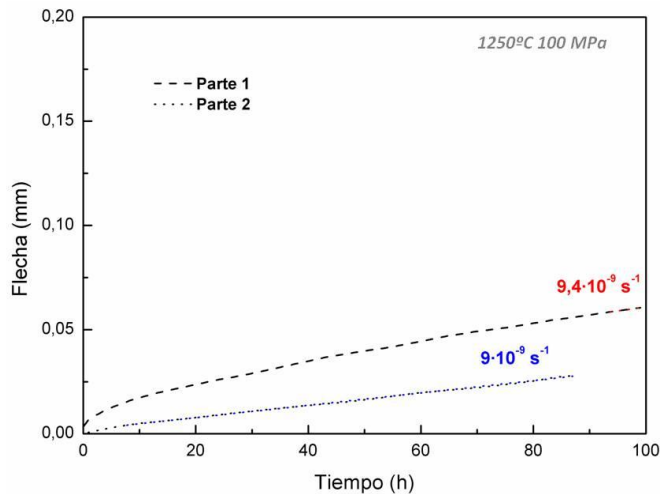


Figura 130. Velocidades de deformación por fluencia del material TS5-1550-60.

Tal y como puede observarse, el material no presenta estado estacionario lo cual coincide con lo observado por autores como Ohji et al., Thompson et al. y Descamps et al.

Descamps concluyó que estado transitorio de estos materiales debería producirse debido a que la presencia de las partículas de SiC u otros fenómenos microestructurales impedirían el reordenamiento de los granos y deslizamiento de bordes de grano. Sin embargo, y teniendo en cuenta la corta duración de los ensayos realizados por Descamps, el hecho de que no se alcance en este tipo de materiales el estado estacionario podría estar relacionado con cambios en la microestructura del material durante las primeras horas del ensayo (fenómenos de reordenamiento o de granos y nucleación de cavidades). Con el fin de averiguarlo hemos realizado un último ensayo de 180h a 100MPa y 1250°C en el cual a las 100h se descargaba y volvía a cargar la probeta. Si la microestructura es alterada durante las primeras horas del ensayo (por efecto de la presión y la temperatura) a las 100h ya debería haberse estabilizado y por tanto no solo presentaría ausencia de estado transitorio sino que, además, debería alcanzar de manera inmediata la velocidad de estado estacionario.

En la Figura 131, se muestran los gráficos de la flecha registrada y la velocidad de deformación con el tiempo de este ensayo.



**Figura 131.** Ensayo de deformación de 180h con descarga y carga a las 100h. Sobre las flechas se dibuja la pendiente (en azul y rojo respectivamente) y se indica el valor de velocidad de deformación.

La velocidad de deformación calculada a partir de la flecha de deformación tras 100h de ensayo resultó ser de  $9,4 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ . Los resultados obtenidos muestran como al cargar y volver a descargar la probeta tras 100h de ensayo el material no presenta estado transitorio y automáticamente vuelve al valor de velocidad de deformación prácticamente igual al anterior, que se mantiene constante las 80h restantes.

Consecuentemente, el hecho de no observar estado estacionario en las primeras puede atribuirse a cambios microestructurales en el material. Sin embargo, el valor de velocidad calculado a 100h puede considerarse que presenta muy poco error con el valor de estado estacionario, por lo que puede tomarse el valor de velocidad a las 100h de ensayo como una aproximación fiable del valor de estado estacionario.

Con el fin de determinar el mecanismo operante en estos materiales se calcularon los exponentes de tensión a partir de las velocidades de deformación a fin de ensayo para un mismo valor de carga (Figura 132).

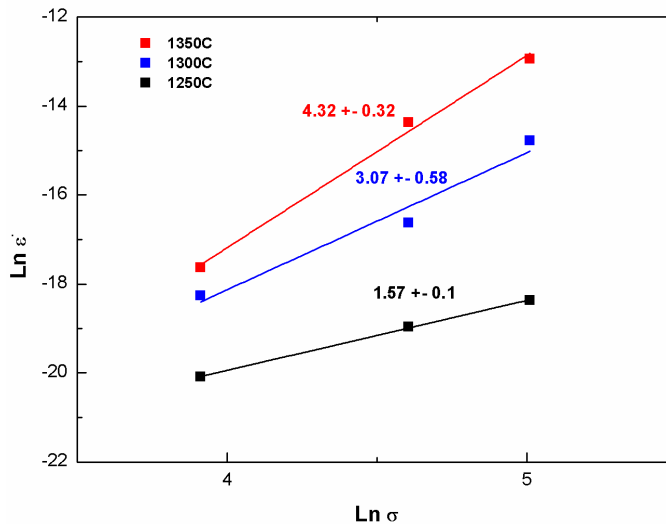


Figura 132. Exponentes de tensión calculados del material TS5-1550-60 para las diferentes temperaturas de ensayo.

Los valores de  $n$  encontrados en este trabajo fueron de 1.57, 3.07 y 4.32 para 1250, 1300 y 1350°C respectivamente se compararon con los encontrados en la literatura. En este sentido los valores encontrados a 1350°C se aproximan bastante al exponente de tensión encontrado por Descamps (3.68) y el exponente de tensión a 1250°C se encuentra bastante próximo con el encontrado por Ohji para 1200°C y 17% vol. de SiC. Sin embargo debe considerarse que los valores encontrados por Descamps se han obtenido a partir de ensayos de 5h y que las microestructuras obtenidas por Ohji y Descamps difieren bastante de la obtenida en este trabajo.

A partir de las velocidades de deformación a carga constante y temperatura variable se calcularon las energías de activación para el material TSS-1550-60, tal y como se representa en la Figura 133.

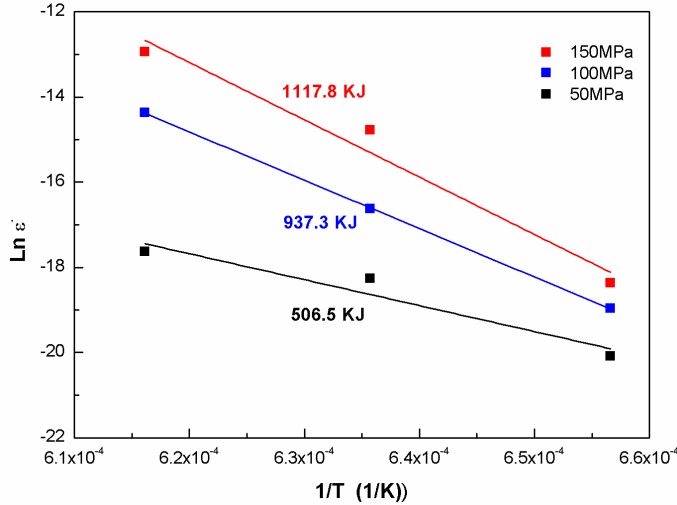


Figura 133. Energías de activación calculadas para el material TS5-1550-60.

Una vez más, resulta difícil establecer comparación de los valores obtenidos con los presentes en la literatura para la alúmina SiC debido a la disparidad de condiciones de ensayo y contenido en SiC de los diferentes trabajos publicados. No obstante, los valores obtenidos para 150 y 100MPa se encuentran bastante próximos a los obtenidos en los trabajos de Descamps y colaboradores (917kJ/mol a 75MPa). No se han encontrado artículos en la literatura que referencien energías de activación del orden de 500kJ/mol como los encontrados en este trabajo. No obstante, se han encontrado valores semejantes para materiales por SPS asociados a microestructuras de tamaño de grano submicrométrico y con el SiC en posición intergranular en algunas tesis doctorales de los últimos años [45, 46]. Sin embargo, los materiales en cuestión presentan valores de n superiores a los encontrados en este trabajo.

Si tenemos en cuenta que algunos de los valores de deformación, tanto de este trabajo como de otros en la literatura, han sido obtenidos a partir de muestras que entraron en estado ternario debemos considerar que el valor de velocidad de deformación calculado puede estar afectado por procesos de crecimiento subcrítico de grietas y por tanto presentará error. Por otra parte la falta de una correlación lógica entre los diferentes valores de n y Q podría sugerir que los materiales de alúmina-SiC se deforman por deslizamiento en borde de grano, con lo cual el exponente de tensión se encontraría entre valores de 1 y 2. En este caso, la deformación del material sería fácilmente predecible a través de la ecuación de Norton. Sin embargo cuando el material comienza a presentar crecimiento subcrítico de grietas su comportamiento ya no es previsible. La frontera entre estos dos comportamientos delimitaría dos zonas bien diferenciadas, que definen cuando el material es seguro y cuando no lo es. Siguiendo esta hipótesis a partir de variación de la velocidad de deformación con la carga puede construirse el gráfico que muestra la Figura 134.

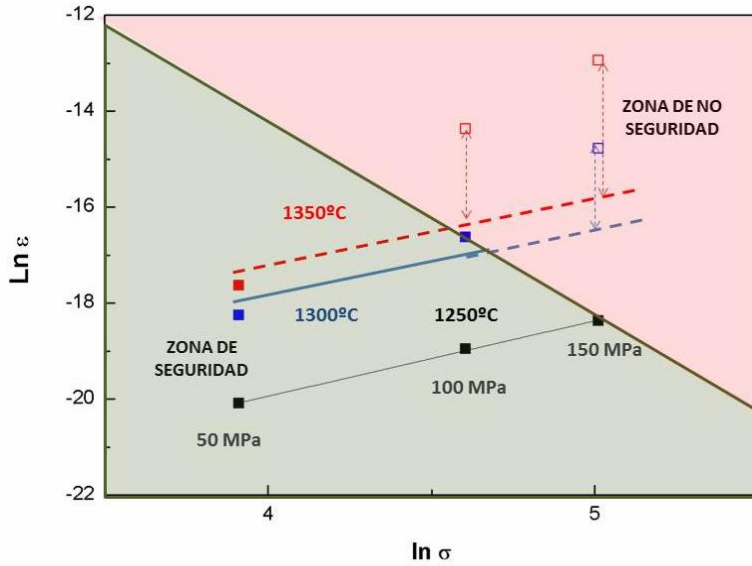


Figura 134. Delimitación de la zona de seguridad para los materiales de TS5-1550-60.

En dicho gráfico puede observarse como sería la predicción de las velocidades de deformación dentro de la zona de seguridad y el error que presentan frente a esta predicción las muestras que presentan estado ternario.

