

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

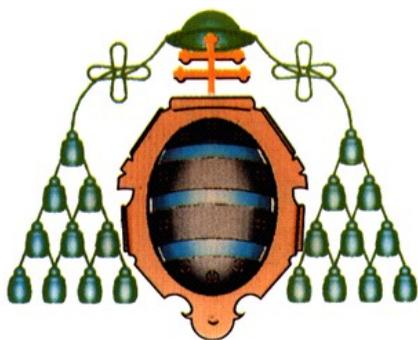
Programa de Doctorado de Ciencia y Tecnología de
Materiales

**Materiales estructurales y funcionales
basados en hexaluminato de calcio**

TESIS DOCTORAL

PATRICIA GÓMEZ DE LA IGLESIA

JUNIO 2013



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Programa de Doctorado de Ciencia y Tecnología de
Materiales

**Materiales funcionales y estructurales
basado en hexaluminato de calcio**

TESIS DOCTORAL

Directores:

José Luis Menéndez Río

Olga García Moreno



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español: Materiales funcionales y estructurales basados en hexaluminato de calcio.	Inglés: Functional and structural materials based on calcium hexaluminate.
2.- Autor	
Nombre: Patricia Gómez de la Iglesia	
Programa de Doctorado: Ciencia y Tecnología de Materiales	
Órgano responsable: Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica	

RESUMEN (en español)

En este trabajo se estudia la obtención de materiales basados en hexaluminato de calcio (CA_6) empleando diferentes métodos de procesamiento y de síntesis y sinterización. El hexaluminato de calcio es un material muy versátil utilizado para gran variedad de aplicaciones como son la siderurgia, en balística, armamento, etc. Por ello, se han explorado diferentes métodos de síntesis y sinterización de manera que se pueda controlar su formación y propiedades.

Los métodos de síntesis convencionales emplean ciclos muy largos para la formación de hexaluminato de calcio que en muchos casos no permiten la formación completa del mismo. Para solventar este problema se ha llevado a cabo la sinterización reactiva de hexaluminato de calcio mediante Spark Plasma Sintering (SPS) por mezcla de polvos, método no estudiado para este sistema hasta el momento. Los resultados obtenidos muestran que mediante el estudio de las variables de sinterización se obtiene CA_6 con un porcentaje superior al 90% en ciclos muy cortos (30 min).

Debido a las posiciones que ocupan los átomos en el hexaluminato de calcio, se forma un amplio rango de soluciones sólidas dentro de su estructura cristalina. En este trabajo se ha estudiado el mecanismo de solución sólida de Fe^{3+} mediante la sustitución de Al^{3+} por Fe^{3+} en la estructura cristalina del CA_6 dentro del diagrama de fases ternario $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ mediante diferentes métodos de procesamiento: mezcla de polvos, pva y sol-gel. Los resultados obtenidos muestran que mediante los distintos métodos de procesamiento se modifica el porcentaje de solución sólida del Fe^{3+} .

El CA_6 presenta propiedades mecánicas poco favorables para aplicaciones estructurales como el armamento, balística, etc. Este problema se puede solventar mediante la formación de composites con segundas fases cerámicas y la introducción de fases vítreas durante la sinterización del material cerámico que aporten las propiedades mecánicas necesarias para este tipo de aplicaciones. En este trabajo se realiza un análisis de las propiedades mecánicas (dureza, resistencia a la fractura, tenacidad y fluencia) de composites en el sistema ternario $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ (con y sin vidrio). Los resultados obtenidos muestran que la introducción de una fase vítrea (fase blanda) mejora considerablemente las propiedades mecánicas, haciéndolo un material adecuado para las aplicaciones citadas.



RESUMEN (en Inglés)

This thesis aims to study the production of materials based on calcium hexaluminate (CA_6) by exploring different processing and synthesis and sintering methods. Calcium hexaluminate is a very versatile material and, as such, it has a wide variety of applications in the iron and steel industry, including ballistics, weapons, etc. Various synthesis and sintering methods have thus been explored in order to control its formation and properties.

Conventional synthesis methods involve very long cycles for the formation of calcium hexaluminate and, in many cases, they don't allow for its complete formation. In order to solve this problem, calcium hexaluminate reactive sintering by spark plasma sintering (SPS) of mixed powders was performed, a method which had not previously been applied to this system. The results show that by studying the different sinterization variables it is possible to obtain a yield of CA_6 higher than 90% in very short cycles (30 min).

A wide range of solid solutions are formed within the crystalline structure of calcium hexaluminate due to the specific positions that the atoms occupy. The mechanism of solid solution of Fe^{3+} was studied via the substitution of Al^{3+} by Fe^{3+} in the crystalline structure of CA_6 within the ternary phase diagram $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ via different processing methods: powder mixing, organic steric entrapment method and sol-gel. The results obtained confirm that using different processing methods modifies the percentage of Fe^{3+} solid solution.

CA_6 presents unfavorable mechanical properties for structural applications such as weapons, ballistics, etc. This problem can be solved by the formation of composites with ceramic second phases and the introduction of glass phases during sintering. This thesis includes the analysis of the mechanical properties (hardness, tensile strength, toughness and creep) of composites within the ternary system $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ (with and without glass). The results show that the introduction of a glassy phase (soft phase) significantly improves the mechanical properties of the material, making it suitable for the applications afore mentioned.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que, directa o indirectamente, han contribuido al desarrollo de lo que es mi Tesis Doctoral.

En primer lugar, quisiera agradecer al *Prof. Ramón Torrecillas San Millán* por haberme dado la oportunidad de realizar todo el trabajo de esta tesis y por su ayuda, aportaciones y discusiones a lo largo de estos 4 años. Por los mismos motivos les estoy muy agradecida al Dr. José Luis Menéndez Río y a la Dra. Olga García Moreno, por haber dirigido este trabajo, por la ayuda prestada y por sus aportaciones, en especial en los momentos finales más duros, que es cuando más se necesita el apoyo.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (C.S.I.C.), por la concesión de la beca JAE-PREDOC que ha permitido el desarrollo de este trabajo en el Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología (CINN).

Al Prof. Salvador de Aza y al Dr. Antonio de Aza, les quiero agradecer la buena acogida y toda la ayuda prestada durante mi estancia en el Departamento de Cerámica del Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid. Así mismo, quisiera agradecer al Prof. Eduardo Sainz y a la Dra. Miriam Miranda por su ayuda y sus interesantes comentarios durante mi estancia en el Departamento de Materiales del Imperial College de Londres.

Al Dr. José F. Marco del Instituto de Química-Física Rocasolano de Madrid por haber realizado lo espectroscopía Mössbauer necesaria para llevar a cabo parte de este trabajo. También quisiera agradecer al catedrático José María Alameda por permitirme el acceso al equipo de magnetometría de gradiente alterno (AGM).

A mis compañeros del CINN, gracias por aguantarme en los buenos y malos momentos, por los consejos y la ayuda prestada durante este largo trayecto. En especial a *Lucía, Carlos, Vito, Miriam, Elisa y Lidia*, gracias por las comidas, las risas, los abrazos y la complicidad.

No puedo concluir los agradecimientos sin mencionar a mi familia. A mis padres, *Ignacio y Rosa María*, no hay palabras para agradeceros vuestro apoyo, vosotros habéis hecho de mí lo que soy, gracias por todo. A la pequeña de la casa, mi sobrina *Carla*, por la alegría que me ha dado estos últimos dos años. A mis suegros y mis cuñados, gracias por vuestro apoyo.

Mi más sincero agradecimiento a mi marido, *Nacho*, por hacerme feliz todos los días, por su apoyo en todas las decisiones, personales y profesionales y por su ayuda, comprensión y paciencia en los momentos difíciles. Y por último a mi hijo, *Sergio*, lo más grande que me ha pasado en el último año, gracias por tus sonrisas todas las mañanas, son la mejor medicina para afrontar los días duros, y por tu cariño que me quita las preocupaciones y el estrés.

RESUMEN

En este trabajo se estudia la obtención de materiales basados en hexaluminato de calcio (CA_6) empleando diferentes métodos de procesamiento y de síntesis y sinterización. El hexaluminato de calcio es un material muy versátil utilizado para gran variedad de aplicaciones como son la siderurgia, en balística, armamento, etc. Por ello, se han explorado diferentes métodos de síntesis y sinterización de manera que se pueda controlar su formación y propiedades.

Los métodos de síntesis convencionales emplean ciclos muy largos para la formación de hexaluminato de calcio que en muchos casos no permiten la formación completa del mismo. Para solventar este problema se ha llevado a cabo la sinterización reactiva de hexaluminato de calcio mediante Spark Plasma Sintering (SPS) por mezcla de polvos, método no estudiado para este sistema hasta el momento. Los resultados obtenidos muestran que mediante el estudio de las variables de sinterización se obtiene CA_6 con un porcentaje superior al 90% en ciclos muy cortos (30 min).

Debido a las posiciones que ocupan los átomos en el hexaluminato de calcio, se forma un amplio rango de soluciones sólidas dentro de su estructura cristalina. En este trabajo se ha estudiado el mecanismo de solución sólida de Fe^{3+} mediante la sustitución de Al^{3+} por Fe^{3+} en la estructura cristalina del CA_6 dentro del diagrama de fases ternario $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ mediante diferentes métodos de procesamiento: mezcla de polvos, métodos de entrapamiento orgánico estérico y sol-gel. Los resultados obtenidos muestran que mediante los distintos métodos de procesamiento se modifica el porcentaje de solución sólida del Fe^{3+} .

El CA_6 presenta propiedades mecánicas poco favorables para aplicaciones estructurales como el armamento, balística, etc. Este problema se puede solventar mediante la formación de composites con segundas fases cerámicas y la introducción de fases vítreas durante la sinterización del material cerámico que aporten las propiedades mecánicas necesarias para este tipo de aplicaciones. En este trabajo se realiza un análisis de las propiedades mecánicas (dureza, resistencia a la fractura, tenacidad y fluencia) de composites en el sistema ternario $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ (con y sin vidrio). Los resultados obtenidos muestran que la introducción de una fase vítrea (fase blanda) mejora considerablemente las propiedades mecánicas, haciéndolo un material adecuado para las aplicaciones citadas.

ABSTRACT

This thesis aims to study the production of materials based on calcium hexaluminate (CA_6) by exploring different processing and synthesis and sintering methods. Calcium hexaluminate is a very versatile material and, as such, it has a wide variety of applications in the iron and steel industry, including ballistics, weapons, etc. Various synthesis and sintering methods have thus been explored in order to control its formation and properties.

Conventional synthesis methods involve very long cycles for the formation of calcium hexaluminate and, in many cases, they don't allow for its complete formation. In order to solve this problem, calcium hexaluminate reactive sintering by spark plasma sintering (SPS) of mixed powders was performed, a method which had not previously been applied to this system. The results show that by studying the different sinterization variables it is possible to obtain a yield of CA_6 higher than 90% in very short cycles (30 min).

A wide range of solid solutions are formed within the crystalline structure of calcium hexaluminate due to the specific positions that the atoms occupy. The mechanism of solid solution of Fe^{3+} was studied via the substitution of Al^{3+} by Fe^{3+} in the crystalline structure of CA_6 within the ternary phase diagram $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ via different processing methods: powder mixing, organic steric entrapment method and sol-gel. The results obtained confirm that using different processing methods modifies the percentage of Fe^{3+} solid solution.

CA_6 presents unfavorable mechanical properties for structural applications such as weapons, ballistics, etc. This problem can be solved by the formation of composites with ceramic second phases and the introduction of glass phases during sintering. This thesis includes the analysis of the mechanical properties (hardness, tensile strength, toughness and creep) of composites within the ternary system $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ (with and without glass). The results show that the introduction of a glassy phase (soft phase) significantly improves the mechanical properties of the material, making it suitable for the applications afore mentioned.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.	1
CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.	17
2.1. Técnicas de procesamiento y síntesis.	17
2.1.1. Acondicionamiento: Molienda de atrición.	17
2.1.2. Tratamientos térmicos en horno convencional.	18
2.1.3. Sinterización por descarga de plasma (SPS).	18
2.1.4. Proceso sol-gel.	21
2.1.5. Síntesis por atrapamiento orgánico estérico.	22
2.2. Caracterización físico-química.	23
2.2.1. Análisis termogravimétrico (TG).	23
2.2.2. Densidad.	23
2.2.2.1. Densidad real (picnometría de He).	24
2.2.2.2. Densidad aparente por el principio de Arquímedes.	25
2.2.3. Análisis de tamaño de partícula por difracción láser.	26
2.3. Caracterización estructural.	27
2.3.1. Caracterización mineralógica de fases: Difracción de Rayos X (DRX).	27
2.3.2. Espectroscopía de absorción Mössbauer.	30
2.3.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB).	31
2.3.4. Microscopía electrónica de barrido- emisión de campo (FE-SEM).	33
2.4. Caracterización funcional.	34

2.4.1. Propiedades mecánicas: Ensayos de indentación.	34
2.4.1.1. Dureza Vickers.	35
2.4.1.2. Tenacidad por indentación.	36
2.4.1.3. Flexión en tres y cuatro puntos: determinación de la tensión de rotura.	38
2.4.1.4. Termofluencia.	39
2.4.2. Caracterización magnética.	41
2.4.2.1. Magnetometría de gradiente alterno (AGM).	42
2.5. Bibliografía.	43
CAPÍTULO 3. MATERIALES DE PARTIDA.	45
3.1. Alúmina.	45
3.2. Carbonato de calcio.	47
3.3. Óxido de hierro (III).	49
3.4. Nitrato de calcio, nitrato de aluminio y nitrato de hierro.	51
3.5. Mullita.	51
3.6. Bibliografía.	54
CAPÍTULO 4. SÍNTESIS DE HEXALUMINATO DE CALCIO.	55
4.1. Introducción.	55
4.2. Síntesis de CA_6 .	56
4.2.1. Sinterización reactiva de CA_6 por SPS mediante mezcla de polvos.	57
4.2.2. Mezcla de polvos: síntesis convencional de CA_6 y posterior sinterización por SPS.	72

4.2.3. Proceso sol-gel: síntesis convencional de hexaluminato de calcio y posterior sinterización por SPS.	74
4.3. Caracterización mecánica y microestructural de muestras obtenidas mediante SPS.	82
4.4. Conclusiones.	87
4.5. Bibliografía.	88
CAPÍTULO 5. SÍNTESIS DE HEXALUMINATO DE CALCIO CON HIERRO.	93
5.1 Introducción.	93
5.2. Sistema Al_2O_3 -CaO- Fe_2O_3 .	94
5.3 Mezcla de polvos.	95
5.2.1 Sinterización reactiva de CA_{6ss} mediante SPS.	96
5.2.2. Síntesis convencional de CA_{6ss} .	98
5.3. Método de atrapamiento orgánico estérico.	103
5.4. Procesamiento sol-gel.	109
5.5. Conclusiones.	115
5.6. Bibliografía.	116
CAPÍTULO 6. COMPOSITES ALÚMINA-MULLITA-VIDRIO Y ALÚMINA- CA_6 -VIDRIO.	117
6.1 Introducción.	117
6.2. Introducción de una fase vítrea: Los vidrios y sus composiciones.	118

6.2.1. Subsistema Al_2O_3 - mullita- vidrio y su composición.	119
6.2.2. Subsistema Al_2O_3 - CA_6 - vidrio y su composición.	123
6.3 Sinterización de los composites cerámicos.	126
6.3.1. Composición de cada fase.	126
6.3.2 Sinterización de los composites.	129
6.4 Caracterización estructural y propiedades mecánicas.	131
6.4.1. Caracterización microestructural.	131
6.4.2 Propiedades mecánicas.	135
6.5 Conclusiones.	141
6.6 Bibliografía.	143
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES.	147

1

Introducción y objetivos

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

1.1 Introducción.

El hexaluminato de calcio, denominado CA_6 ($C=CaO$, $A=Al_2O_3$), pertenece al sistema binario $CaO-Al_2O_3$ (figura 1.1), sistema profundamente estudiado por su importancia en metalurgia, materiales cerámicos, refractarios y cementos por soportar altas temperaturas, y también como fase mineral en geología [1-2]. El sistema presenta multitud de composiciones intermedias para las que el hexaluminato de calcio constituye la fase más rica en alúmina. La presencia de un eutéctico a 1390 °C permite la aparición de una fase líquida transitoria a esa temperatura para la formación de hexaluminato de calcio a partir de CaO y Al_2O_3 .

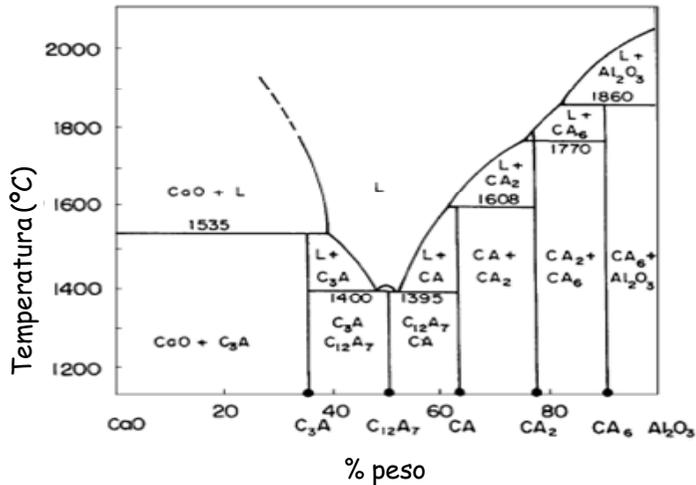


Figura 1.1. Diagrama de fases $CaO-Al_2O_3$ [3].

Dentro de este sistema, se han estudiado otros compuestos como el $C_{12}A_7$, compuesto intermedio muy demandado ya que debido a su bajo contenido en alúmina (50%), junto con el CA resulta óptimo para aplicaciones ópticas debido a que presenta una estructura cristalina única [4-6]. Está compuesto por 12 celdillas unidad conectadas tridimensionalmente, de las cuales dos de ellas comparten oxígenos y estos forman enlaces con dos iones de calcio. Esta disposición de los átomos de oxígeno es única en óxidos y permite un movimiento casi libre de los iones dentro de la estructura confiriéndole una alta conductividad que lo hace óptimo para estas aplicaciones ópticas combinando transparencia y conductividad eléctrica [7]. Algunas composiciones de aluminatos cálcicos amorfos son fotosensibles y, por tanto, son

candidatos potenciales para dispositivos ópticos de almacenamiento de información. También tienen propiedades muy deseables en el IR para aplicaciones en fibra óptica [8].

El hexaluminato de calcio es interesante también porque forma parte de composites naturales ya que es una de las pocas *fases presolares* que forman parte de los meteoritos. Ocupa el cuarto lugar en abundancia después de la alúmina, nitruro de silicio y la espinela. Este mineral fue descubierto como inclusiones ricas en Ca y Al (CAI) en meteoritos que precipitan de la nebulosa solar hace más de 4 mil millones de años [9-12]. Se cree que proviene de la condensación de gases que forman parte de la composición solar [13]. Esto ha sido de gran interés ya que se ha visto que el Ca presenta una gran variedad de isótopos relacionado con su naturaleza altamente refractaria. Se han encontrado estas inclusiones en gran variedad de meteoritos estudiados como en los meteoritos CM2, en las condritas CV3, además de en otros meteoritos primitivos como las condritas ordinarias, las enstatitas y las condritas CO3 [9].

El hexaluminato de calcio ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$), o mineral hibonita, presenta la estructura de la magnetoplumbita ($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$) y cristaliza en un sistema hexagonal con grupo espacial $P6_3/mmc$. Tiene una densidad de 3.79 g/cm^3 y sus parámetros de red son $a = 5.59 \text{ \AA}$ y $c = 21.893 \text{ \AA}$. Esta estructura consiste en bloques de espinela y capas de conducción que se disponen alternativamente para formar una especie de estructura en capas de oxígenos y aluminios con una secuencia (chhchchhc), donde c y h simbolizan capas cúbicas y hexagonales respectivamente. Las capas cúbicas constituyen los bloques de espinela (S) que quedan embebidas entre las capas hexagonales (R), donde se acomodan los iones Ca^{2+} con un plano de simetría especular (figura 1.2). Los Al^{3+} están distribuidos en cinco posiciones intersticiales no equivalentes, tres con coordinación octaédrica, una tetraédrica y una última bipirámide trigonal [14]. Debido a las posiciones que ocupan los átomos, el CA_6 forma un amplio rango de soluciones sólidas donde los átomos de aluminio pueden ser sustituidos por cationes de diferentes valencias dentro de la estructura cristalina, aportando aún más versatilidad al sistema.

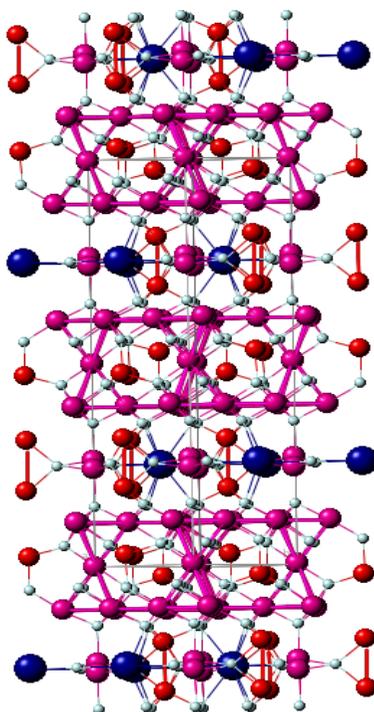


Figura 1.2. Estructura de la hibonita.[15]

Las soluciones sólidas de CA_6 con ciertos iones resultan de interés debido a su especial comportamiento magnético y su conducción electrónica. Se puede dotar al compuesto de actividad luminiscentes [16] con la adición de iones como Mn^{4+} que al sustituir al aluminio con un estado de oxidación más bajo que el Mn hace que los electrones pasen de la capa de valencia a la capa de conducción activando el fósforo rojo que actúa como emisor de LED blanco. Además se han introducido también iones como níquel y titanio en hexaferrita $CaO \cdot 6Fe_2O_3$ lo que permite modificar la impedancia del material a frecuencias altas minimizándose las pérdidas por reflexión produciendo con ello una mejora del comportamiento ferromagnético de los materiales [17-19].

Esta capacidad del hexaluminato de calcio para alojar cationes con diferentes valencias y coordinaciones en su estructura cristalina y su estabilidad térmica y química, hace que la estructura de la hibonita sea muy interesante también para su uso como pigmento en la industria cerámica (figura 1.3). Los pigmentos naturales y sintéticos encuentran aplicación práctica como agentes colorantes en los vidrios, esmaltes y materiales sin esmaltar. Actualmente, se preparan pigmentos inorgánicos cerámicos que se utilizan ampliamente, en

particular, para la producción de azulejos esmaltados y no vidriados de colores tradicionales. Para esta aplicación se requieren ciertas condiciones y, en particular, que el pigmento sea térmicamente estable a la temperatura de cocción del material cerámico. En los últimos años, ha habido un interés hacia el desarrollo de pigmentos de inclusión, que hacen que las sustancias colorantes utilizadas toleren las condiciones térmicas y químicas industriales. Cationes como Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} y Sn^{4+} se introducen en porcentajes inferiores al 10% en la estructura del CA_6 para generar diferentes colores en los materiales cerámicos [20-21].



Figura 1.3. Pigmentos utilizados en la industria cerámica.

El CA_6 puro es diamagnético, produciéndose un crecimiento gradual de su susceptibilidad magnética hasta el límite de solución sólida, aumentando posteriormente de manera considerable en los materiales con mayores contenido en Fe_2O_3 [18, 22]. Trabajos previos han introducido Fe^{3+} en solución sólida en el hexaluminato de calcio y han estudiado las fases presentes con el aumento del porcentaje de hierro y la variación de las microestructuras (forma y tamaño de grano) con los porcentajes introducidos [23]. En particular, la adición adecuada de iones de Fe^{3+} al hexaluminato de calcio le podría conferir ferromagnetismo [24] al sustituir a los iones Al^{3+} en la estructura cristalina. Esta propiedad permite la construcción de materiales con propiedades magnéticas "a la carta". Así, en caso de lograrse un compuesto ferromagnético, su comportamiento podría diseñarse mediante la adición controlada de iones Fe^{3+} , lo que modificaría no sólo su momento magnético o su anisotropía magnetocristalina, sino también su impedancia en el rango de microondas. Esto permitiría encontrar aplicaciones novedosas de este compuesto, tales como material absorbente, desfasador, etc. Por ello, uno de los objetivos del trabajo consiste en explorar

el mecanismo de solución sólida de aluminio por hierro en la red del CA_6 dentro del diagrama de fases ternario $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ (figura 1.4).

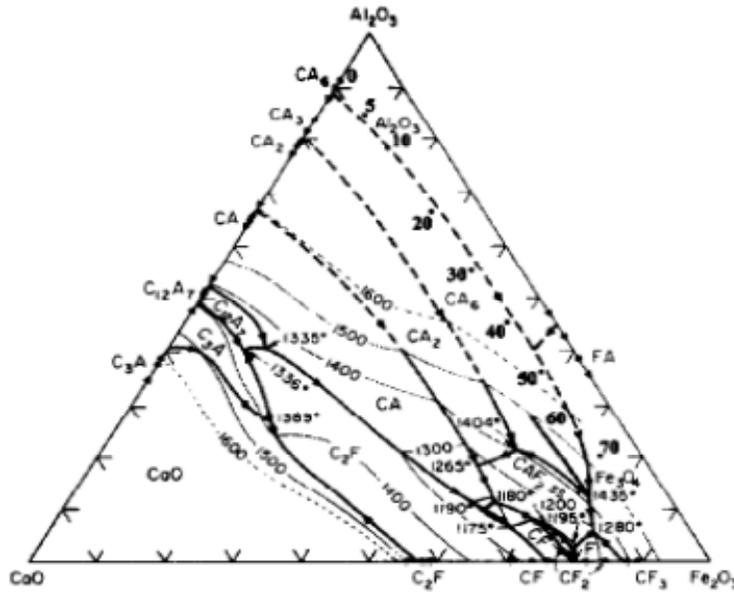
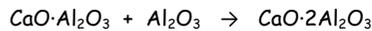
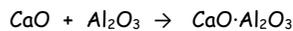


Figura 1.3. Diagrama ternario de fases $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ [23].