Del estudio de los materiales del sistema alúmina-carburo de Silicio por SPS pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- Se han preparado materiales de alúmina-carburo de silicio con diferentes microestructuras y se ha estudiado su comportamiento mecánico (deformación) a alta temperatura. Se ha podido comprobar que mediante el control de los parámetros tiempo de estancia y temperatura de sinterización en el SPS es posible obtener microestructuras claramente diferentes en cuanto a tamaño de grano, relación de aspecto de los mismos y posicionamiento del SiC.
- Con respecto al comportamiento en fluencia se ha comprobado que, puesto que el mecanismo de deformación operante en el rango de trabajo estudiado es el deslizamiento de bordes de grano, existen principalmente dos factores que ejercen un efecto positivo en la resistencia a la deformación del material. El primero de ellos es la presencia de granos de gran tamaño. El segundo es la presencia de SiC en posición intergranular ya que actúa bloqueando el movimiento de bordes de grano.
- Se puede concluir que la mejor microestructura consistiría en una pequeña cantidad (del orden del 5% del total) de granos de alúmina de tamaño superior a 5  $\mu\text{m}$  y de relación de aspecto superior a 3 englobados en una matriz de tamaño de grano submicrométrica y en la que parte del SiC se encuentra en posición intergranular. Dicha microestructura ha sido obtenida con la alúmina Taimei y un 5% vol. de SiC mediante sinterización SPS a 1550°C y 60min de estancia. Para este material se ha realizado un estudio

completo de fluencia llegando a la conclusión que el mecanismo operante es el deslizamiento en borde de grano. Asimismo, se ha propuesto un rango de condiciones para los cuales el material puede ser empleado de forma segura. Este material resulta muy prometedor ya que combina velocidades de deformación muy bajas sin aparición de estado ternario en un gran margen de condiciones. El resultado de tan buen comportamiento mecánico a alta temperatura ha sido posible gracias a la optimización del contenido adecuado de segunda fase y del tipo de alúmina, así como gracias al diseño de la microestructura más adecuada. Se ha podido comprobar en este trabajo que, mediante la optimización de la temperatura y del tiempo de estancia en el SPS, es posible diseñar y obtener dicha microestructura.

### 5.3. SISTEMA ALÚMINA-FIBRAS DE ALÚMINA ( $Al_2O_3-A_F$ ).

Hasta ahora, la gran mayoría de los materiales cerámicos empleados para aplicaciones estructurales se han basado en cerámicas no oxídicas[24, 34-36, 47-49]. Asimismo, existen trabajos que reportan la eficacia de materiales de elevada relación de aspecto (whiskers o fibras) como refuerzo[24, 34-36, 38, 47-51]. A raíz de la aparición de dichos estudios se ha generalizado el uso de whiskers como refuerzo de materiales cerámicos. En la mayoría de casos se emplean whiskers de carburo de silicio debido a la mejora que experimenta la resistencia mecánica, tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura [34]. Sin embargo, este tipo de materiales presentan problemas de inestabilidad química en función de la atmósfera de trabajo, dado que la resistencia mecánica de dichos materiales disminuye drásticamente a lo largo del tiempo en condiciones oxidantes, haciendo que el material pierda estabilidad y por tanto no sea adecuado como elemento estructural. Un claro ejemplo de ello es la variación que experimenta en su resistencia a la fluencia un material de alúmina carburo de silicio tratado en horno de aire a 1000°C durante 5h frente al mismo material sin tratar (Figura 135):

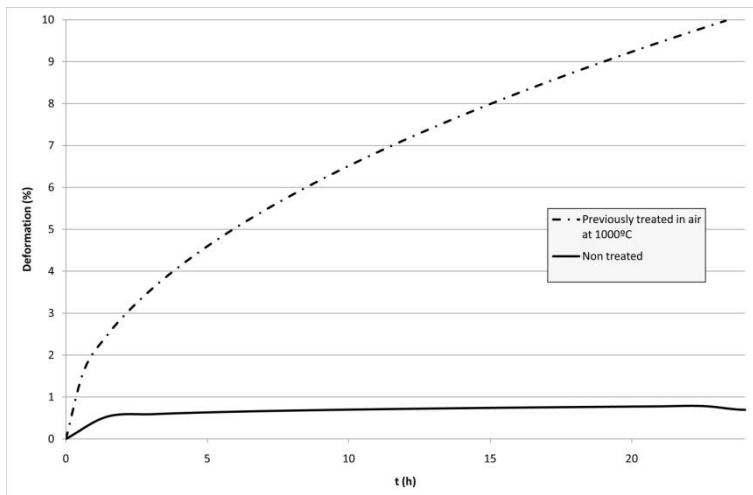


Figura 135. Deformación a 1200°C y 100MPa de un material de carburo de silicio previamente tratado en aire a 1000°C durante 5h frente a la deformación presentada por el mismo material sin tratar.

Puede observarse en la figura anterior cómo el material previamente oxidado presenta una deformación aproximadamente 10 veces mayor que el material sin oxidar. Por tanto, las cerámicas no oxídicas están limitadas al uso en atmósferas inertes o poco oxidantes.

Resulta bastante evidente que si queremos un material cerámico estable en atmósferas oxidantes debemos partir de cerámicas oxídicas que no puedan degradarse dando lugar a fases vítreas que aumenten los procesos de difusión causantes de la deformación. Sin embargo, la resistencia a la fluencia en las cerámicas oxídicas suele ser bastante inferior, por lo que para obtener un material estructural el control de la microestructura adquiere un carácter primordial.

En el apartado anterior hemos visto cómo el tipo de microestructura tiene una influencia clave en el comportamiento en fluencia. Una de las principales conclusiones de tal estudio ha sido que la presencia de un cierto número de granos con elevada relación de aspecto (crecimiento anormal) influye positivamente en la resistencia a la deformación a elevada temperatura. En este trabajo, partiendo de esta conclusión, se pretende utilizar microfibras de alúmina con el fin de introducir en la microestructura granos de elevada relación de aspecto que consigan mejorar la resistencia a la deformación a alta temperatura de la matriz.

En este sentido, el uso de fibras o whiskers de alúmina como refuerzo de otros materiales cerámicos se ha dado con anterioridad en otros estudios, principalmente como refuerzo de cara a mejorar las propiedades mecánicas a temperatura ambiente de cerámicas, metales o polímeros.

Existen numerosas referencias al uso de whiskers de alúmina como refuerzo de matrices metálicas [52, 53] y poliméricas [54]. Hay sin embargo muy pocas referencias al empleo de los mismos como refuerzo de materiales cerámicos. Así en la patente EP0282879 se reivindica un material donde la matriz es una vitrocerámica de aluminosilicato de litio y que se caracteriza por encontrarse las fibras con una orientación unidireccional dentro de una estructura multicapa. La patente europea EP0194811 protege un material que contiene whiskers cerámicos conjuntamente con partículas de refuerzo en una matriz cerámica, en el cual se emplean aditivos de sinterización no indicándose el grado de densidad del material obtenido. Finalmente en la patente WO2009/102815 los inventores reivindican un material compuesto poroso de alúmina con fibras de alúmina. También existen algunos artículos, como los de Nevarez-Rascon y colaboradores [50, 55] donde se indica el uso de fibras de alúmina como refuerzo de composites cerámicos pero donde en ningún caso se obtienen densidades superiores al 98%.

Sin embargo, no se ha constatado en la literatura el uso de whiskers de alúmina como refuerzo de materiales cerámicos densos para ser empleados con funcionalidad estructural a alta temperatura, donde los whiskers se encuentren homogéneamente dispersos y con una relación de aspecto promedio superior a 8. En este trabajo se pretende preparar composites de matriz de alúmina y microfibras de alúmina, de manera que permita la obtención de microestructuras donde algunos granos presenten una relación de aspecto elevada.

La principal contrapartida que presentan dichos materiales es su dificultad para densificar completamente. En este sentido, la sinterización por Spark Plasma puede suponer una ventaja ya que existen numerosos trabajos que reportan que se favorece la densificación de los materiales debido a la aplicación simultánea de presión y temperatura, así como otros efectos derivados del calentamiento mediante corriente pulsada [56, 57].

Se pretende, por tanto, emplear este tipo de sinterización para poder densificar completamente este tipo de materiales y determinar su adecuación como materiales estructurales a alta temperatura. Se estudiará la influencia que tienen en el comportamiento mecánico a alta temperatura factores como el contenido en fibras o el grado de pureza de las mismas. Por último se comparará el comportamiento de los



materiales de  $Al_2O_3-A_F$  con el de los materiales de alúmina-SiC obtenidos anteriormente.

### 5.3.1. PREPARACIÓN DE POLVO COMPUESTO DE $Al_2O_3-A_F$ .

Para la preparación de los materiales se han empleado alúmina Taimei TM-DAR como matriz y dos tipos de fibras de la casa Neoker S.L Galicia (España). Las características generales de ambos tipos de fibras, preparadas por deposición vapor-líquido-sólido [53], se presentan en la Tabla 25.

**Tabla 25. Propiedades generales de las fibras de alúmina Neoker suministradas por el fabricante.**

<b>Tipo de cristal</b>	alpha (zafiro) (monocristal)
<b>Diámetro, <math>\mu m</math></b>	0,1-5
<b>Longitud, <math>\mu m</math></b>	5-500
<b>Densidad, g/cm<sup>3</sup></b>	4 <sup>6</sup>
<b>Impurezas</b>	Ni, Fi y Fe en diferentes estados de oxidación

Ambos tipos diferían en el tratamiento de purificación aplicado a las fibras a la salida del reactor. El primero de los tratamientos consistía en un lavado con una mezcla de ácidos y el segundo en un tratamiento térmico en alto vacío. La relación de impurezas de ambos tipos de fibras ha sido analizada mediante ICP y fluorescencia de rayos X. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 26.

**Tabla 26. Impurezas presentes en las fibras en función del tratamiento de purificación.**

<b>Elemento</b>	<b>%wt Lote 1. Lavado ácido</b>	<b>%wt Lote 2. Tratamiento térmico</b>
SiO <sub>2</sub>	0.32 ± 0.1	<0.1 <sup>7</sup>
Fe	0.05 ± 0.01	0.01±0.009
Ni	0.20 ± 0.1	0.01 ± 0.001

Los principales tipos de impurezas de las fibras son sílice y níquel, que en conjunto llegan a suponer el 0.5% en peso del material. Según muestra la tabla, los contenidos en impurezas de las fibras que recibieron el tratamiento térmico eran considerablemente más bajos que el caso de las fibras purificadas mediante lavado ácido.