Respecto a la fase pura en el sistema binario $CaO-Al_2O_3$, estudios previos [25] han mostrado que la secuencia de reacciones que tienen lugar en la formación del hexaluminato de calcio (CA_6) son:



El CA_6 es un material refractario y, como tal, pertenece a una familia de productos indispensables ya que sin ellos se detendría toda la actividad industrial en la que se den condiciones de operación severas (ataque químico, tensiones mecánicas, etc.) y en la que, casi siempre se requiere la utilización de temperaturas elevadas. Procesos como la cocción, la

fusión, afinado de cualquier material, la calcinación, la clinkerización (figura 1.5), etc, no pueden desarrollarse si los productos o los equipos de producción no están protegidos por materiales refractarios. Asimismo y cada vez más frecuentemente, ciertos procesos de producción específicos no pueden ser puestos en marcha si no se ha desarrollado previamente el revestimiento refractario adecuado. De todo ello se deduce el carácter estratégico de este tipo de materiales. Los principales sectores de aplicación de los materiales refractarios, así como el tipo de instalación en la que se usan son: industria petroquímica, industria química, acerías, fundición, en metales no férreos, en cementos, cerámicas, vidrio y fibras de vidrio y esmaltes y fritas [26].



Figura 1.5. Horno de clinkerización.

Es la industria del hierro y el acero la que mayores volúmenes de refractarios emplea, con un consumo que oscila entre el 60 y el 70% de la producción mundial. Así pues, el futuro de la industria refractaria, en general, depende en gran medida de la *salud* de la industria siderúrgica. Cualquier cambio tecnológico que tiene lugar en dicho sector industrial, influye decisivamente, no sólo en el volumen de su producción sino en la necesidad de desarrollar nuevos materiales que puedan cubrir las demandas de los nuevos procesos [27-28]. En los últimos años, los procesos de fabricación del acero han cambiado extraordinariamente como resultado de la transferencia, en gran medida, de los tratamientos metalúrgicos, a un procedimiento de tratamiento secundario en cuchara. Esto ha supuesto que las temperaturas de tratamiento se incrementen apreciablemente y que el tiempo de residencia del acero en

cuchara sea más largo. Para adaptarse a esta demanda, los recubrimientos refractarios de las cucharas se han mejorado continuamente, al dejar éstas de ser consideradas como unas simples unidades de transporte, pasando a ser un elemento clave del proceso metalúrgico, del cual dependen, la composición y la calidad del acero. A medida que el tratamiento del acero en cuchara se incrementa, se amplía la demanda de refractarios de mejor calidad, tanto para la línea de escoria como para las paredes y fondos de las cucharas [29]. En este contexto de mejora de los materiales refractarios se estudian en este trabajo, particularmente, nuevos procesos de sinterización del hexaluminato de calcio.

El CA_6 es la única fase no hidratable en el sistema $CaO-Al_2O_3$ y presenta las mejores propiedades térmicas entre los compuestos intermedios de este sistema. Actualmente se tiende a utilizar cementos con mayor contenido en alúmina y, por tanto, de mayor refractariedad, puesto que el punto de fusión de los diferentes aluminatos se incrementa con el contenido en alúmina, como puede observarse en la figura 1.1. De este modo es posible obtener compuestos en los que el contenido en alúmina supera el 90% y donde la composición promedio corresponde fundamentalmente al hexaluminato de calcio [30-31].

Algunos autores han investigado sobre la formación de CA_6 mediante métodos de síntesis no convencionales. Callender et al. [32] investigaron la formación de hexaluminato de calcio cristalino por un proceso de termólisis de carboxilato de calcio y aluminóxanos a $1400^\circ C$. La síntesis se realiza a $1400^\circ C$ durante 22 horas obteniéndose como resultado CA_6 y Al_2O_3 y a $1650^\circ C$ durante 50 horas obteniéndose en este caso hexaluminato de calcio puro. Cinibulk y Hay [33] estudiaron la formación de CA_6 formando inicialmente un sol de alúmina que contenía acetato de calcio y vieron que después de 3 calcinaciones sucesivas a $1400^\circ C$ durante 2 horas cada calcinación, el resultado era una mezcla de $CaO \cdot 6Al_2O_3$, α -alúmina y $CaO \cdot 2Al_2O_3$ con diferentes microestructuras. También Cinibulk [25] usó un sol polimérico para la formación de una única fase pura de CA_6 a $1400^\circ C$ en 10 horas tras otros tratamientos térmicos previos a $700^\circ C$ y $1200^\circ C$ para la incorporación de dopantes que ayudasen a su formación. Lazau et al. obtuvieron una mezcla de hexaluminato de calcio y alúmina después de una calcinación de calcio y glioxalato de aluminio a $1000^\circ C$ durante una hora, como se muestra en la referencia [34]. En todos los casos los ciclos de formación resultan muy largos y en pocos de ellos se obtiene el hexaluminato de calcio puro utilizando diferentes procedimientos experimentales.

Los avances en el campo de las cerámicas en los últimos años pretenden obtener materiales con propiedades mejoradas. Para ello se hace recomendable recurrir a técnicas de

sinterización no convencionales. La aplicación industrial de estos materiales depende de la capacidad que se tenga para consolidarlos en cuerpos densos. Entre las distintas posibilidades, la técnica de sinterización SPS (*Spark Plasma Sintering*) aparece como una de las más prometedoras. Las principales ventajas del SPS con respecto a los métodos de síntesis convencionales son:

- Su excelente eficiencia térmica, que produce velocidades de calentamiento muy elevadas, de hasta 1000 ° C/min.
- Permite trabajar a temperaturas de hasta 2500 °C.
- Se pueden aplicar presiones de hasta 100 MPa, lo que permite rebajar las temperaturas y los tiempos de sinterización con respecto a los procesos convencionales como son el prensado en caliente (HP) o el prensado isostático en caliente (HIP).
- Se obtienen materiales con porosidad controlada y densidades altas.
- Se minimiza el crecimiento de grano durante la sinterización.

La sinterización por SPS permite controlar los mecanismos de sinterización y densificación. Sin embargo, este control no ha sido tan ampliamente estudiado en los procesos de "sinterización reactiva" y son escasos los trabajos [8, 35-36] en los que se aborda este tipo de sinterización mediante este método no convencional de sinterización.

Los materiales cerámicos basados en hexaluminato de calcio denso son ampliamente utilizados para aplicaciones estructurales, incluidas el armamento, la resistencia al desgaste y algunas otras donde las cerámicas tienen que estar sometidas a fuertes tensiones mecánicas como la balística [37]. La obtención de materiales densos provoca una mejora de las propiedades mecánicas y en estos materiales se busca dicha mejora mediante la introducción de otras fases (cerámicas, metales, vidrios) o la generación de fases vítreas durante la sinterización del material cerámico que aporten o mejoren las propiedades mecánicas necesarias para este tipo de aplicaciones [38]. En este trabajo se van a estudiar composites de CA_6 con alúmina y vidrio comparados con composites de mullita con alúmina y vidrio en las mismas condiciones para ver cómo afecta la introducción de fase vítrea en las propiedades mecánicas de los mismos. En este contexto, la adición de una fase vítrea de manera controlada ha sido previamente estudiada en otros sistemas cerámicos distintos al hexaluminato de calcio. En dichos estudios se introduce una cantidad controlada de fase vítrea (5-15%) en un composite de circona-ytria policristalina a 1300°C durante 1 hora con un precalentamiento previo a 800°C durante 3 horas. La introducción de la fase vítrea ayuda a

la mejora de las propiedades elásticas del composite [39-40]. En materiales como el nitruro de silicio se realizó un estudio de la deformación del material y del crecimiento de grieta cuando a la matriz cerámica se le introduce una cantidad de fase vítrea de ytria y óxido de magnesio, observándose una mejora de dichas propiedades al disminuir tanto la deformación como la propagación de la grieta [41]. En este mismo material, la introducción de una fase vítrea de ytria y óxido de silicio ayuda a mejorar las propiedades dieléctricas del mismo [42]. Otra manera de introducir una fase vítrea es mediante la formación de composites cerámicos donde uno de los componentes forme un vidrio a la temperatura de sinterización del mismo. Este es el caso de los composites donde una de las fases es mullita. La mullita funde a la temperatura de sinterización del composite formando una fase vítrea que se introduce en los puntos triples de conexión entre granos y mejorando las propiedades mecánicas del material cerámico [43-46]. En todos los casos, la introducción de una fase blanda como es la fase vítrea, ayuda a la mejora de propiedades mecánicas al introducirse como material de refuerzo. El CA_6 es también interesante como material de refuerzo in-situ de materiales compuestos de alúmina y como material de recubrimiento de fibras de alúmina, debido tanto a sus propiedades mecánicas como a su similar expansión térmica [47-48].

1.2 Objetivos.

El objetivo general de esta Tesis Doctoral es la síntesis y sinterización de materiales basados en hexaluminato de calcio para diferentes aplicaciones, estructurales y funcionales a alta temperatura.

Para ello se han fijado una serie de objetivos técnicos, que se enumeran a continuación:

- Obtención de CA_6 mediante nuevos métodos de síntesis y sinterización. En particular, se explorará la sinterización reactiva en SPS por mezcla de polvos, ya que se espera lograr CA_6 en tiempos mucho más cortos que los requeridos en procesos convencionales.

- Estudio del mecanismo de solución sólida de Fe^{3+} en el hexaluminato de calcio para diferentes porcentajes y de las propiedades magnéticas de los compuestos obtenidos.

- Análisis de las propiedades mecánicas (dureza, resistencia a la fractura, tenacidad y fluencia) de composites en el sistema ternario $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ sin vidrio y con introducción controlada del mismo y correlación con sus microestructuras.

Para la consecución de estos objetivos se han utilizado diferentes materiales de partida para la formación del material en polvo por diferentes rutas a través de varios métodos de síntesis.

En la primera ruta se estudia por mezcla de polvos mediante sinterización reactiva por Spark Plasma Sintering (SPS) la formación de hexaluminato de calcio mediante el análisis de las variables que afectan a la sinterización por SPS. Se estudia también dicha formación mediante síntesis en horno convencional utilizando una ruta sol-gel a la cual posteriormente se le realiza una sinterización por SPS.

Una vez formado el hexaluminato de calcio se estudia el mecanismo de solución sólida de Fe^{3+} en la estructura del mismo para diferentes porcentajes mediante diferentes métodos de formación: mezcla de polvos, sol-gel, método de entrapamiento orgánico estérico y

sintetizado por diferentes rutas: sinterización reactiva y síntesis en horno convencional. Con los materiales obtenidos se realiza un estudio de las propiedades magnéticas en función del porcentaje de hierro en solución sólida.

La última ruta llevada a cabo es la formación de composites cerámicos en dos subsistemas del diagrama de fases ternario Al_2O_3 - SiO_2 - CaO : CA_6 -alúmina-líquido y mullita-alúmina-líquido. Se realiza la sinterización de composites cerámicos para diferentes porcentajes de cada fase en los dos subsistemas bajo las mismas condiciones de sinterización para llevar a cabo un estudio comparativo de las propiedades mecánicas de los mismos en los dos subsistemas.

1.3 Bibliografía.

- [1]. Kopanda J. E., M.G., *Production processes, properties and applications for calcium aluminate cements*. American Ceramic Society, 1990: p. 171-184.
- [2]. Parker K. M., S.J.H., *Refractory calcium aluminate cements*. Transactions and journal of the british ceramic society, 1982. **8**(2): p. 35-42.
- [3]. Jerebtsov, D.A. and G.G. Mikhailov, *Phase diagram of CaO-Al₂O₃ system*. Ceramics International, 2001. **27**(1): p. 25-28.
- [4]. Hosono, H., *Functioning of traditional ceramics 12CaO-7Al₂O₃ utilizing built-in nano-porous structure*. Science and Technology of Advanced Materials, 2004. **5**(4): p. 409-416.
- [5]. Hosono, H. and Y. Abe, *Photosensitivity and structural defects in dopant-free ultraviolet-sensitive calcium aluminate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1987. **95-96**, Part 2(0): p. 717-724.
- [6]. Hosono, H., S.W. Kim, M. Miyakawa, S. Matsuishi, and T. Kamiya, *Thin film and bulk fabrication of room-temperature-stable electride C₁₂A₇:e⁻ utilizing reduced amorphous 12CaO-7Al₂O₃ (C₁₂A₇)*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(19-25): p. 2772-2776.
- [7]. Hosono, H., K. Hayashi, K. Kajihara, P.V. Sushko, and A.L. Shluger, *Oxygen ion conduction in 12CaO-7Al₂O₃: O²⁻ conduction mechanism and possibility of O fast conduction*. Solid State Ionics, 2009. **180**(6-8): p. 550-555.
- [8]. Zawrah, M.F. and N.M. Khalil, *Synthesis and characterization of calcium aluminate nanoceramics for new applications*. Ceramics International, 2007. **33**(8): p. 1419-1425.
- [9]. Fahey, A.J., E. Zinner, G. Kurat, and A. Kracher, *Hibonite-hercynite inclusion HH-1 from the Lancé (CO3) meteorite: The history of an ultrarefractory CAI*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994. **58**(21): p. 4779-4793.
- [10]. Ott, U., *Presolar grains in meteorites: an overview and some implications*. Planetary and Space Science, 2001. **49**(8): p. 763-767.
- [11]. Ireland, T.R., *Presolar isotopic and chemical signatures in hibonite-bearing refractory inclusions from the Murchison carbonaceous chondrite*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990. **54**(11): p. 3219-3237.
- [12]. Nittler, L.R., *Presolar stardust in meteorites: recent advances and scientific frontiers*. Earth and Planetary Science Letters, 2003. **209**(3-4): p. 259-273.