En lo referente a su procesamiento, debido a que las propiedades de las fibras dependen en gran parte de su relación de aspecto resulta de gran importancia que ésta se mantenga lo más elevada posible. Un procesamiento que incluya etapas de molienda reduciría drásticamente la longitud inicial de las fibras. Por este motivo, en

<sup>6</sup> Difiere ligeramente con el valor de picnometría medido en el laboratorio que resulto ser de 3,8942gcm<sup>-3</sup>

<sup>7</sup> Límite de detección del equipo

esta Tesis Doctoral se ha empleado para el procesamiento de este tipo de materiales un método mediante la mezcla coloidal en un disolvente en ebullición. Este tipo de ruta de preparación, permite la desaglomeración de las fibras sin apenas variar su relación de aspecto.

Dicho método consta de las siguientes etapas:

- Mediante agitación-calefacción se lleva el disolvente a ebullición.
- Una vez alcanzada la ebullición se añaden las fibras de alúmina continuando con la agitación. Seguidamente se añade el polvo de alúmina.
- Se mantiene la agitación calefacción hasta sequedad.
- La muestra se seca totalmente en estufa a 120°C y se tamiza por 63 micras.

Para comprobar la homogeneidad en la dispersión de las fases el polvo obtenido se prensó y se observó el cuerpo en verde<sup>8</sup> al microscopio óptico (Olympus B2).

Las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 136.

---

<sup>8</sup> Cuerpo en verde preparado a partir de 16g de material en polvo prensados uniaxialmente (5 toneladas) en un molde de 40mm de diámetro interior.



Figura 136. Imágenes de microscopía óptica de la distribución de las fibras de alúmina en el cuerpo en verde.

Las fibras no presentan aglomeración y se encuentran homogéneamente distribuidas con una orientación aleatoria en el composite. La relación de aspecto promedio de las fibras medida fue de hasta 15.

### **5.3.2. SINTERIZACIÓN POR SPS.**

Los materiales se sinterizaron por SPS en vacío, a una velocidad de  $50^{\circ}\text{C min}^{-1}$  con una presión de 80MPa aplicada desde  $600^{\circ}\text{C}$ . Las variables sinterización se estudiaron de manera breve únicamente con el fin de asegurar la completa densificación de los materiales:

- Influencia del contenido en fibras de alúmina.
- Influencia del grado de pureza de las fibras

**5.3.2.1. INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN FIBRAS.**

La Tabla 27 muestra los diferentes tipos de materiales de alúmina-A<sub>F</sub> preparados, así como las condiciones de sinterización empleadas para el estudio de la influencia del contenido en fibras.

**Tabla 27. Materiales de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A<sub>F</sub> preparados para el estudio de la influencia del contenido en fibras.**

Material	Composición	Lote fibras	Temperatura de sinterización (°C)	Tiempo de estancia (min)	Densidad <sup>9</sup> (%)
TAF1 95-5 1425	Alúmina Taimei reforzada con un 5% de fibras de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1425	2	>98
TAF1 95-5	Alúmina Taimei reforzada con un 5% de fibras de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1700	2	100
TAF1 80-20	Alúmina Taimei reforzada con un 20% de fibras de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1700	2	100

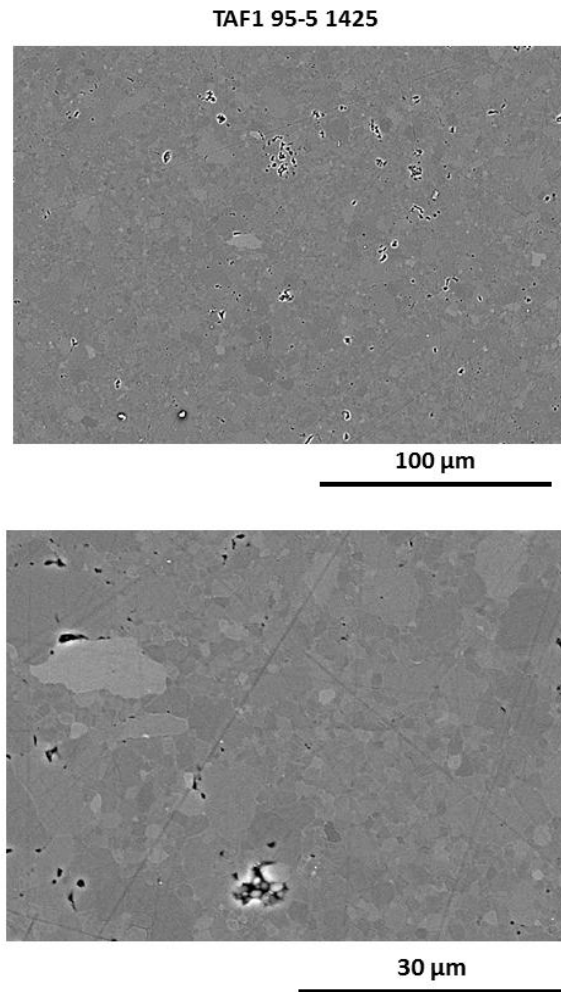
Se emplearon para la preparación de estos materiales las fibras de Neoker tratadas mediante lavado ácido y que por tanto de una pureza de aproximadamente 99%, siendo SiO<sub>2</sub> y Ni las impurezas mayoritarias. Se escogieron como contenidos en fibras 5% y 20% en volumen respectivamente.

La microestructura de los materiales sinterizados fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido. Para ello los materiales fueron pulidos con pasta de diamante <3µm y atacados térmicamente en el SPS en vacío a una temperatura igual al 75% de su temperatura de sinterización durante cinco minutos. Los tamaños de grano fueron medidos mediante el método del intercepto lineal [58] y la porosidad y el porcentaje de impurezas de los materiales se calcularon mediante análisis digital de la imagen (selección por píxeles y cuantificación de áreas de trazado) empleando imágenes de 500 aumentos y los software Adobe Photoshop y Adobe illustrator.

Las microestructura de la composición con el 5% en peso de fibras sinterizada a una temperatura de 1425°C y un tiempo de estancia de 2min, este material sinterizado se muestra en la Figura 137.

---

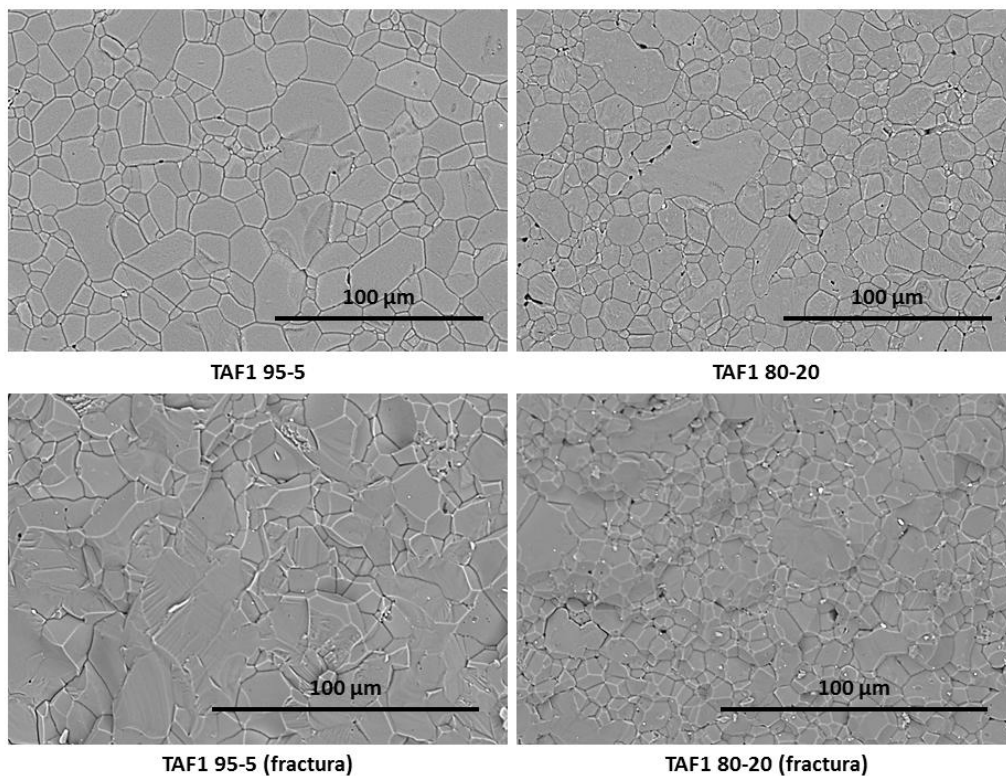
<sup>9</sup> Calculada mediante norma ASTM C 373-88 (método de Arquímedes)



**Figura 137. Imágenes de microscopía SEM de la microestructura del material TAF1 95-5 1425.**

Se ha podido comprobar a partir de las imágenes de microscopía electrónica de barrido que a dichas condiciones los materiales de alúmina con un 5% vol. de fibras presentan un elevado grado de porosidad. Dicha porosidad concuerda con la densidad de Arquímedes medida para este material y mostrada anteriormente en la Tabla 27.

En la Figura 138, se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido de los composites sinterizados a 1700°C (superficie pulida y superficie de fractura):



**Figura 138.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los materiales de alúmina-A<sub>F</sub> en función del contenido en fibras.

En las imágenes se observa que los materiales sinterizados a 1700°C presentan una porosidad menor que los materiales sinterizados a 1425°C. Sin embargo, las muestras con un 20% de fibras resultan ligeramente más porosas. También puede apreciarse cierta cantidad de impurezas, observadas como una fase blanca brillante y que se encuentra en mayor proporción en las muestras del 20% vol. de fibras.

El análisis de las micrografías obtenidas para los materiales de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A<sub>F</sub> Se muestra en la Tabla 28.

**Tabla 28.** Tamaño de grano y porosidad de los materiales en función del contenido en fibras.

Material	Tamaño de grano (μm)	Porosidad (%)	Impurezas (%)
TAF1 95-5 1425	4.30 ± 0.5	0.5 ± 0.1	-
TAF1 95-5	19.2 ± 2.8	<0.1	0.02
TAF1 80-20	15.1 ± 1.3	0.2 ± 0.1	0.05

De dicho análisis puede concluirse que un mayor contenido en fibras da lugar a tamaños de grano más pequeños y a un mayor contenido en impurezas (que son mayoritariamente níquel y SiO<sub>2</sub>). Dichas impurezas, se encuentran en proporciones



relativamente bajas aunque se detecta una mayor concentración de ellas en las composiciones con un 20% vol. de fibras. El tamaño de grano de la alúmina en ambas composiciones es micrométrico y no se aprecia la presencia de fibras largas a través de MEB. Por este motivo, y para garantizar que las fibras preservaban su relación de aspecto inicial se realizaron observaciones mediante microscopía óptica de los composites sinterizados. Dichas imágenes pueden observarse en la Figura 139.

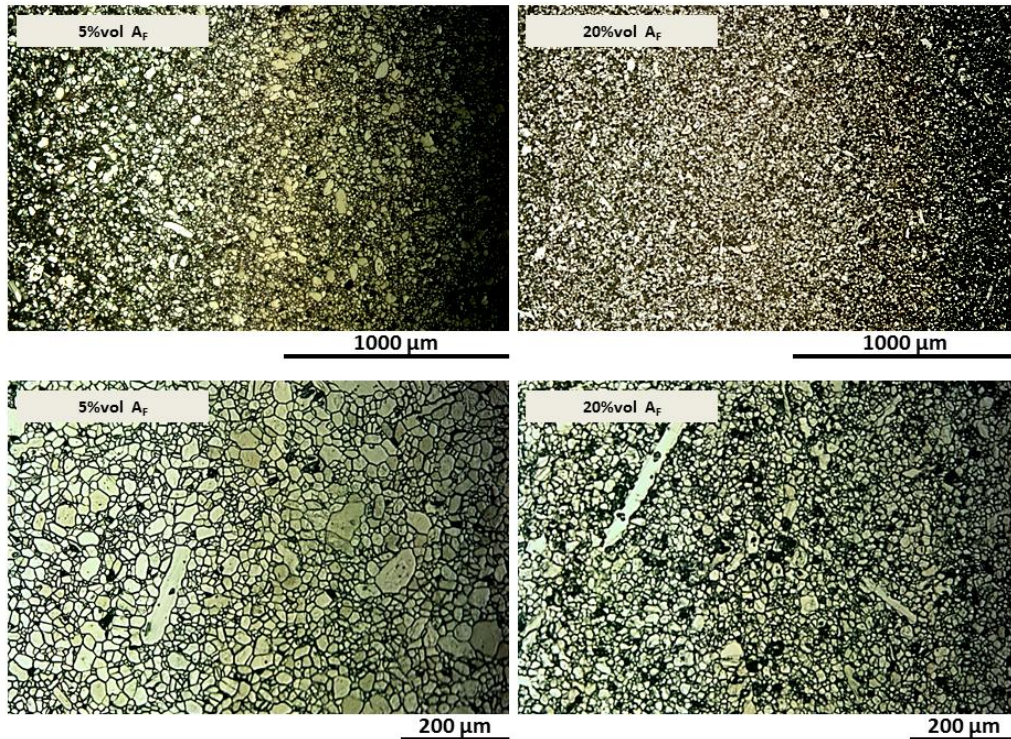
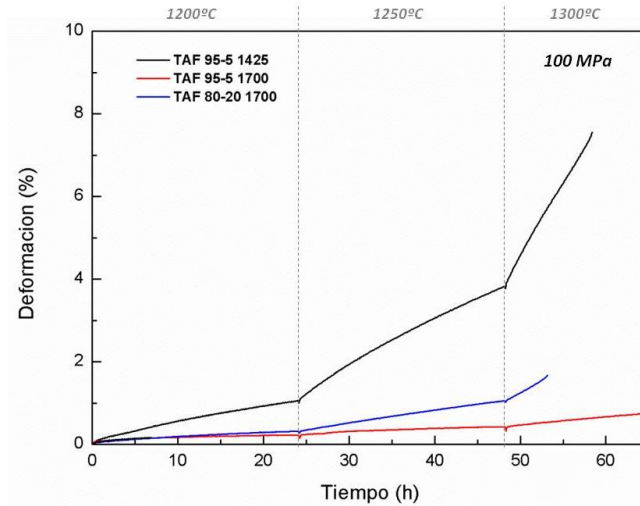


Figura 139. Imágenes de microscopía óptica de los materiales de alúmina-Af en función del contenido en fibras.

Puede apreciarse en las imágenes la presencia de fibras con elevada relación de aspecto. algunas de estas fibras presentan una longitud superior a  $100\mu\text{m}$  y una relación de aspecto de hasta 10 y su morfología se asemeja a la de granos de alúmina con crecimiento anormal de grano. Puede observarse como, en el caso de los materiales con un 20%vol de fibras, sinterizados a  $1700^{\circ}\text{C}$ , el tamaño de grano es ligeramente inferior que para los materiales con un 5% en vol. de fibras densificados a la misma temperatura y el material presenta un 0.3% de porosidad que no es capaz de eliminarse.

Para la caracterización de la deformación a alta temperatura de estos materiales se realizaron ensayos a  $100\text{MPa}$ , en los cuales, sobre la misma probeta se realizaban saltos de temperatura (de  $1200$  a  $1300^{\circ}\text{C}$  manteniendo constantes la carga) de manera idéntica al caso del sistema alúmina-SiC. Cabe destacar que las probetas se sometieron a un tratamiento térmico a  $1000^{\circ}\text{C}$  en aire durante 5h con el fin de relajar

las tensiones producidas por la sinterización SPS. Las curvas obtenidas se muestran en la Figura 140:

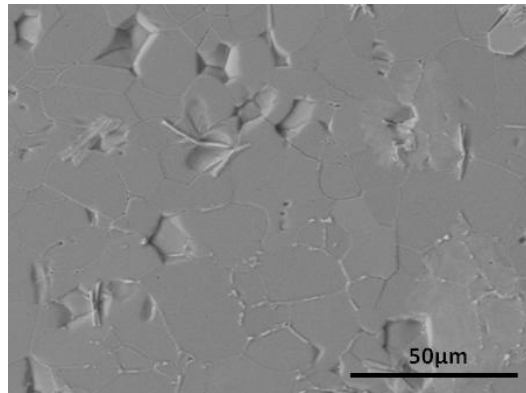


**Figura 140.** Curvas de deformación del ensayo de saltos de temperaturas a 100MPa para los materiales de alúmina fibras en función del contenido en fibras.

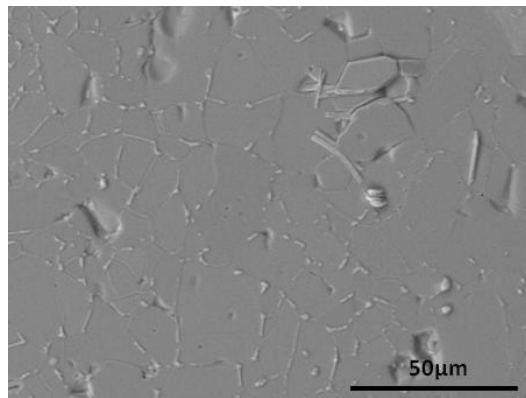
A partir de los ensayos de deformación pueden observarse principalmente dos efectos:

- En primer lugar, que el material sinterizado a menor temperatura es el que muestra la deformación más elevada. Este hecho se justifica por su tamaño de grano menor y su elevado grado de porosidad que, puesto que el mecanismo de deformación en la alúmina tienen lugar a través del borde de grano, el material se deforme a mayor velocidad.
- En segundo lugar, el aumento del contenido en fibras disminuye resistencia a la deformación y acelera la presencia del estado de fluencia, provocando la ruptura catastrófica del material. Este hecho se debe a que las impurezas de las fibras forman una fase vítrea que moja el borde de grano tal y como se pudo observar a través de microscopía electrónica de barrido de los materiales ensayados, tal y como muestra la Figura 141.





**TAF1 95-5 ENSAYADA**



**TAF1 80-20 ENSAYADA**

**Figura 141. Imágenes de SEM de la microestructura de los materiales ensayados. Detalle de la presencia de la fase vítrea en borde de grano.**

Debido a que, cuando las fases vítreas cumplen la condición de mojabilidad, la velocidad de deformación en el material es proporcional al volumen de fase vítrea, a mayor contenido en fibras mayor contenida en impurezas y por tanto más deforma el material [59]. Además de esta causa otros factores como el menor tamaño de grano y un grado de porosidad mayor pueden haber influido en el hecho de que la resistencia a la deformación del material disminuya.

#### **5.3.2.2. INFLUENCIA DEL GRADO DE PUREZA DE LAS FIBRAS.**

El segundo de los factores estudiados para los materiales de alúmina-fibras es el grado de pureza de las fibras. Como ya se ha podido observar en el apartado anterior, las impurezas de las fibras forman una fase vítrea que moja el borde de grano aumentando la deformación.

Con el fin de estudiar el efecto que tendría en la resistencia del material una reducción del grado de impurezas de las fibras se han preparado composiciones empleando las fibras purificadas mediante tratamiento térmico (prácticamente sin impurezas).

La Tabla 29 muestra la relación de los materiales preparados y sus condiciones de sinterización.

**Tabla 29. Materiales de alúmina-A<sub>F</sub> preparados para el estudio de la influencia de la pureza de las fibras.**

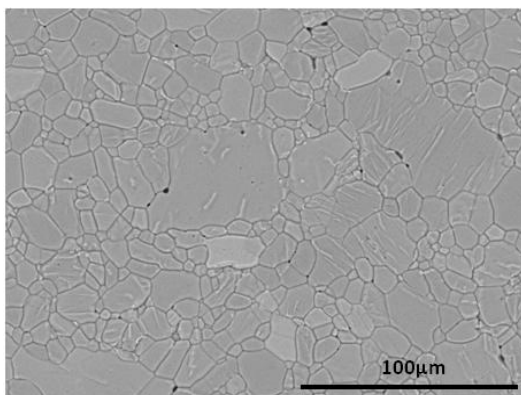
Material	Composición	Lote fibras	Temperatura de sinterización (°C)	Tiempo de estancia (min)	Densidad <sup>10</sup> (%)
TAF1 80-20	Alúmina Taimei reforzada con un 20% de fibras de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1700	2	100
TAF2 80-20 2	Alúmina Taimei reforzada con un 20% de fibras de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	1700	2	100
TAF2 80-20 5	Alúmina Taimei reforzada con un 20% de fibras de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	1700	5	100
TAF2 80-20 15	Alúmina Taimei reforzada con un 20% de fibras de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	1700	15	100

Tal y como puede observarse en la tabla se ha incluido la composición TAF1 80-20 con el fin de comparar los resultados con los obtenidos para el lote de fibras anterior.