- [13]. Ireland, T.R., A.J. Fahey, and E.K. Zinner, *Hibonite-bearing microspherules: A new type of refractory inclusions with large isotopic anomalies*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991. **55**(1): p. 367-379.
- [14]. Holtstam, D., *Iron in hibonite: A spectroscopic study*. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1996. **23**(7): p. 452-460.
- [15]. icsd.iqfr.csic.es/icsd/.
- [16]. Murata, T., T. Tanoue, M. Iwasaki, K. Morinaga, and T. Hase, *Fluorescence properties of Mn⁴⁺ in CaAl₁₂O₁₉ compounds as red-emitting phosphor for white LED*. *Journal of Luminescence*, 2005. **114**(3-4): p. 207-212.
- [17]. Prakash, C.S., V.M. Nanoti, D.K. Kulkarni, and G.M. Rao, *Substitutional effect of magnetic behaviour in calcium hexaferrite*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1995. **140-144**(PART 3): p. 2089-2090.
- [18]. Kulkarni, D.K. and C.S. Prakash, *Structural and magnetic properties of CaAl₄Fe₈O₁₉*. *Bulletin of Materials Science*, 1994. **17**(1): p. 35-39.
- [19]. Singh, P., V.K. Babbar, A. Razdan, S.L. Srivastava, and T.C. Goel, *Microwave absorption studies of Ca-NiTi hexaferrite composites in X-band*. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 2000. **78**(2-3): p. 70-74.
- [20]. Costa, G., M.J. Ribeiro, W. Hajjaji, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, M. Dondi, and G. Cruciani, *Ni-doped hibonite (CaAl₁₂O₁₉): A new turquoise blue ceramic pigment*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009. **29**(13): p. 2671-2678.
- [21]. Bondioli, F., A.M. Ferrari, C. Leonelli, and T. Manfredini, *Syntheses of Fe₂O₃/Silica Red Inorganic Inclusion Pigments for Ceramic Applications*. *Materials Research Bulletin*, 1998. **33**(5): p. 723-729.
- [22]. Floyd, J.R., *Effect of secondary crystalline phases on dielectric losses in high-alumina bodies*. *Journal of American Ceramic Society*, 1964. **47**(11): p. 539-543.
- [23]. Domínguez, C. and R. Torrecillas, *Influence of Fe³⁺ on sintering and micro structural evolution of reaction sintered calcium hexaluminate*. *Journal of the European Ceramic Society*, 1998. **18**(9): p. 1373-1379.
- [24]. Glasser, F.P., F.W.D. Woodhams, R.E. Meads, and W.G. Parker, *A Mössbauer and ESR study of CaO·6Al₂O₃·CaO·6Fe₂O₃ solid solutions*. *Journal of Solid State Chemistry*, 1972. **5**(2): p. 255-261.
- [25]. Cinibulk, M.K., *Effect of precursors and dopants on the synthesis and grain growth of calcium hexaluminate*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998. **81**(12): p. 3157-3168.

- [26]. Blanco, F., *Usos e importancia de los materiales refractarios*. Universidad de Oviedo.
- [27]. Muller, J.I., *The Situation of the European Refractory Industry*. American Ceramic Society, 1990. **1**: p. 4-8.
- [28]. Criado, E., *Situación actual y perspectivas en la producción de materiales refractarios*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 1989. **28**(5): p. 407-415.
- [29]. Dickson, T., *Trends in the Refractories Industry*. I. M. Refractories Survey, 1986. **1**: p. 25-27.
- [30]. Hallstedt, B., *Assessment of the CaO-Al₂O₃ System*. Journal of American Ceramic Society, 1990. **73**: p. 15-23.
- [31]. A. K. Chatterjee, G.I.Z., *Phase Equilibrium Diagram of the System Calcium Oxide, Aluminum Oxide, Calcium Fluoride*. Journal of Material Science, 1972. **7**: p. 93-97.
- [32]. Callender R. L., A.A.R., *New Route to Hexaluminates via a Novel Transmetalation Reaction*. Ceramic Engineering and Science Proceedings 1999. **20**: p. 27-34.
- [33]. Cinibulk, M.K., Hay R. S., *Textured Magnetoplumbite Fiber Matrix Interphase Derived from Sol Gel Fiber Coatings*. Journal of American Ceramic Society, 1996. **79**(5): p. 1233-1246.
- [34]. Ianos, R., I. Lazaiceu, C. Paicecurariu, and P. Barvinschi, *Peculiarities of CaO-6Al₂O₃ Formation by Using Low-Temperature Combustion Synthesis*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2008(6): p. 925-930.
- [35]. Asmi, D., I.M. Low, S. Kennedy, and R.A. Day, *Characteristics of a Layered and Graded Alumina/Calcium-Hexaluminate Composite*. Materials Letters, 1999. **40**(2): p. 96-102.
- [36]. Wu, Y.J., J. Li, X.M. Chen, and K. Kakegawa, *Densification and Microstructures of PbTiO₃ Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering*. Materials Science and Engineering: A, 2010. **527**(20): p. 5157-5160.
- [37]. Medvedovski, E., *Ballistic Performance of Armour Ceramics: Influence of Design and Structure. Part 2*. Ceramics International, 2010. **36**(7): p. 2117-2127.
- [38]. Asmi, D.L., I. M., *Physical and Mechanical Characteristics of In-Situ Alumina-Calcium Hexaluminate Composites*. Journal of Materials Science Letters, 1998. **17**: p. 1735-1738.
- [39]. Lorenzo-Martín, C., J.A. Flores-Vázquez, D. Gómez-García, A. Muñoz-Bernabé, A. Domínguez-Rodríguez, D. XueMing, and J. Gómez-Herrero, *Mechanical Behaviour of Yttria Tetragonal Zirconia Polycrystalline Nanoceramics: Dependence on the*

- glassy phase content*. Journal of the European Ceramic Society, 2002. **22**(14-15): p. 2603-2607.
- [40]. Gremillard, L., T. Epicier, J. Chevalier, and G. Fantozzi, *Effect of cooling rate on the location and chemistry of glassy phases in silica-doped 3Y-TZP ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2005. **25**(6): p. 875-882.
- [41]. Bethge, D., *High temperature creep and slow crack growth properties of HPSN as an example of ceramics containing a glassy phase*. International Journal of High Technology Ceramics, 1987. **3**(3): p. 199-230.
- [42]. Miyazaki, H., Y.-I. Yoshizawa, and K. Hirao, *Effect of crystallization of intergranular glassy phases on the dielectric properties of silicon nitride ceramics*. Materials Science and Engineering: B, 2008. **148**(1-3): p. 257-260.
- [43]. Ledbetter, H., M. Dunn, and M. Couper, *Calculated elastic constants of alumina-mullite ceramic particles*. Journal of Materials Science, 1995. **30**(3): p. 639-642.
- [44]. She, J.H., H. Schneider, T. Inoue, M. Suzuki, S. Sodeoka, and K. Ueno, *Fabrication of low-shrinkage reaction-bonded alumina-mullite composites*. Materials Chemistry and Physics, 2001. **68**(1-3): p. 105-109.
- [45]. Bartolomé, J.F., J.S. Moya, J. Requena, J. Llorca, and M. Anglada, *Fatigue crack growth behavior in mullite/alumina functionally graded ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(6): p. 1502-1508.
- [46]. Zhang, F.C., H.H. Luo, and S.G. Roberts, *Mechanical properties and microstructure of Al_2O_3 /mullite composite*. Journal of Materials Science, 2007. **42**(16): p. 6798-6802.
- [47]. M. Machida, T.S., H. Inoue, *Hexaaluminate related compounds as thermally stable catalyst materials*. American Ceramic Society, 1993. **31**: p. 273-282.
- [48]. Cinibulk, M.K., *Thermal stability of some hexaaluminates at 1400°C*. Journal of Materials Science Letters, 1995. **14**(9): p. 651-654.

2

Técnicas experimentales

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

2.1. Técnicas de procesamiento y síntesis.

2.1.1. Acondicionamiento: Molienda de atrición.

Con el objetivo de obtener cuerpos densos a partir de polvos cerámicos, es necesario partir de materiales acondicionados para que, durante la formación del cuerpo en verde, las partículas que lo forman empaqueten de forma homogénea. La porosidad en un material es un defecto desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, por ello es necesario tener un control total sobre la misma e intentar que sea lo menor posible para conseguir obtener materiales de alta fiabilidad. Esta premisa es absolutamente necesaria para un proceso de sinterización convencional pero es también importante para la sinterización por SPS, donde el polvo es introducido directamente en el molde donde será a la vez conformado y sinterizado.

Por ello, como primer paso es necesario acondicionar el material obtenido, siendo el primer requerimiento la obtención de un material en polvo con una distribución homogénea de tamaño y libre de grandes aglomerados como se verifica en el capítulo 4.

En la molienda de atrición realizada en este trabajo se emplea un molino que consiste en un sistema de palas acoplado a un eje vertical que gira a 1330 revoluciones por minuto. Estas palas son las responsables del movimiento de las bolas de molienda presentes en el medio que actúan como agentes disgregantes (Figura 2.1). La molienda se ha efectuado en alcohol durante 1 hora y tras la molienda, se ha separado el polvo en suspensión en el alcohol de las bolas mediante tamizado. La suspensión ha sido secada en la estufa para obtener el polvo molido. El polvo seco se tamiza posteriormente para evitar aglomerados blandos formados durante el secado.

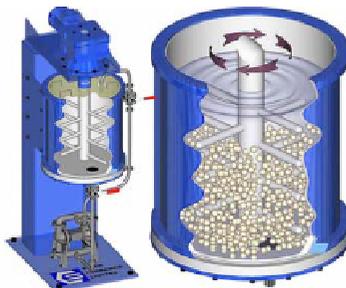


Figura 2.1. Esquema de un molino de atrición.

2.1.2. Tratamientos térmicos en horno convencional.

La sinterización en horno convencional o sinterización natural consiste en un tratamiento térmico en un horno, con la posibilidad de trabajar en atmósfera controlada, sometiendo la muestra a una rampa de calentamiento controlada y realizando una estancia a la temperatura de sinterización del material. La duración del ciclo depende del tiempo que tardan en ocurrir las etapas de la sinterización y, dependerá del material con que se trabaja.

La síntesis en horno convencional de los materiales de trabajo se ha llevado a cabo en un horno de la casa Agni que alcanza una temperatura máxima de 1700 °C y que tiene un sistema de control de temperatura Eurotherm. La sinterización tiene lugar en atmósfera de aire, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y estancias de entre 5 y 15 horas.

2.1.3. Sinterización por descarga de plasma (SPS).

El proceso es similar a una sinterización por Prensado en Caliente (Hot Press), donde el material se compacta en un molde de grafito y se aplica una presión externa durante la sinterización. Sin embargo, en SPS, una corriente eléctrica pulsada, compuesta por secuencias de pulsos de corriente continua, pasa a través del molde y, en el caso de materiales conductores también a través de la muestra. Esto supone que el propio molde actúa como fuente de calor, a diferencia del Prensado en Caliente en el que existe una fuente externa de calor. La configuración básica de un equipo de sinterización por plasma es el que se muestra en la figura 2.2, que corresponde al equipo empleado: FCT - HP D 25/1. El polvo que se va a sinterizar se introduce en un molde cilíndrico de grafito que, en nuestro caso, permanece en atmósfera de vacío durante la sinterización. Se pueden realizar también experimentos en distintas atmósferas no oxidantes como H₂, Ar, H₂-Ar, N₂.

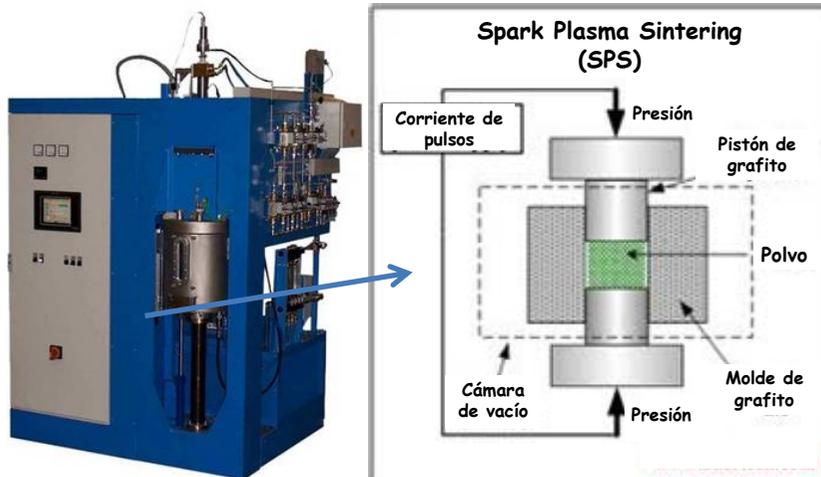


Figura 2.2. Equipo de sinterización por descarga de plasma.

Se destacan tres factores que contribuyen a la rápida densificación del material:

- La aplicación de una presión mecánica.
- La posibilidad de emplear elevadas velocidades de calentamiento.
- En el caso de materiales conductores la transferencia de calor es más eficiente.

Para explicar las elevadas densidades obtenidas con un reducido tamaño de grano, se han postulado diversas teorías en las que se alude a la formación de un plasma entre las partículas durante la etapa inicial del proceso de sinterización, generado por pulsos de corriente eléctrica que eliminaba las especies adsorbidas de la superficie de las mismas, como CO_2 , H_2O , OH^- . Sin embargo, hasta la fecha no ha habido confirmación directa de la existencia de dicho plasma. Es por ello que esta técnica también ha recibido otros nombres como field assisted sintering technique (FAST) o pulsed electric current sintering (PECS)

Las variables que controlan la sinterización por Spark Plasma Sintering (SPS) son:

- **Temperatura:**

La técnica de sinterización por plasma permite obtener muestras densas a temperaturas mucho menores y tiempos más cortos que la sinterización convencional, evitando con ello el crecimiento de grano que normalmente se produce a altas temperaturas.