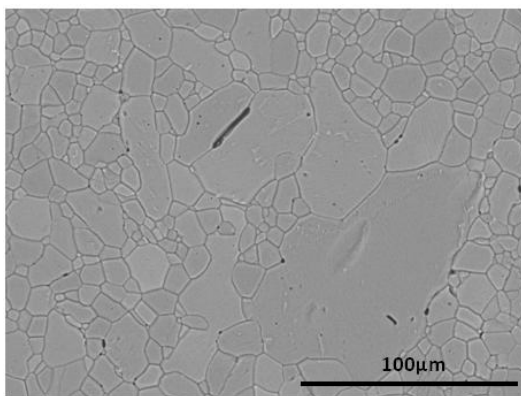
La microestructura de los materiales preparados con las fibras purificadas mediante tratamiento térmico se expone en la Figura 142.

---

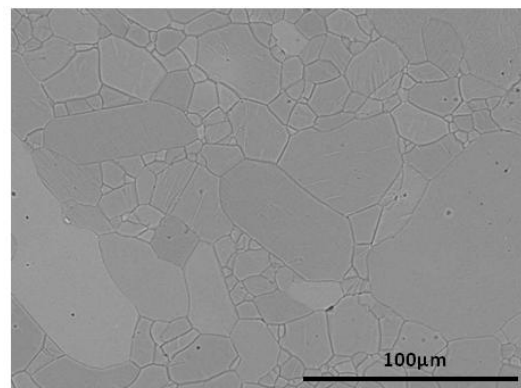
<sup>10</sup> Calculada mediante norma ASTM C 373-88 (método de Arquímedes)



TAF2 80-20 2



TAF2 80-20 5



TAF2 80-20 15

Figura 142. Microestructuras SEM de los materiales con un 20%vol. de  $A_F$  purificadas mediante tratamiento térmico en función del tiempo de estancia a 1700°C en el SPS.

De la misma manera que en el apartado anterior, con el fin de caracterizar la estructura global del material se realizaron observaciones mediante microscopía óptica. Las micrografías obtenidas se muestran en la 143.

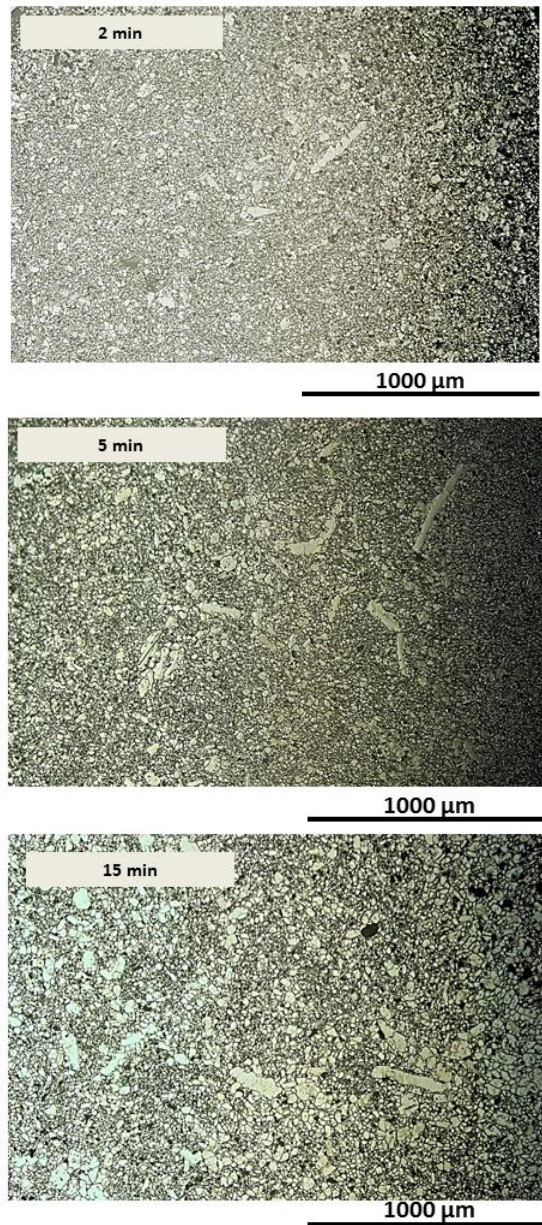


Figura 143. Imágenes de microscopía óptica de los materiales con un 20%vol. de  $A_F$  en función del tiempo de estancia a 1700°C en el SPS.



Asimismo, se ha comparado la microestructura de la muestra sinterizada a 1700°C y 2 min. de estancia con las fibras tratadas térmicamente con la del material sinterizado en las mismas condiciones y preparado con las fibras menos puras. Las Figuras 144 y 145 muestran las microestructuras observadas por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido respectivamente.

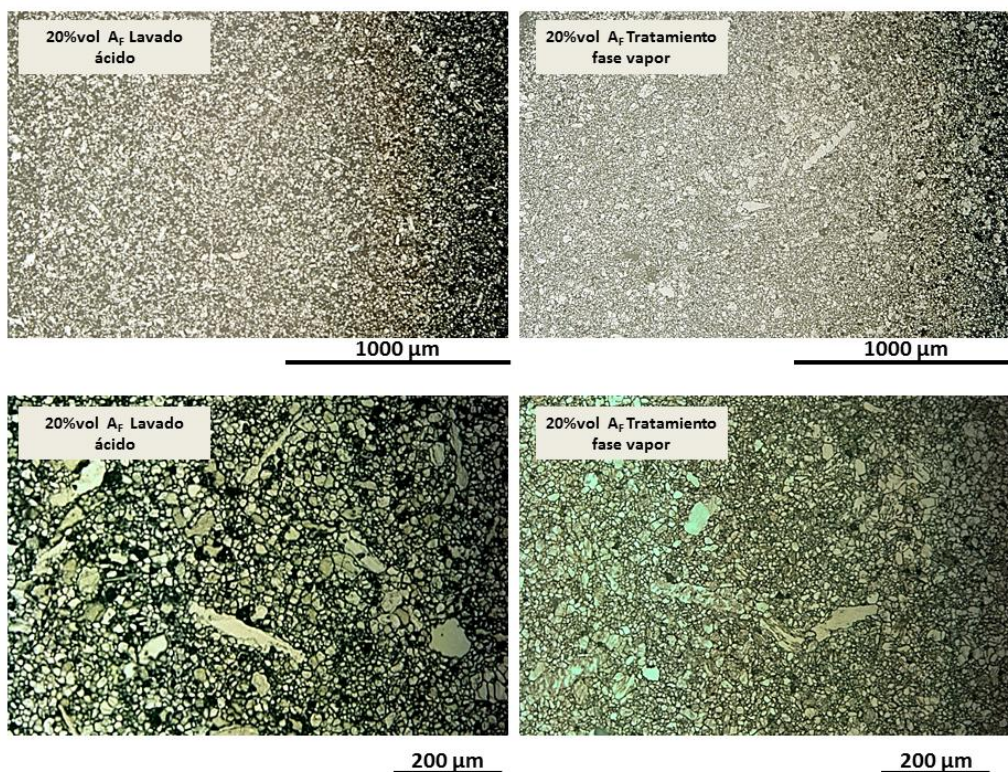


Figura 144. Imágenes de microscopía óptica de los composites de Alúmina-A<sub>F</sub> en función del grado de pureza de las fibras.

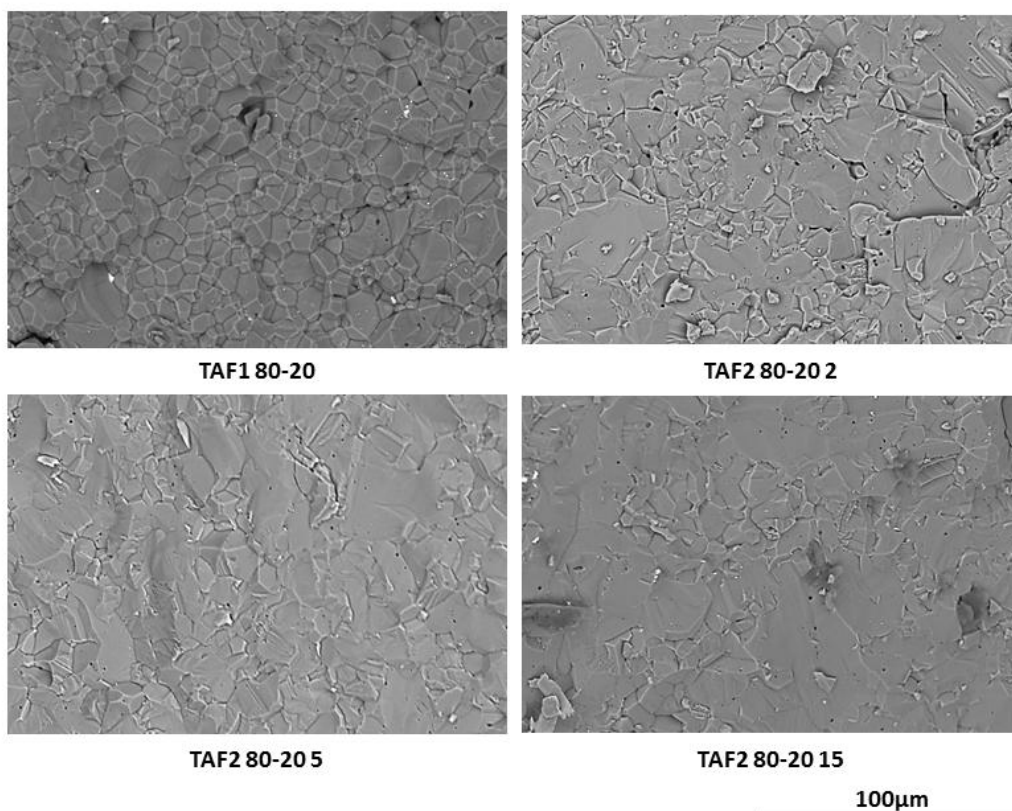


Figura 145. Superficie de fractura de las muestras de alúmina-AF en función del grado de pureza de las fibras.

Puede observarse como, empleando las mismas condiciones de sinterización, el uso de fibras con mayor cantidad de impurezas da lugar a tamaños de grano mayores. Existe cierto grado de porosidad remanente en las muestras preparadas con las fibras purificadas mediante tratamiento térmico, que no desaparece mediante tiempos de estancia prolongados.

En la Tabla 30, se muestran los valores de tamaño de grano, porosidad e impurezas calculados a través del análisis de imagen para las diferentes composiciones.

Tabla 30. Tamaño de grano y porosidad calculados para los materiales de alúmina-A<sub>F</sub> en función del grado de pureza de las fibras.

Material	Tamaño de grano (μm)	Porosidad (%)	Impurezas (%)
TAF1 80-20	15.1 ± 1.3	0.2 ± 0.1	0.060
TAF2 80-20 2	12.7 ± 5.3	0.3 ± 0.1	<0.001
TAF2 80-20 5	18.1 ± 6.8	0.3 ± 0.1	<0.001
TAF2 80-20 15	40.2 ± 20.9	0.5 ± 0.1	<0.001

Puede observarse como la porosidad es ligeramente superior en el caso de las composiciones preparadas con las fibras de mayor pureza. Este aumento de la concentración de poros, que no disminuye con el tiempo de estancia durante la fase de sinterización, es fácilmente atribuible a la acusada disminución de la concentración de impurezas. Por lo tanto las impurezas favorecen la sinterización disminuyendo la porosidad

Con el fin de determinar el efecto de dichas impurezas en la deformación a alta temperatura de los composites, se estudió la resistencia a la deformación a alta temperatura de los materiales preparados. De idéntica manera que en el caso anterior, se realizaron ensayos de saltos de temperatura de 1200°C a 1330°C a 100MPa a las probetas previamente sometidas a tratamiento térmico para liberar tensiones.

Las curvas de deformación obtenidas se muestran en la Figura 146.

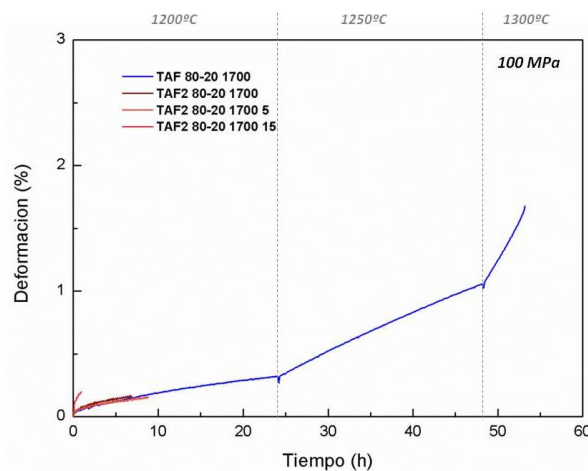


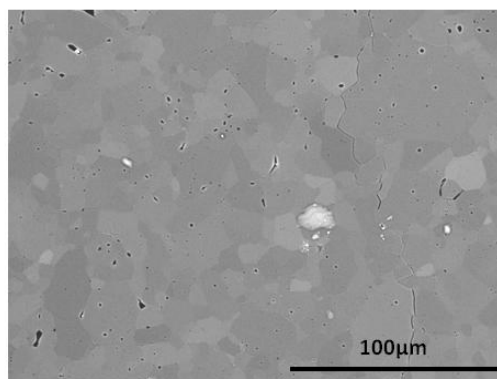
Figura 146. Curvas de deformación del ensayo de saltos de temperatura a 100MPa para los materiales de alúmina-A<sub>F</sub> en función del grado de pureza de las fibras.

Puede observarse que las muestras preparadas con las fibras de mayor pureza rompen a las pocas horas de ensayo. Sin embargo los materiales preparados con fibras del lote 1 (menos puras) resisten mejor la deformación, siendo por lo tanto más fiable.

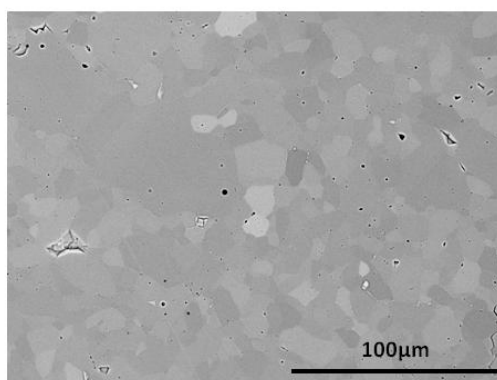
Con el fin de esclarecer el motivo de fallo de los materiales, se observó mediante microscopía electrónica de barrido la superficie pulida y de fractura de los materiales ensayados.

Las imágenes de la superficie pulida de los materiales ensayados se muestra en la figura 147.

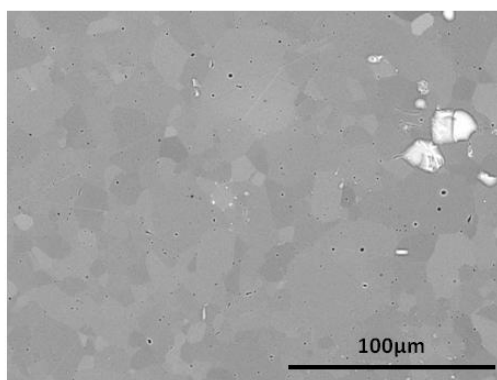




**TAF2 80-20 2 ENSAYADA**



**TAF2 80-20 5 ENSAYADA**



**TAF2 80-20 15 ENSAYADA**

**Figura 147. Micrografías de los materiales preparados con las fibras de mayor pureza una vez ensayados.**

A partir de dichas observaciones se ha podido constatar que los materiales elaborados con fibras más puras no presentaban una fase continua en borde de grano, detectándose únicamente algunos bloques aislados. Este hecho parece indicar que esta

fase vítrea proveniente de las impurezas de las fibras ejerce un papel importante a la hora de acomodar la deformación de los materiales (permite que los materiales se deformen sin romperse).

Las imágenes de la superficie de fractura de los materiales ensayados se muestra en la Figura 148.

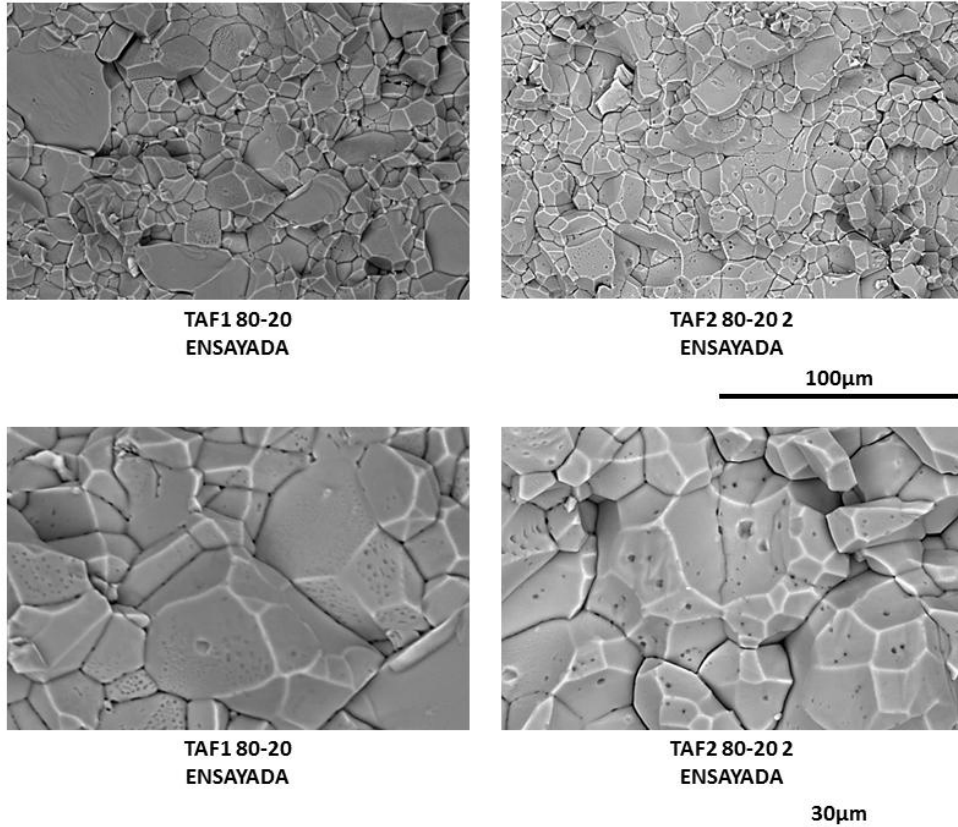


Figura 148 . Superficies de fractura de los materiales TAF1 80-20 y TAF2 80-20 2 tras el ensayo de fluencia.

Las imágenes obtenidas muestran en ambos casos una fractura intergranular de los diferentes materiales. Asimismo, puede observarse como las caras de los granos muestran numerosas cavidades.

Según la bibliografía, el mecanismo principal de deformación de la alúmina es el deslizamiento de bordes de grano. Este mecanismo necesita de una deformación plástica de los granos (los granos se elongan) o bien de un proceso secundario (por ejemplo de difusión o de reacción) que acomode la deformación. Con lo cual, puede concluirse de las imágenes anteriores, que en este tipo de materiales es la nucleación de estas cavidades la que acomoda el deslizamiento de bordes de grano. En el caso del composite preparado a partir de las fibras con un cierto grado de impurezas, al

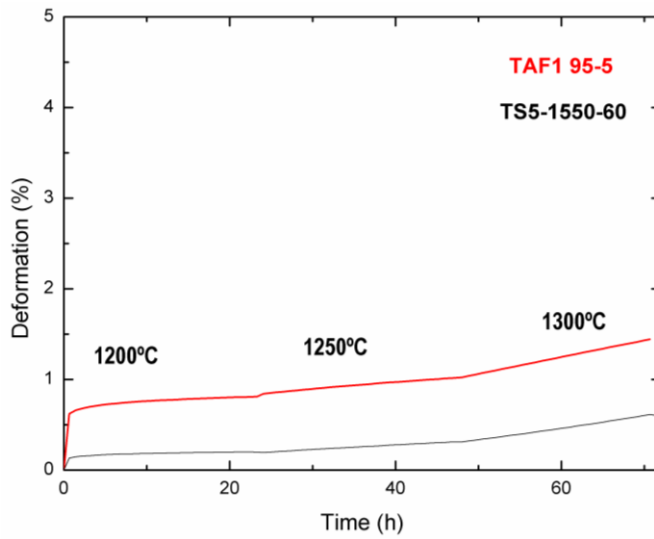
presentar cierta cantidad de fase vítrea el material es capaz de acomodar con mayor facilidad el deslizamiento de bordes de grano, presentando una mayor deformación sin romperse.

En conclusión, cierta cantidad de fase vítrea es necesaria para que el material pueda resistir cierto grado de deformación. Por tanto los mejores resultados para estos materiales se obtienen con porcentajes bajos (del orden del 5% vol.) de fibras que contengan pequeñas cantidades de SiO<sub>2</sub> y Ni. Cabe destacar que en estas condiciones se obtienen deformaciones inferiores al 1% a 1300°C y 100MPa.