Sin embargo, uno de los aspectos más importantes a tener en cuenta, especialmente cuando se trabaja con materiales no conductores, son los gradientes de temperatura. Para conseguir una homogeneidad en el material sinterizado es necesario evitar o minimizar esos gradientes de temperatura. Parámetros como el tamaño y la forma del molde y de los pistones empleados, su conductividad eléctrica y térmica, el espesor del mismo, la presión y velocidad de calentamiento empleadas, el contacto existente entre el molde y los pistones de grafito, las propiedades eléctricas y térmicas de la muestra que se quiere sinterizar así como la masa de la misma influyen drásticamente en la distribución de temperaturas.

- Velocidad de calentamiento:

En el SPS se pueden alcanzar rampas de calentamiento de hasta 1000 °C/min. El efecto de la velocidad de calentamiento ha sido ampliamente estudiado tanto en la sinterización convencional como en la sinterización con aplicación de presión.

L. A. Stanciu y colaboradores [1] han estudiado la influencia de la velocidad de calentamiento (entre 50°C y 700°C/min) sobre la sinterización de un material conductor, MoSi₂, y un material aislante, alúmina. Observaron que esta velocidad no influye sobre la densidad final del material sinterizado a la misma temperatura (1100°C) y tiempo de estancia (2 min), pero sí tiene influencia en el tamaño de grano en el caso de materiales no conductores, de forma que a medida que aumenta la velocidad de calentamiento, disminuye el tamaño de grano. Sin embargo, Y. J. Wu y colaboradores [2] han conseguido formar, en estudios más recientes, PbTiO₃ por sinterización reactiva, estudiando la variación de la velocidad de calentamiento en su formación y han demostrado que la velocidad de calentamiento influye directamente en la densificación del material.

- Presión aplicada:

La presión es una de las variables más importantes en la sinterización por Spark Plasma Sintering, ya que la aplicación de una presión favorece una rápida densificación del material. La presión aplicada tiene dos papeles distintos; por una parte tiene un papel mecánico en el empaquetamiento del cuerpo en verde y, por otra, un papel intrínseco en la sinterización. Mecánicamente la presión tiene un efecto sobre la reorganización de las partículas.

Al igual que ocurría con la velocidad de calentamiento, Y. J. Wu y colaboradores [2], llegaron a la conclusión de que la variación de la presión en el proceso de sinterización reactiva de PbTiO₃ tenía una influencia directa en la densificación del material.

En nuestros experimentos, los moldes empleados tienen un diámetro de 20mm y se varían las condiciones de sinterización modificando distintos parámetros. Se emplean temperaturas de sinterización entre 1500-1700°C, con fuerzas entre los 5 kN (16 MPa) hasta los 20 kN (65 MPa). Las rampas de calentamiento empleadas oscilan entre los 10°C/min hasta los 100°C/min y los tiempos de estancia son de 10 y 30 min.

2.1.4. Proceso sol-gel.

El proceso sol-gel es una ruta química que permite fabricar materiales amorfos y policristalinos de forma relativamente sencilla con una alta homogeneidad, una elevada pureza y un reducido tamaño de partícula. Es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas solidas o cúmulos en un liquido (sol) y la hidrólisis y condensación de este sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se extrae del gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual [3]. Dependiendo de las condiciones en las que se elimina el solvente, tendremos un producto u otro tal y como se muestra en la figura 2.3.

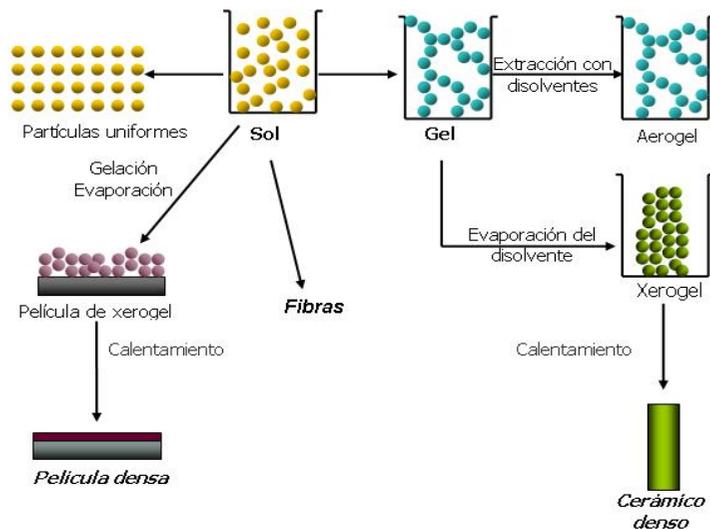


Figura 2.3. Esquema de proceso sol-gel. Fuente: Centro de investigación y estudios avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro.

Las estructuras únicas, microestructuras y compuestos que pueden hacerse con el proceso sol-gel abren muchas posibilidades para diferentes aplicaciones. En este trabajo el método sol-gel se ha utilizado para la obtención de hexaluminato de calcio puro y para la modificación de la solución sólida del CA_6 al introducir hierro en su estructura.

2.1.5. Síntesis por atrapamiento orgánico estérico.

Con el incremento de la demanda de materiales cerámicos más puros y complejos, ha habido un interés por métodos químicos de síntesis que tienden a producir polvos más finos, más reactivos y con composiciones homogéneas. Así se utiliza el método de polivinil alcohol (PVA). El PVA es un polímero barato y comercialmente viable que se produce por la hidrólisis del acetato de vinilo polimerizado. El grado de hidrólisis puede variar desde el parcialmente sustituido (>87% del PVA hidrolizado) de grupos acetato ($-COOCH_3$) por grupos hidroxilo ($-OH$) en la molécula polimérica. Este método utiliza PVA disuelto en una solución acuosa no sólo para favorecer el efecto quelato con los iones en disolución, sino para evitar la precipitación inhibiendo la interacción entre los iones disueltos y retardar su precipitación en la solución acuosa. Los cationes cargados positivamente quedan unidos estéricamente al polímero y su movilidad queda reducida por la unión al hidrógeno del grupo hidroxilo ($-OH$). El efecto estérico viene dado por el hecho de que el radio molar de todas las cargas catiónicas que pueden migrar hacia las cargas negativas del grupo hidroxilo puede variar desde 2:1 hasta 12:1. Por tanto, la carga de los cationes es mucho mayor que los sitios disponibles para que se produzca el efecto quelato. La cantidad de polímero necesaria se puede ajustar para que sea la mínima necesaria para estabilizar y separar los iones metálicos.

Cuando los compuestos están disueltos, se pueden mezclar a nivel molecular llegando a generar polvos relativamente homogéneos para poder ser sintetizados a baja temperatura. Si se calienta a temperatura suficiente los componentes orgánicos se descomponen provocando que no tengan la suficiente energía para permitir la cristalización pudiendo formarse polvos amorfos. Si se continúa aumentando la temperatura, los polvos pueden cristalizar generalmente dando lugar a la fase termodinámicamente más estable debido a la unión de los iones. Esta unión es especialmente útil en la síntesis de sistemas complejos de materiales que constan de varios componentes [4-5].

En este trabajo el método de síntesis por atrapamiento orgánico estérico se utiliza para la síntesis de hexaluminato de calcio con hierro en solución sólida.

2.2. Caracterización físico-química.

2.2.1. *Análisis termogravimétrico (TG).*

La termogravimetría (TG) es una técnica que determina las variaciones de masa de una muestra en función del tiempo (experimento isoterma) o de la temperatura (experimento dinámico) en una atmósfera específica. Es una técnica cualitativa que indica la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético en estudio y si el proceso es endotérmico o exotérmico. En el registro de una curva termogravimétrica la ordenada representa la variación de masa mientras que la abscisa refleja la temperatura o la duración del ensayo.

En el presente trabajo de investigación, el análisis termogravimétrico se realizó en un equipo TA, INSTRUMENTS Modelo SDT 2960, que analiza este fenómeno y que permite trabajar tanto en atmósfera controlada como en aire.

En este trabajo, el análisis termogravimétrico se realizó para estudiar las temperaturas a las que tienen lugar los cambios de fases involucrados en la formación de hexaluminato de calcio y para determinar las temperaturas a las que se producen los procesos que tienen lugar durante el fritaje del vidrio utilizado para los composites cerámicos (temperatura de reblandecimiento y temperatura de cristalización).

2.2.2. *Densidad.*

La densidad de un material se define como su masa dividida por el volumen que ocupa (g/cm^3).

Ahora bien, en todo sólido, y sobre todo en muestras particuladas, es preciso tener en cuenta la existencia de poros, fisuras, tipo de empaquetamiento, etc., que modificarán el volumen a medir, por lo que será necesario emplear líquidos o gases que sean capaces de penetrar en dichos poros o huecos (porosidad no cerrada) y así poder obtener el volumen más próximo a la realidad del material analizado. Existen varios métodos para determinarla dependiendo del tipo de porosidad que se considere. Los poros se definen como cavidades o canales que presenta un material y pueden ser de varios tipos, tal como ilustra la Figura 2.4.

- a: Poros totalmente aislados o cerrados.
- b, c, d, e, f: Poros comunicados con la superficie externa del sólido o abiertos.

- b, f: Abiertos sólo en un extremo.
- e: Poros abiertos en ambos extremos.
- g: Normalmente es rugosidad, pero se entiende como porosidad cuando la profundidad de las irregularidades que la forman es mayor que el ancho.

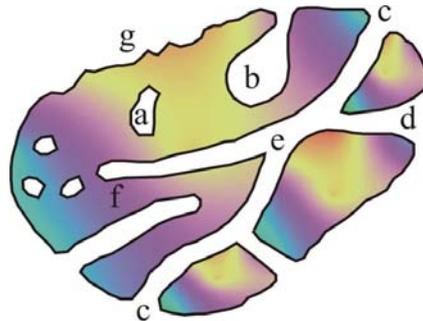


Figura 2.4. Tipos de poros en un material.

De acuerdo a esta definición existen varios tipos de densidad en lo que a materiales sólidos se refiere; la densidad teórica que corresponde al material sin poros y la densidad aparente que se basa en el principio de Arquímedes.

2.2.2.1. Densidad real (picnometría de He).

Para determinar la densidad real en este trabajo, los análisis se han efectuado en un picnómetro Micromeritics modelo "Accupyc 1330", que emplea helio en sus medidas por ser un gas inerte y de pequeño tamaño que es capaz de introducirse en los microporos de la muestra sin ser adsorbido por la misma (figura 2.5). El principio de operación del equipo se basa en relacionar tanto los volúmenes como las presiones de dos recintos complementarios entre sí. Uno de dichos recintos es el de la celda de medida, donde va alojada la muestra (V_{celda}) y otro es un volumen conocido y calibrado de expansión (V_{exp}), estando ambos recintos comunicados por una válvula. Mediante la ecuación de los gases perfectos se consigue calcular el volumen de la muestra (ecuación1), y dado que su peso es conocido, se obtiene la densidad.

$$V_{muestra} = V_{celda} - \frac{V_{esp}}{\frac{P_1 - P_a}{P_2 - P_a} - 1}$$

Ec. 1.

Donde:

P1: Presión del gas dentro de la celda de medida.

P2: Presión existente cuando se comunican los recintos de medida y de expansión.

Pa: Es la presión dentro del volumen de expansión.

Las muestras en polvo fueron previamente secadas a 110 °C y desgasificadas hasta peso constante. A continuación fueron introducidas en la celda de medida de 1 cm³.



Figura 2.5. Pícnómetro empleado en las medidas de densidad real.

2.2.2.2. Densidad aparente por el principio de Arquímedes.

La densidad relativa o aparente expresa la relación entre la densidad de una sustancia y la densidad del agua.

El procedimiento seguido ha sido el siguiente: La muestra se pone a hervir en agua desionizada durante 5 horas, se deja reposar en agua otras 24 horas más y luego se determina el peso sumergido (M2) en una balanza analítica con una precisión de 0.0001 g. Posteriormente, se seca al menos durante 5 horas a 120°C y se pesa (M1). La densidad aparente se calcula a partir de a la siguiente fórmula (ecuación 2).

$$D_{aparente} = \frac{M1}{M1 - M2} D_L \quad \text{Ec. 2}$$

donde DL es la densidad del líquido de inmersión a la temperatura del ensayo.

La densidad aparente se expresa en este trabajo como porcentaje de la teórica o real.

2.2.3. Análisis de tamaño de partícula por difracción láser.

La técnica de difracción láser se basa en que las partículas dispersan luz en todas las direcciones con un patrón angular de intensidad que depende de su tamaño. Si un conjunto de partículas suspendidas en aire o en cualquier otro medio transparente, como el agua, es atravesado por un haz de láser, cada partícula dispersará luz frontalmente a un ángulo inversamente proporcional a su tamaño. El principio básico considerado en los analizadores de tamaño de partículas por difracción láser es que, con ciertos límites, el patrón de dispersión creado por ese conjunto de partículas es idéntico a la suma de los patrones de dispersión individuales de todas las partículas presentes. Así, con el conocimiento de la disposición geométrica de los detectores de un instrumento y de la fuente de luz, junto con los datos que representan las intensidades relativas de la luz dispersada recibida sobre cada elemento detector del conjunto de todos los detectores, es posible determinar la distribución de tamaño de partículas (figura 2.6).