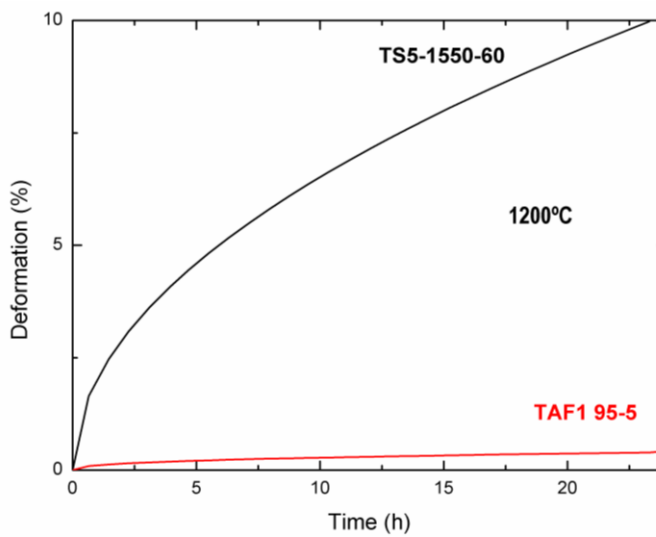
### **5.3.2.3. COMPARATIVA CON LAS CERÁMICAS NO OXÍDICAS.**

Tal y como se ha explicado en la introducción de este apartado, el interés que presenta la obtención de materiales estructurales basados en cerámicas oxídicas es la estabilidad química que este tipo de cerámicas presentan a alta temperatura. Esto principalmente supone un hecho crucial cuando el material debe trabajar en atmósferas oxidantes, ya que las cerámicas no oxídicas reaccionan fácilmente en este tipo de ambiente formando óxidos que pueden mermar su resistencia mecánica en tiempos de uso prolongados.

Para poder confirmar dicha hipótesis, se ha comparado el resultado obtenido con el material TAF1 95-5 con la curva obtenida para el material TS5-1550-60 (mejor material obtenido para el sistema Alúmina-SiC). Cuando ambos materiales se ensayan tal y como fueron sinterizados puede observarse que el material del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC presenta una mayor resistencia a la deformación que el de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A<sub>F</sub>. Sin embargo cuando, previamente al ensayo, los materiales son sometidos a un tratamiento térmico de 5h a 1000°C en aire, puede observarse como la resistencia a la deformación del material de alúmina-carburo de silicio disminuye hasta llegar a superar el límite para poder aplicar la aproximación de Hollenberg. Sin embargo, los materiales de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A<sub>F</sub> presentan la misma resistencia a la deformación (Figura 149).



A)



B)

Figura 149. A) deformación de los materiales tal y como se sintetizaron. B) Deformación tras tratamiento térmico en aire a 1000°C durante 5h.

Por tanto, los materiales de alúmina fibras representan una ventaja sin precedente en aplicaciones que requieran trabajar en atmósferas oxidantes con respecto a las cerámicas no oxidicas tradicionalmente empleadas.

Estos nuevos materiales suponen, dada su estabilidad química a alta temperatura una alternativa muy prometedora para los materiales estructurales de alta temperatura mucho más versátiles en cuanto a condiciones de trabajo y mucho más seguros.

#### **5.4. CONCLUSIONES.**

De los estudios realizados en este capítulo se han podido extraer las siguientes conclusiones:

- El SPS introduce tensiones en los materiales en forma de acumulación de las dislocaciones en borde grano, tal y como ha podido observarse mediante microscopía electrónica de transmisión. Estas dislocaciones, impiden el avance de grieta mejorando propiedades mecánicas a temperatura ambiente como la tenacidad o la resistencia a la fractura. Sin embargo, bloquean el movimiento de los bordes de grano por lo que a alta temperatura el material es incapaz de acomodar la deformación y rompe catastróficamente sin apenas deformarse. El efecto de dichas tensiones ha podido ser eliminado de manera sencilla mediante un tratamiento térmico.
- Variando el contenido en segunda fase y el tamaño de la alúmina de partida y mediante la variación de los parámetros tiempo de estancia y temperatura en el SPS ha sido posible obtener diferentes microestructuras dentro del sistema alúmina carburo de silicio. Asimismo, se ha estudiado la influencia de la microestructura en el comportamiento en fluencia del sistema alúmina-SiC. Se ha comprobado que la microestructura más resistente a la deformación a alta temperatura está formada por una matriz de alúmina mayoritariamente submicrométrica con un pequeño porcentaje de los granos de tamaño superior a 5µm y relación de aspecto superior a 3. Se ha estudiado el comportamiento en fluencia de este material concluyendo que se deforma por deslizamiento en borde de grano.
- Dentro del sistema alúmina-fibras de alúmina se ha estudiado la influencia de parámetros como el contenido en fibras y el grado de pureza de las fibras en microestructura y sobre la deformación a alta temperatura del material. Mediante el uso de la sinterización por Spark Plasma Sintering se ha logrado sinterizar materiales compuestos dentro de este sistema con elevadas densidades. Se ha comprobado que el uso de porcentajes del 5% vol. de fibras con un 0.5%wt de impurezas de SiO<sub>2</sub> y Ni (que actúan favoreciendo la densificación) y las temperaturas de sinterización de 1700°C en el SPS son las condiciones más adecuadas para la obtención de materiales resistentes a la deformación a alta temperatura en este sistema. Asimismo se ha comprobado que para dichas composiciones la resistencia a la deformación es semejante a la de los materiales de alúmina-SiC pero además el material de alúmina-fibras de alúmina presenta mayor estabilidad en atmósferas oxidantes.

## **5.5. BIBLIOGRAFÍA.**

- [1] **Lange FF, Davis BI, Clarke DR.** Compressive creep of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MgO}$  alloys. *Journal of Materials Science* 1980;15:601.
- [2] **Raj R, Ashby MF.** Grain boundary sliding and diffusional creep. *Metallurgical Transactions* 1971;2:1113.
- [3] **Bernard-Granger G, Guizard C, Duclos R.** Compressive creep behavior in air of a slightly porous as-sintered polycrystalline alpha-alumina material. *Journal of Materials Science* 2007;42:2807.
- [4] **Herring C.** Diffusional viscosity of a polycrystalline solid. *Journal of Applied Physics* 1950;21:437.
- [5] **Coble RL.** A Model for Boundary Diffusion Controlled Creep in Polycrystalline Materials. *Journal of Applied Physics* 1963;34:1679.
- [6] **Ashby MF, Verrall RA.** Diffusion-accommodated flow and superplasticity. *Acta Metallurgica* 1973;21:149.
- [7] **Burton B.** The characteristic equation for superplastic flow. *Philosophical Magazine A* 1983;48:L9.
- [8] **Raj R, Chyung CK.** Solution-precipitation creep in glass ceramics. *Acta Metallurgica* 1981;29:159.
- [9] **Evans AG, Rana A.** High temperature failure mechanisms in ceramics. *Acta Metallurgica* 1980;28:129.
- [10] **Suresh S, Brockenbrough JR.** A theory for creep by interfacial flaw growth in ceramics and ceramic composites. *Acta Metallurgica Et Materialia* 1990;38:55.
- [11] **Xue LA, Chen IW.** Superplastic Alumina at Temperatures below 1300°C Using Charge-Compensating Dopants. *Journal of the American Ceramic Society* 1996;79:233.
- [12] **Wang ZC, Davies TJ, Ridley N, Ogwu AA.** Superplasticity of ceramic materials-II. Effect of initial porosity and doping on the superplastic behaviour of alumina. *Acta Materialia* 1996;44:4301.
- [13] **Charit I, Chokshi AH.** Experimental evidence for diffusion creep in the superplastic 3 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia. *Acta Materialia* 2001;49:2239.
- [14] **Cannon WR, Sherby OD.** Creep Behavior and Grain-Boundary Sliding in Polycrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Journal of the American Ceramic Society* 1977;60:44.
- [15] **Folweiler R.** Creep behaviour of pore-free polycrystalline aluminium oxide. *Journal of Applied Physics* 1961;32:773.
- [16] **Lessing PA, Gordon RS.** Creep of polycrystalline alumina, pure and doped with transition metal impurities. *Journal of Materials Science* 1977;12:2291.
- [17] **Warshaw SI, Norton FH.** Deformation Behavior of Polycrystalline Aluminum Oxide. *Journal of the American Ceramic Society* 1962;45:479.
- [18] **Nabarro FRN.** *Rep conf strength solids*. London: The physical society, 1947.
- [19] **Ruano OA, Wadsworth J, Sherby OD.** Deformation of fine-grained alumina by grain boundary sliding accommodated by slip. *Acta Materialia* 2003;51:3617.
- [20] **Hollenberg GW, Terwilliger GR, Gordon RS.** Calculation of stresses and strains in four- point bending creep tests. *Journal of the American Ceramic Society* 1971;54:196.

- [21] **Kirchner HP, Gruver RM.** The elevated temperature flexural strength and impact resistance of alumina ceramics strengthened by quenching. *Materials Science and Engineering* 1974;13:63.
- [22] **Gao L, Hong JS, Miyamoto H, Torre SDDL.** Bending strength and microstructure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics densified by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society* 2000;20:2149.
- [23] **de Arellano-Lopez AR, Cumbreira FL, Dominguez-Rodriguez A, Goretta KC, Roubort JL.** Compressive creep of SiC-whisker-reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of the American Ceramic Society* 1990;73:1297.
- [24] **Lin H-T, Becher PF.** Creep Behavior of a SiC-Whisker-Reinforced Alumina. *Journal of the American Ceramic Society* 1990;73:1378.
- [25] **Han YL, Yang L, Liang ZQ.** Effect of sintering atmosphere on microstructure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC nano-composite ceramics. *Shenyang Gongye Daxue Xuebao/Journal of Shenyang University of Technology*;32:275.
- [26] **Niihara K, Nakahira A, Uchiyama T, Hirai T.** High temperature mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC composites. *Fracture Mechanics of Ceramics*, vol. 7, 1986. p.103.
- [27] **Nakahira A, Niihara K.** Microstructure and interfaces of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC nanocomposite. *Funtai Oyobi Fummatsu Yakin/Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* 1991;38:361.
- [28] **Jeong YK, Niihara K.** Microstructure and mechanical properties of pressureless sintered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC nanocomposites. *Nanostructured Materials* 1997;9:193.
- [29] **Xu Y, Zangvil A, Kerber A.** SiC nanoparticle-reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix composites: Role of intra- and intergranular particles. *Journal of the European Ceramic Society* 1997;17:921.
- [30] **Británica.**  
<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/544369/silicon-carbide/6675/Properties-and-applications>. 2011.
- [31] **Tesfaye A.** SiC Semiconductor Devices Technology, Modeling, and Simulation  
Technischen Universität Wien Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik  
Viena, 2004
- [32] **Technologies NIOsa.**  
<http://www.ceramics.nist.gov/srd/summary/scdscs.htm>. 2001.
- [33] **Niihara K.** New Design Concept of Structural Ceramics–Ceramic Nanocomposites. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1991;99:974.
- [34] **Chokshi AH, Porter JR.** Creep deformation of an alumina matrix composite reinforced with silicon carbide whiskers. *Journal of the American Ceramic Society* 1985;68:144.
- [35] **Porter JR, Lange FF, Chokshi AH.** Processing and creep performance of SiC-whisker-reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal Name: Am. Ceram. Soc. Bull.; (United States); Journal Volume: 66:2 1987:Medium: X; Size: Pages: 343.*
- [36] **Xia K, Langdon TG.** Fracture behaviour at elevated temperatures of alumina matrix composites reinforced with silicon carbide whiskers. *Journal of Materials Science* 1996;31:5487.
- [37] **Swan AH, Swain MV, Dunlop GL.** Compressive creep of SiC whisker-reinforced alumina. *Journal of the European Ceramic Society* 1992;10:317.



- [38] **Tai Q, Mocellin A.** Review: High temperature deformation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based ceramic particle or whisker composites. *Ceramics International* 1999;25:395.
- [39] **Ohji T, Hirano T, Nakahira A, Niihara K.** Particle/Matrix Interface and Its Role in Creep Inhibition in Alumina/Silicon Carbide Nanocomposites. *Journal of the American Ceramic Society* 1996;79:33.
- [40] **Thompson AM, Chan HM, Harmer MP.** Tensile creep of alumina-silicon carbide "nanocomposites". *Journal of the American Ceramic Society* 1997;80:2221.
- [41] **Descamps P, O'Sullivan D, Poorteman M, Descamps JC, Leriche A, Cambier F.** Creep behaviour of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC nanocomposites. Meeting on New Developments in High Temperature Materials. Istanbul, Turkey, 1998. p.2475.
- [42] **Jaafar M, Bonnefont G, Fantozzi G, Reveron H.** Intergranular alumina-SiC micro-nanocomposites sintered by spark plasma sintering. *Materials Chemistry and Physics*; In Press, Corrected Proof.
- [43] **Bae SI, Baik S.** Determination of Critical Concentrations of Silica and/or Calcia for Abnormal Grain Growth in Alumina. *Journal of the American Ceramic Society* 1993;76:1065.
- [44] **Macdowell JF, Beall GH.** Immiscibility and Crystallization in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* 1969;52:17.
- [45] **Jaafar M.** Elaboration et caractérisation des nanocomposites alumine-SiC. Matis. Lyon: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2011.
- [46] **Benzaïd R.** Comportement thermomécanique de céramiques nanostructurées. Institut National des Sciences appliquées de Lyon. Lyon, 2009.
- [47] **Becher PF, Angelini P, Warwick WH, Tiegs TN.** Elevated-temperature-delayed failure of alumina reinforced with 20 vol% silicon carbide whiskers. *Journal of the American Ceramic Society* 1990;73:91.
- [48] **Xia KN, Porter JR, Langdon TG.** An investigation of the role of processing in the high temperature creep of whisker-reinforced alumina composites. *Materials and Manufacturing Processes* 1996;11:589.
- [49] **De Arellano-Lopez AR, Dominguez-Rodriguez A, Routbort JL.** Microstructural constraints for creep in SiC-whisker-reinforced  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Acta Materialia* 1998;46:6361.
- [50] **Nevarez-Rascon A, Aguilar-Elguezabal A, Orrantia E, Bocanegra-Bernal MH.** Compressive strength, hardness and fracture toughness of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  whiskers reinforced ZTA and ATZ nanocomposites: Weibull analysis. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*;29:333.
- [51] **Lin HT, Alexander KB, Becher PF.** Grain size effect on creep deformation of alumina-silicon carbide composites. *Journal of the American Ceramic Society* 1996;79:1530.
- [52] **Corrochano J, Cerecedo C, Valcarcel V, Lieblich M, Guitian F.** Whiskers of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as reinforcement of a powder metallurgical 6061 aluminium matrix composite. *Mater. Lett.* 2008;62:103.
- [53] **Valcarcel V, Cerecedo C, Guitian F.** Method for production of alpha-alumina whiskers via vapor-liquid-solid deposition. *Journal of the American Ceramic Society* 2003;86:1683.
- [54] **Wen Z, Wu M, Itoh T, Kubo M, Lin Z, Yamamoto O.** Effects of alumina whisker in  $(\text{PEO})_8\text{-LiClO}_4$ -based composite polymer electrolytes. *Solid State Ionics* 2002;148:185.

- [55] **Nevarez-Rascon A, Aguilar-Elguezabal A, Orrantia E, Bocanegra-Bernal MH.** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(w)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(n)/ZrO<sub>2</sub> (TZ-3Y)n multi-scale nanocomposite: An alternative for different dental applications? *Acta Biomaterialia*;6:563.
- [56] **Bertolino N, Garay J, Anselmi-Tamburini U, Munir ZA.** High-flux current effects in interfacial reactions in Au-Al multilayers. *Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties* 2002;82:969.
- [57] **Chen W, Anselmi-Tamburini U, Garay JE, Groza JR, Munir ZA.** Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: I. Effect of dc pulsing on reactivity. *Materials Science and Engineering A* 2005;394:132.
- [58] **Wurst JC, Nelson JA.** Lineal Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two-Phase Polycrystalline Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 1972;55:109.
- [59] **Torrecillas R.** Comportamiento termomecánico de materiales de Mullita y mullita circona. Instituto de Cerámica y Vidreo (ICV-CSIC). Madrid, 1990.

*CONCLUSIONES FINALES*

---



Del trabajo de Tesis resumido en esta memoria pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- Mediante la selección de las segundas fases, el tipo de procesamiento y las condiciones de sinterización en el SPS se ha conseguido dotar a los materiales de alúmina de funcionalidad óptica y funcionalidad estructural a alta temperatura.
- La sinterización por SPS es un requisito indispensable para la obtención de estos materiales. Debido a la versatilidad que ofrece esta técnica en cuanto a condiciones de sinterización (atmósfera, velocidad de calentamiento, temperatura, tiempo de estancia), pueden controlarse a través de la selección de dichas variables fenómenos como el crecimiento de grano o la reactividad. De esta manera, es posible obtener diferentes microestructuras. Se ha comprobado que este tipo de sinterización induce tensiones en los materiales en forma de dislocaciones que bloquean los bordes de grano y que tienen claras consecuencias en el comportamiento mecánico del material. Dichas tensiones pueden eliminarse fácilmente mediante un tratamiento térmico.
- Con respecto a los composites con funcionalidad óptica, se han obtenido materiales transparentes en el infrarrojo y el visible en los sistemas  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ . Se ha constatado que la fracción óptima de segunda fase que da lugar a la máxima transmitancia es aquella que llega a un compromiso entre máxima inhibición del tamaño de grano de la alúmina y máxima dispersión de la segunda fase. Se han determinado las condiciones de sinterización que dan lugar a la microestructura densa con menor tamaño de grano en cada caso, con el fin de evitar minimizar el efecto de la birrefringencia y de la porosidad. Los valores de transmitancia obtenidos fueron de hasta 51% de transmitancia a 680nm y de 86% a 4 $\mu\text{m}$ .
- Dentro de los materiales estructurales se ha trabajado con dos sistemas:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-fibras de alúmina}$ . Dentro del sistema alúmina-carburo de silicio, variando el contenido en segunda fase, el tamaño de la alúmina de partida, el tiempo de estancia y la temperatura en el SPS ha sido posible obtener microestructuras con diferentes distribuciones de tamaño de grano, relación de aspecto de los granos y contenido en SiC intergranular. Asimismo, se ha estudiado la influencia de la microestructura de este sistema en el comportamiento en fluencia del sistema alúmina-SiC y se ha podido diseñar la microestructura que daba lugar a la menor deformación ( $10^{-9}$  a 1250°C y 100MPa). Para este caso concreto, se ha determinado el mecanismo de deformación operante y se ha demostrado la presencia de estado estacionario de

fluencia. Finalmente se ha sugerido un rango de condiciones de seguridad para este tipo de materiales.

- Dentro del sistema alúmina-fibras de alúmina se ha estudiado la influencia que tienen el contenido en fibras y el grado de pureza de las fibras en la microestructura y la deformación a alta temperatura del material. Se ha comprobado que porcentajes del 5% vol. de fibras con un 0.5% wt de impurezas de SiO<sub>2</sub> y Ni (que actúan favoreciendo la densificación) y las temperaturas altas en el SPS son condiciones necesarias para la obtención de materiales resistentes a la deformación a alta temperatura en este sistema. Asimismo, se ha comprobado que para dichas condiciones la resistencia a la deformación de los materiales obtenidos es semejante a la de los materiales de alúmina-SiC y que, además, presentan mayor estabilidad en atmósferas oxidantes.







#### **PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA MEMORIA.**

- **I. Alvarez-Clemares, G. Mata-Osoro, A. Fernández, S. Lopez-Esteban, C. Pecharromán, J. Palomares, R. Torrecillas, and J. S. Moya,** "Transparent Alumina/Ceria Nanocomposites By Spark Plasma Sintering," *Advanced Engineering Materials*, **12**[11] 1154-1160.
- **A. Borrell, I. Álvarez, R. Torrecillas, V. G. Rocha, A. Fernández,** "Microstructural design for mechanical and electrical properties of spark plasma sintered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC nanocomposites," *Materials Science and Engineering: A*, **534**[0] 693-698.
- **Alvarez-Clemares, G. Mata-Osoro, A. Fernández, S. Lopez-Esteban, C. Pecharromán, R. Torrecillas, and J. S. Moya** "Ceria doped alumina by Spark Plasma Sintering for optical applications". *Journal of the European Ceramic Society*. Aceptado (DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.037).

#### **PATENTES Y MODELOS DE UTILIDAD**

- **R. Torrecillas, I. Álvarez, J.S. Moya,** "PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS TRANSPARENTES DE ALFA-ALÚMINA POLICRISTALINA DOPADA CON CERIA Y PRODUCTO OBTENIDO POR MEDIO DE DICHO PROCEDIMIENTO." PCT/ES2010/070618. Spain, 2010.