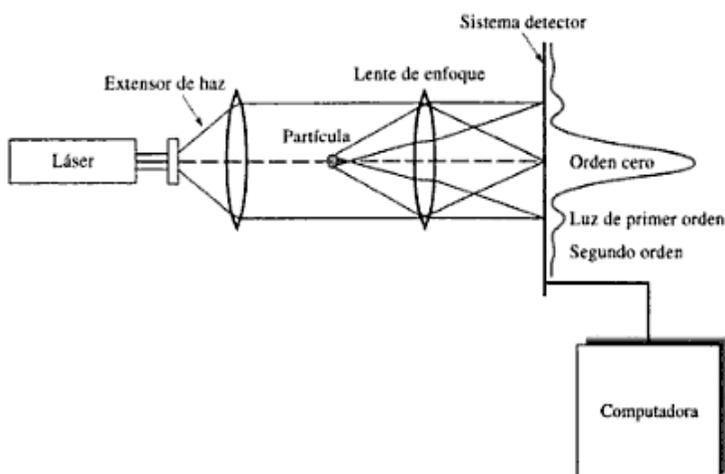


Figura 2.6. Esquema de la dispersión de la luz en un analizador de tamaño de partícula.

En este trabajo se ha utilizado un analizador "analysette 22" (Fritsch) con un rango de medida de 0.4 a 600 μm .

2.3. Caracterización estructural.

2.3.1. *Caracterización mineralógica de fases: Difracción de Rayos X (DRX).*

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, del orden de los espaciados interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos (figura 2.7) y si se cumplen la ley de Bragg (ecuación 3), que relaciona la longitud de onda de los rayos X (λ) con la distancia interatómica (d) y con el ángulo de incidencia (θ):

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda$$

Ec. 3

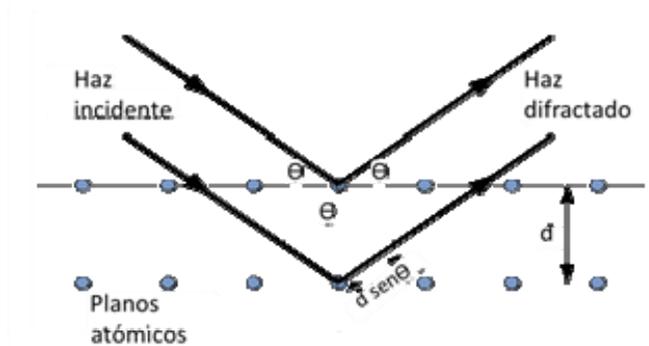


Figura 2.7. Interacción de los rayos X con los átomos.

En el presente trabajo se ha utilizado un difractómetro de polvo, con una geometría denominada "Bragg-Brentano" (figura 2.8), donde los rayos X filtrados divergen desde una

línea origen e inciden sobre la muestra en polvo. Los rayos difractados por los planos cristalinos son recogidos por un detector y los mismos son convertidos en unos impulsos eléctricos que se traducen en un gráfico característico.

El equipo de análisis empleado en este estudio es un difractómetro de la casa SIEMENS® modelo D 5000, empleando las siguientes condiciones de trabajo: Anticátodo de cobre refrigerado por agua, con una intensidad de 30 mA y un voltaje de 40 kV. El tamaño de paso de la medida es de 0.02° y el tiempo de lectura de 1 segundo. El barrido angular (2θ) se efectuó entre 12 y 65° , empleando unas rendijas de apertura y de dispersión de 1 mm. Se ha empleado la radiación Ka del cobre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) para el caso del hexaluminato de calcio y la radiación ka del molibdeno ($\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$) para el caso del hexaluminato de calcio con hierro en solución sólida.

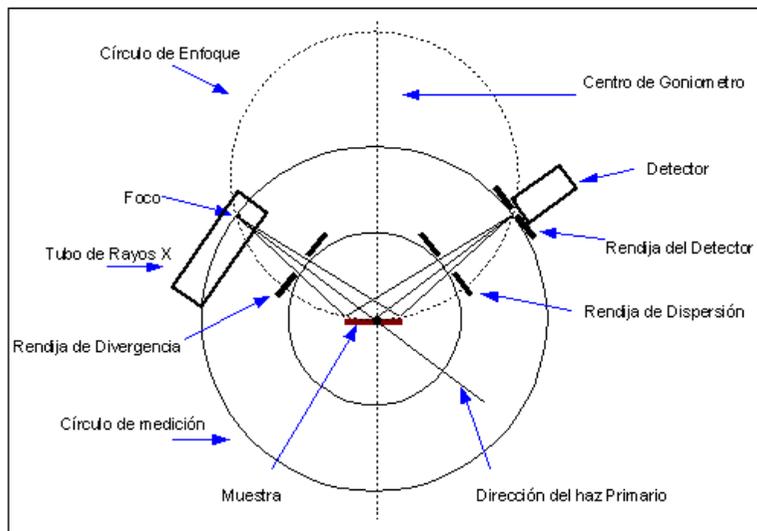


Figura 2.8. Esquema de la geometría Bragg-Brentano en un difractómetro de DRX.

En este trabajo las muestras analizadas están formadas por varias fases en la que algunos de sus picos característicos se solapan, por ello se ha utilizado el método Rietveld para la cuantificación de fases presentes en los polvos analizados.

El método Rietveld fue concebido originalmente para refinar estructuras cristalinas usando datos de difracción de neutrones de polvo. Sin embargo, este método ha sido ampliado para

tratar un gran número de problemas con datos de difracción de rayos X de laboratorio, entre ellos el análisis cuantitativo de fases.

El refinamiento de una estructura cristalina por el método de Rietveld consiste en minimizar la diferencia entre un difractograma experimental y un difractograma calculado utilizando un modelo estructural aproximado y unos parámetros que permitan distribuir las intensidades de las diferentes reflexiones en el difractograma. Este método no usa las intensidades integradas de picos de difracción, sino que emplea todo el difractograma de polvo, y resuelve, al menos en parte, el problema del solapamiento de picos. Además, permite extraer la máxima información existente en el difractograma. La función a minimizar (mínimos cuadrados), S_y , se da en la ecuación 4:

$$S_y = \sum w_i [y_i(o) - y_i(c)]^2 \quad (\text{ec. 4})$$

Donde $y_i(o)$ e $y_i(c)$ son las intensidades observada y calculada, respectivamente, del conjunto de datos, y w_i es el peso asignado a cada punto.

Son necesarios dos tipos de datos para obtener las intensidades calculadas. Por un lado, se necesitan los parámetros que permiten calcular las intensidades de las diferentes reflexiones (parámetros de red, grupo espacial, posiciones atómicas, factores de agitación térmicos, factores de ocupación) para cada una de las fases presentes en la muestra. Este compendio de parámetros, sin incluir los valores de la celda unidad, se suelen englobar bajo un conjunto denominado "parámetros atómicos". Por otro lado, hay un grupo de parámetros que afectan a todo el difractograma y que permiten distribuir las intensidades de las reflexiones en cada uno de los puntos del difractograma donde afecten. Este conjunto de variables denominadas "parámetros globales" son: factor de escala del difractograma, parámetros que permiten describir el fondo, desplazamiento del cero, parámetros que describen la forma de los picos, factores de escala de cada fase para mezclas de compuestos cristalinos, coeficientes que corrigen los efectos de orientación preferente, coeficientes que corrigen el efecto de extinción, parámetros que corrigen la absorción y valores de la celda unidad.

Durante el refinamiento, para el cual se ha empleado el programa MAUD, los parámetros atómicos y los globales se optimizan en un procedimiento de mínimos cuadrados hasta obtener el mejor ajuste posible [6].

2.3.2. Espectroscopía de absorción Mössbauer.

El efecto Mössbauer, es decir, la absorción y emisión resonantes por núcleos atómicos de rayos gamma, es una técnica de muy alta resolución ($1/10^{12}$) en energía basada en el efecto Mössbauer. La emisión/absorción nuclear resonante de rayos gamma ocurre con muy baja probabilidad en átomos aislados (como en el estado líquido y gaseoso), debido a la pérdida de energía por los efectos de retroceso, ya sea en el proceso de emisión o absorción.

El efecto Mössbauer se explica bajo la consideración de que los átomos absorbentes o emisores no están libres sino que forman parte de una red cristalina. Así, la pérdida de energía por retroceso y el posible intercambio de energía con la red están gobernados por la dinámica del sólido cristalino. De manera que el momento de retroceso, en lugar de ser transferido a un solo núcleo, como en el caso de átomos libres, es más bien transferido a todo el cristal y el intercambio de energía con la red se da en múltiplos de cuantos de energía asociado a los fonones.

Los núcleos se encuentran bajo la acción de campos eléctricos y magnéticos, creados por los electrones del mismo átomo y por cationes vecinos. El núcleo Mössbauer, además de estar cargado positivamente y poseer un tamaño finito, tiene un momento magnético e interactúa con los campos eléctricos y magnéticos del entorno produciendo muy pequeñas alteraciones en los niveles de energía del sólido al que pertenece. Estas interacciones en que participan los núcleos se llaman interacciones hiperfinas. Estas interacciones pueden ser medidas por espectroscopía Mössbauer debido a que los anchos naturales de los rayos gamma (entre 10^{-6} y 10^{-13} eV) permiten resolver diferencias en energías de la misma magnitud. Las interacciones consideradas en la espectroscopía Mössbauer son tres:

- **El desplazamiento isomérico o desplazamiento químico:** refleja el enlace químico de los átomos y está relacionado con la densidad electrónica en el núcleo. El desplazamiento isomérico es observado en los espectros como desplazamiento de todos los picos correspondientes a un ambiente atómico particular.
- **La división del cuadrupolo:** refleja la interacción entre el cuadrupolo nuclear y el gradiente del campo eléctrico circundante (EFG). Como su nombre indica, esta interacción divide las transiciones nucleares de un solo pico a dos picos. La división del cuadrupolo es medida como la separación entre estos dos picos y refleja el carácter del campo eléctrico en el núcleo.

- **La división hiperfina o división Zeeman:** resultado de la interacción entre el núcleo y cualquier campo magnético circundante. Típicamente esto divide el pico sencillo en seis picos no degenerados. La división hiperfina usualmente se mide como la distancia entre la parte más externa de estos seis picos. Es especialmente importante en la espectroscopia Mössbauer de los compuestos que contienen hierro, que con frecuencia son ferromagnéticos o antiferromagnéticos, resultando en fuertes campos magnéticos internos.

Los tres parámetros anteriores con frecuencia pueden ser usados para identificar un compuesto en particular. Además de la identificación, las intensidades relativas de los picos reflejan las concentraciones relativas de los compuestos en las muestras y pueden ser usadas para el análisis semicuantitativo. También, puesto que los fenómenos ferromagnéticos son dependientes del tamaño, en algunos casos, los espectros pueden proporcionar un entendimiento profundo del tamaño del cristal y la estructura granular de un material [7].

En este trabajo la espectroscopía de absorción Mössbauer se utiliza para la determinación y cuantificación de las fases presentes en el hexaluminato de calcio con hierro en solución sólida. Así se determina hasta que % de hierro entra en solución sólida en el CA_6 .

2.3.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB).

El microscopio electrónico de barrido (figura 2.9) es una técnica de análisis de observación de todo tipo de materiales, tanto orgánicos como inorgánicos, que mediante el recorrido, a modo de barrido, de un haz muy fino de electrones sobre la superficie de un material, lo caracteriza morfológicamente, y mediante los adecuados accesorios permite efectuar un microanálisis elemental.

En el caso de materiales aislantes resulta necesario recubrir la superficie con una película conductora, habitualmente carbón u oro, que es lo que se conoce como metalización. De este modo se evita que las cargas queden retenidas en la superficie de la muestra en estudio y distorsionen la imagen. Los electrones se producen por emisión termiónica en un filamento, generalmente de W. Estos electrones son acelerados mediante la aplicación de un voltaje del orden de 20-30 kV y son colimados y focalizados sobre la muestra mediante un conjunto de lentes.



Figura 2.9. Microscopio electrónico de barrido (SEM).

Cuando los electrones del haz inciden sobre la superficie de un material se producen distintos fenómenos (Figura 2.10):

- **Rayos X:** los electrones son absorbidos por el material, que se excita y posteriormente elimina energía en forma de rayos X.
- **Electrones Auger:** los electrones interactúan con la muestra y provocan la emisión de electrones de capas internas.
- **Electrones secundarios:** los electrones interactúan con la muestra provocando la emisión de electrones de capas externas. Estos electrones llevan información morfológica y poseen gran profundidad de campo.
- **Electrones retrodispersados:** Al interactuar con la muestra los electrones resultan retrodispersados. Estos electrones llevan información acerca de la morfología del material y de la densidad electrónica de la muestra (o de la región de la muestra con la que han interactuado); de modo que permiten visualizar las distintas fases presentes.

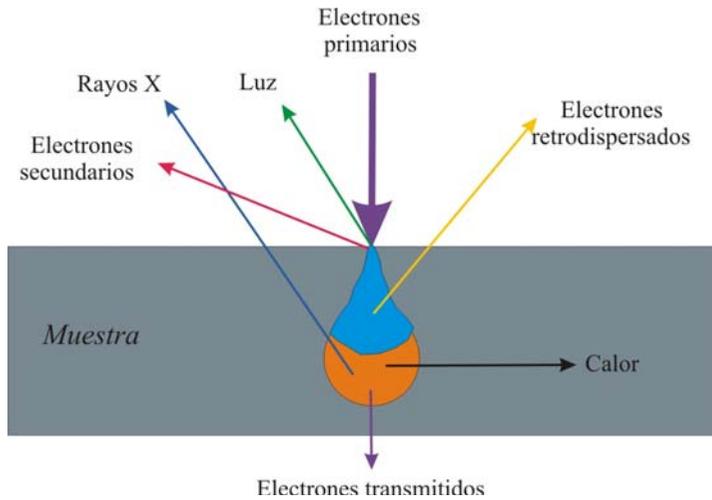


Figura 2.10. Incidencia y efectos del haz de electrones sobre un material en microscopía MEB.

Mediante esta técnica se caracterizó la microestructura de los materiales sinterizados. Para ello el microscopio empleado fue un microscopio electrónico de barrido de la casa ZEISS, modelo DSM 950. El equipo posee una unidad de microanálisis Oxford Link acoplada, mediante la cual se captan y se representan los rayos X emitidos como un espectro EDX. En este tipo de espectros se recogen señales de rayos X características de cada elemento de la tabla periódica y que varían de intensidad en función de las diferentes concentraciones.

En todos los casos estudiados en este trabajo las muestras observadas eran densas y pulidas. También se miraron las superficies de fractura de las muestras ensayadas en termofluencia.

2.3.4. Microscopía electrónica de barrido- emisión de campo (FE-SEM).

Frente a la microscopía MEB tradicional, los nuevos microscopios de barrido trabajan utilizando como fuente de electrones un emisor 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. Esta nueva generación de microscopios (FE-SEM) resultan más adecuados para la observación de muestras no conductoras o de tamaño de grano nanométrico.

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 2.11). En todos los casos, las muestras han sido metalizadas mediante metalización en vacío depositando sobre ellas cobre ya que al tratarse de muestras no conductoras es necesario este proceso para poder verlas con mayor facilidad.



Figura 2.11. Microscopio electrónico de emisión de campo Zeiss UltraPlus.

2.4. Caracterización funcional.

2.4.1. Propiedades mecánicas: 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 [8]. 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. Este tipo de ensayo se basa en el uso de un indentador de punta de diamante de geometría piramidal con un vértice de 136° , que indenta la superficie pulida de la muestra por aplicación de una carga.

Los ensayos de indentación (figura 2.12) en algunas cerámicas 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.

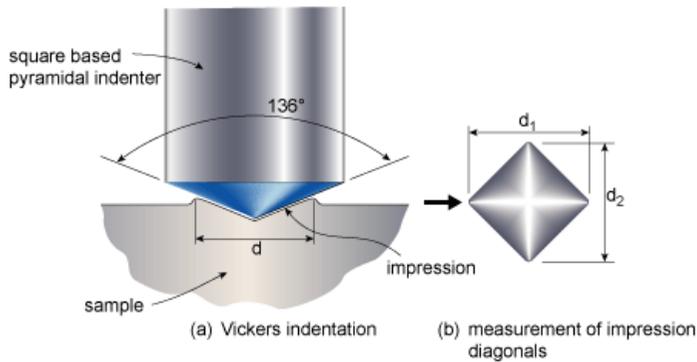


Figura 2.12. Ilustración del ensayo de dureza Vickers.

2.4.1.1. Dureza Vickers.

La dureza puede ser cuantificada por medio de la profundidad de penetración de un indente duro (habitualmente diamante) cargado perpendicularmente a la superficie plana del material a ensayar. La profundidad de penetración está relacionada con el área de contacto indente-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:

$$H_v = 1.8544 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (\text{Ec.5})$$

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 20 indentaciones para asegurar una buena media estadística de valores representativos de la dureza del material. Las huellas generadas en el material se miden automáticamente en el microindentador marcando el largo de cada diagonal. Con la medida de las dos diagonales el equipo genera automáticamente la carga generada y con estos datos a través de la ec. 6 se calcula la dureza del material ensayado.

2.4.1.2. Tenacidad por indentación.

La medida de tenacidad por indentación (figura 2.13) 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 los siguientes:

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

Una de las expresiones que relaciona la tenacidad K_{IC} con la carga aplicada y la longitud de las grietas fue la desarrollada por Miranzo et al. [9]

$$K_{IC} = \frac{0.047 \cdot P}{(d^{0.42} \cdot c^{1.08}) \cdot \left[f \cdot \frac{E}{H_V} \right]}; \frac{c}{d} > 2.8 \quad (\text{Ec. 6})$$

$$K_{IC} = \frac{0.0232 \cdot P}{(d \cdot c^{1/2}) \cdot \left[f \cdot \frac{E}{H_V} \right]}; \frac{c}{d} < 2.8 \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde:

$$f(E/H_V) = \frac{0.768 \cdot (E/H_V)}{0.05 + 0.612 \cdot \ln(E/H_V)} - 2 \quad (\text{Ec. 8})$$

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.

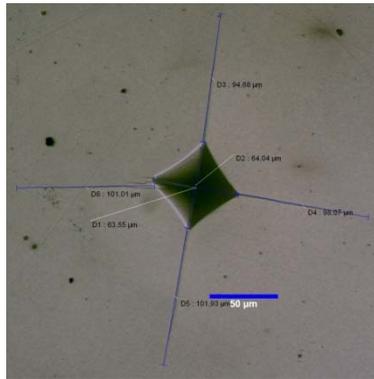


Figura 1. Fotografía de la indentación típica para medida de tenacidad.

Para las medidas de tenacidad por indentación se empleó Macro-micro-Durómetro marca LECO, modelo AMH43 automático. Las grietas se midieron a través de un microscopio marcando los dos extremos en cada una de las mismas.

2.4.1.3. Flexión en tres y cuatro puntos: determinación de la tensión de rotura.

El ensayo de flexión (figura 2.14) es de tipo estático y es el más empleado para medir la resistencia a la flexión de los materiales cerámicos.

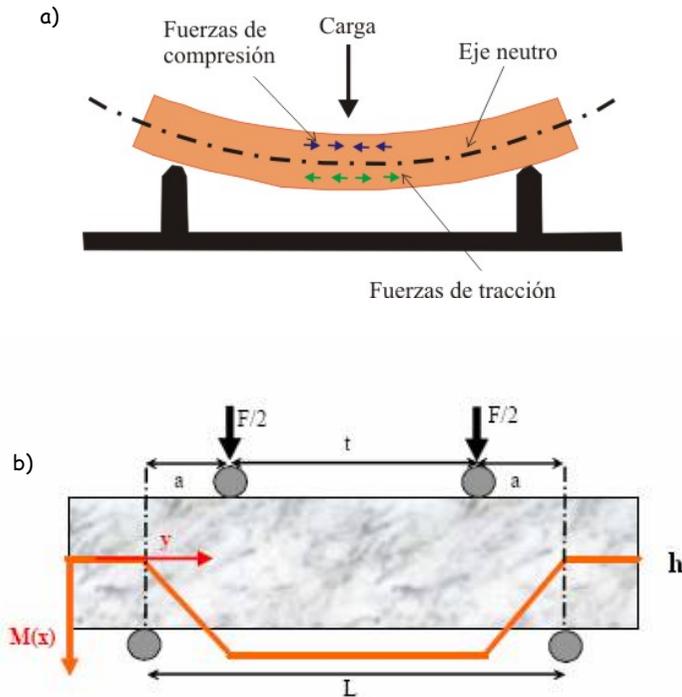


Figura 2.14. Ilustración de un ensayo de flexión en: a) tres puntos; b) cuatro puntos.

La resistencia a la flexión (σ_f) 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 o tensión de fractura en el ensayo de flexión se denomina módulo de rotura o resistencia a la flexión.

Para las pruebas de flexión, generalmente se mecanizan probetas de sección rectangular que se apoyan en dos soportes y donde se aplica una carga. La resistencia a la flexión, σ_f , se

define como el cociente entre el momento de flexión, M_B en el caso de la fractura de la probeta y su momento de resistencia, W .

Los ensayos de flexión se realizaron a temperatura ambiente por el método de tres y cuatro puntos, aplicando la carga tal como se presenta en la figura 2.14. La máquina empleada para ello fue una INSTRON modelo 8520.

Las probetas ensayadas fueron de geometría prismática. La resistencia a la flexión máxima se calcula por medio de las ecuaciones descritas a continuación:

$$\text{Probeta prismática 3 puntos: } \sigma_f = \frac{3 \cdot L \cdot Q}{2 \cdot a \cdot h^2} \quad (\text{ec. 9})$$

Donde σ_f es el módulo de rotura, Q la máxima carga aplicada, L la distancia entre los apoyos de la parte inferior y a y h son el ancho y alto, respectivamente, de la probeta para el caso de geometría prismática.

$$\text{Probeta prismática 4 puntos: } \sigma_f = 3P(L - t) / wh^2 \quad (\text{ec. 10})$$

Donde P es la carga aplicada, L es la distancia entre los apoyos inferiores; t la distancia entre apoyos superiores; w es el ancho y h el espesor, para una probeta prismática.

La ventaja del ensayo de flexión de 4 puntos es la zona libre de fuerzas de cizallamiento entre los puntos de aplicación de la fuerza del empujador doble. Se observa que el fenómeno de rigidización es mayor en flexión de 4 puntos que en flexión de 3 puntos. Por este motivo los valores obtenidos en el ensayo de flexión en 4 puntos son menores que en flexión en 3 puntos. En ambos caso se obtiene la carga de rotura de las probetas ensayadas y con este valor, junto con el resto de variables de la ec. 10, se calcula la resistencia a la flexión.

2.4.1.4. 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 un dispositivo de flexión en tres puntos realizado en alúmina de pureza 99.99%.

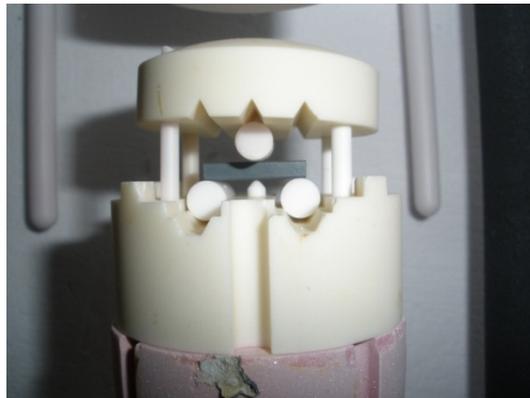


Figura 2.15. Dispositivo cerámico de flexión en tres puntos empleado en los ensayos de fluencia.

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 [10], que asume que, cuando la deformación en el material es muy pequeña, puede calcularse mediante la expresión simplificada siguiente:

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

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:

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

(ec.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 $mm \cdot s^{-1}$.

2.4.2. Caracterización magnética.

El estudio magnético de los materiales trata de obtener la respuesta de los mismos cuando se les aplica un campo magnético externo. Esta respuesta se puede expresar en términos de la permeabilidad magnética, μ , que es la relación entre el campo de inducción magnética, B , y el campo magnético, H , dentro del material:

$$\mu = \frac{B}{H} = \mu_r \mu_0 = \mu_0 (1 + \chi_m) \quad \text{Ec. 13}$$

Donde μ_r es la permeabilidad relativa, μ_0 la permeabilidad en el vacío y χ_m la susceptibilidad magnética del material.

El comportamiento magnético está determinado por las interacciones entre dipolos magnéticos, y estos dipolos a su vez están dados por la estructura electrónica del material con lo que, al modificar la microestructura, la composición o el procesamiento se pueden alterar las propiedades magnéticas. Por lo tanto, el estudio detallado de las propiedades magnéticas de los materiales puede ofrecer en algunos casos información interesante acerca de su composición y organización microscópica, así como ayudar a comprender su estructura magnética.

La caracterización magnética de los materiales se llevó a cabo mediante magnetometría de gradiente alterno.

2.4.2.1. Magnetometría de gradiente alterno (AGM).

La magnetometría de gradiente alterno (AGM, del inglés *Alternative Gradient field Magnetometer*) es una técnica muy sensible capaz de realizar un ciclo de histéresis en un tiempo muy corto. Se utiliza un campo de gradiente alterno para ejercer una fuerza periódica sobre una muestra imanada. La muestra se coloca en la punta de una varilla larga conectada a un elemento piezoeléctrico, como se ilustra en la figura 2.16. El gradiente de campo generado por las bobinas ejerce una fuerza alterna en la muestra proporcional a la magnitud del gradiente de campo magnético y al momento magnético de la muestra. La deformación resultante de la extensión se transmite al sensor piezoeléctrico y la señal de salida del elemento piezoeléctrico se detecta a la frecuencia de funcionamiento del campo gradiente. La señal del elemento piezoeléctrico aumenta en gran medida durante la operación a la frecuencia de resonancia mecánica del sistema de la muestra-capilar-piezo o cerca de ella.

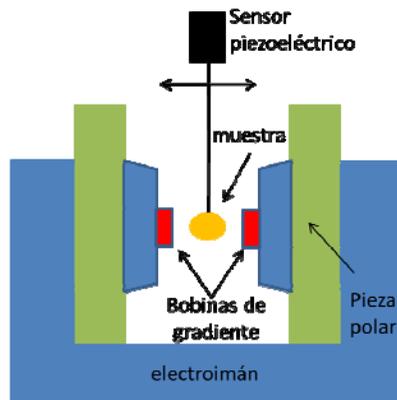


Figura 2.16. Esquema de un AGM.

Las medidas de los ciclos de histéresis se realizaron en un magnetrómetro de gradiente alterno de la casa MicroMag™ modelo 2900. Es un sistema muy útil para medir las propiedades magnéticas de una amplia gama de materiales ya que presenta muy alta sensibilidad (10 rms nemu - que corresponde a menos de 50 pg de hierro) y alta velocidad de medición (100 ms por punto).

2.5. Bibliografía.

- [1]. Stanciu, L.A., V.Y. Kodash, and J.R. Groza, *Effects of heating rate on densification and grain growth during field-assisted sintering of α -Al₂O₃ and MoSi₂ powders*. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 2001. **32**(10): p. 2633-2638.
- [2]. Wu, Y.J., J. Li, X.M. Chen, and K. Kakegawa, *Densification and microstructures of PbTiO₃ ceramics prepared by spark plasma sintering*. Materials Science and Engineering: A, 2010. **527**(20): p. 5157-5160.
- [3]. C. J. Brinker, G.W.S., *Sol-Gel Science*. Academic Press, 1990.
- [4]. Krieven W.M., R.B.R., *SOFC powder synthesis by the organic steric entrapment method*. Full cell technologies: State and Perspectives., 2005: p. 381-394.
- [5]. Lee S.J., K.W.M., *Synthesis and hydration study of Portland cement components prepared by the organic steric entrapment method*. Materials and structures, 2005. **38**(275): p. 87-92.
- [6]. <http://www.ing.unitn.it/maud/>
- [7]. Luisa, L.C.M., *Estudio mineralogico de suelos agricolas por espectroscopia Mossbauer*. Tesis doctoral, 2001.
- [8]. Elssner, G., H. Hoven, G. Kiessler, P. Wellner, and R. Wert, *Chapter 6 - Analysis of hardness testing indentations*, in *Ceramics and Ceramic Composites*. 1999, Elsevier Science: New York. p. 144-158.
- [9]. Miranzo, P. and J.S. Moya, *Elastic/plastic indentation in ceramics: a fracture toughness determination method*. Ceramics International. **10**(4): p. 147-152.
- [10]. Hollenberg, G.W., G.R. Terwilliger, and R.S. Gordon, *Calculation of stresses and strains in four- point bending creep tests*. Journal of the American Ceramic Society, 1971. **54**(4): p. 196-199.

3

Materiales de partida

3. MATERIALES DE PARTIDA.

3.1. Alúmina.

La α -alúmina es un compuesto químico formado por oxígeno y aluminio cuya fórmula molecular es Al_2O_3 y con una estructura romboédrica de grupo espacial $R3c$. Cada ión de aluminio está enlazado a seis iones de oxígeno en la forma de un octaedro distorsionado y cada ión de oxígeno está enlazado a cuatro iones de aluminio en la forma de un tetraedro distorsionado [1]. Cada ión de aluminio ocupa dos tercios de los intersticios octaédricos. La figura 3.1 muestra la estructura de la α -alúmina.

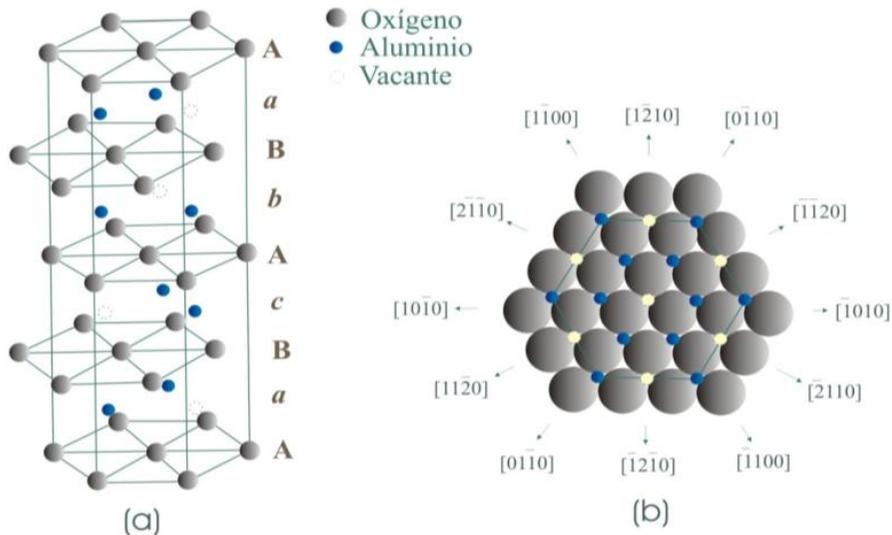


Figura 3.1. (a) Secuencia de apilamiento $AaBbAcBaA$ de la α -alúmina; (b) Plano basal presentando la subred aniónica hexagonal compacta y los cationes ocupando $2/3$ de los intersticios octaédricos.

Existen otras formas de alúmina que corresponden a estructuras metaestables y pueden ser divididas en dos categorías: con empaquetamiento fcc (cúbico centrado en las caras) o con empaquetamiento hcp (hexagonal compacto) de los aniones de oxígeno. Las estructuras de Al_2O_3 basadas en el empaquetamiento fcc de oxígenos incluyen las alúminas de transición γ (cúbica), η (cúbica), θ (monoclínica), y δ (tetragonal u ortorrómbica), mientras que las estructuras de Al_2O_3 basadas en el empaquetamiento hcp están representadas por las

alúminas de transición α (romboédrica), κ (ortorrómbica), y χ (hexagonal). Algunas fases de Al_2O_3 monoclinica han sido identificadas recientemente por diversos autores como Levin y Brandon [2].

En la Tabla I se muestran algunas propiedades características de la α -alúmina.

<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>
Densidad ($g\ cm^{-3}$) (25°C)	3.987
Punto de Fusión (°C)	2100
Dureza - Vickers (GPa)	15-20
Módulo de Young (GPa)	300-400
Resistencia a la Compresión (MPa)	2200-2600
Resistencia a la Tracción (MPa)	260-300

Tabla I. Propiedades de la α -alúmina.

La alúmina empleada en los estudios realizados en la síntesis y sinterización de hexaluminato de calcio (CA_6) es una alfa alúmina comercial nanométrica de la casa Taimei ($\alpha-Al_2O_3$ TAIMEI TM-DAR) con una pureza >99%,

Al polvo comercial de alúmina se le ha realizado un análisis granulométrico para determinar su distribución de tamaños de partícula. En la figura 3.2 se muestran los resultados obtenidos mediante un equipo Analysette 22 de Fritsch.

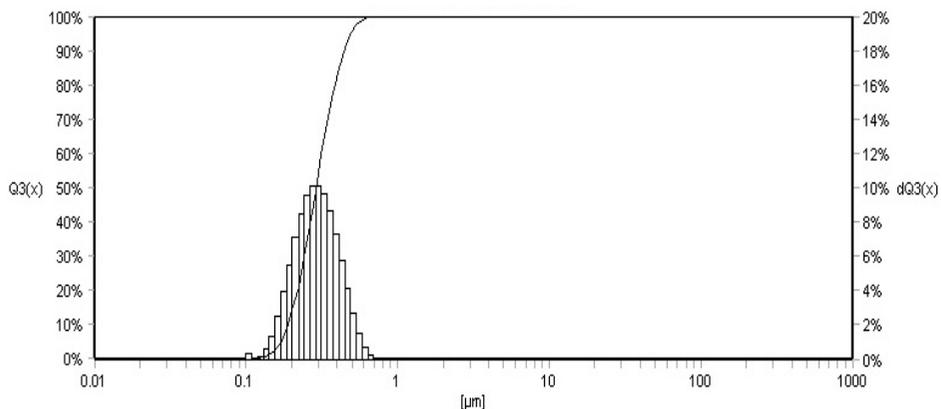


Figura 3.2. Análisis de tamaño de partícula de la $\alpha-Al_2O_3$ comercial empleada.

La α -alúmina seleccionada presenta una distribución de tamaño monomodal con un tamaño medio en torno a $0,3 \mu\text{m}$.

3.2. Carbonato de calcio.

El carbonato de calcio es un mineral y como tal, el principal componente de muchos tipos de rocas carbonatadas de diversos orígenes. Se obtiene como resultado de la micronización de calizas muy puras ($> 98\% \text{CaCO}_3$), normalmente cretas, calizas, mármoles, venas de calcita o travertino, y es empleado fundamentalmente como carga en diferentes industrias.

La calcita es el mineral más estable que existe de carbonato de calcio, frente a los otros dos polimorfos con la misma fórmula química aunque distinta estructura cristalina: el aragonito y la vaterita, más inestables y solubles. La cristalografía de la calcita corresponde a una estructura hexagonal descrita como R-32/m. Son cristales de estructuras extremadamente variadas, generalmente muy complicadas. Han sido descritas más de 300 formas distintas. Las 3 estructuras más importantes son las siguientes (figura 3.3):

- Prismático en prismas cortos o largos.
- Romboédrico.
- Escalenoédrico, frecuentemente con caras de prisma y truncaduras romboédricas.

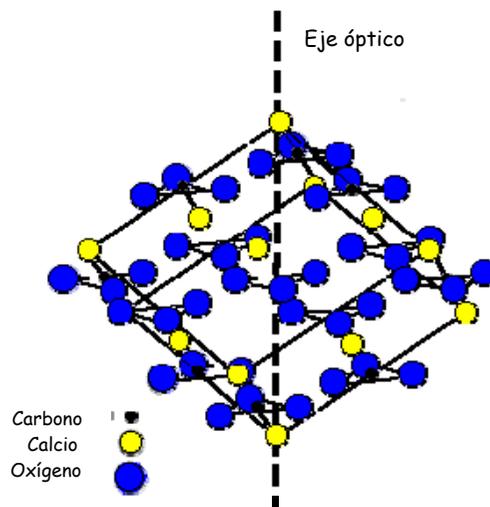


Figura 3.3. Estructura cristalográfica romboédrica de la calcita.

Las propiedades físico-químicas más relevantes de la calcita son las siguientes:

<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>
Densidad (g cm⁻³) (25°C)	2.60-2.75
Punto de Fusión (°C)	900
Dureza - Vickers (GPa)	0.12
Solubilidad (g CaCO₃/100g H₂O)	1.3 · 10 ⁻³

Tabla II. Propiedades de la calcita.

En este trabajo, se han probado dos carbonatos de calcio como precursores, CaCO₃ de Sigma-Aldrich y CaCO₃ de Asturcal, con diferentes granulometrías y ambos con una pureza >99%. El propósito es observar si la diferencia en el tamaño de grano influye en la formación del producto final. En las figuras 3.4 y 3.5 se muestran los resultados del análisis de tamaño de partícula por difracción láser para estos dos precursores.

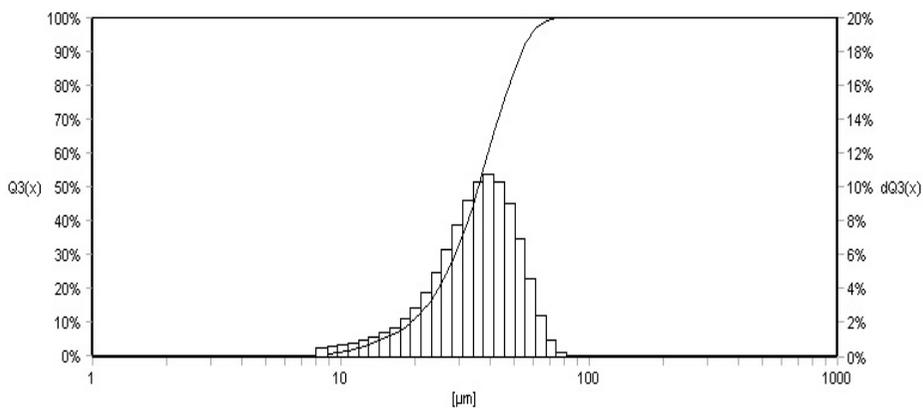


Figura 3.4. Análisis de tamaño de partícula del CaCO₃ Sigma-Aldrich.

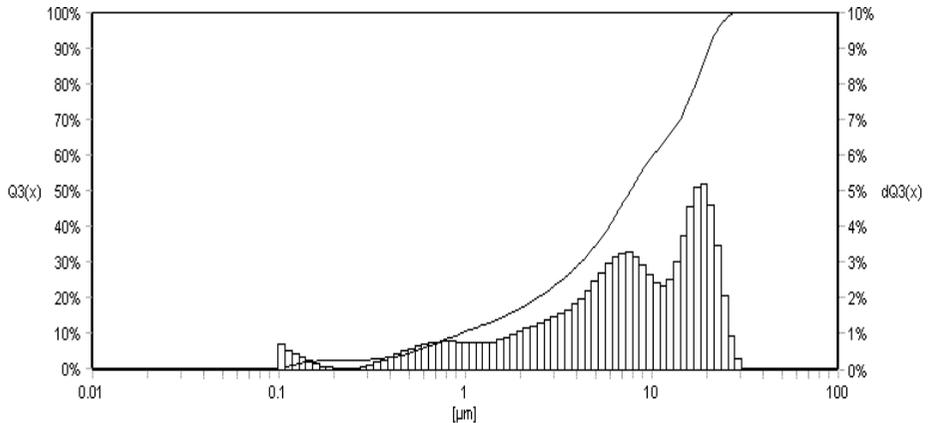


Figura 3.5. Análisis de tamaño de partícula del CaCO_3 Asturcal.

Como se puede observar en las gráficas, el tamaño de grano promedio del CaCO_3 Sigma-Aldrich es bastante mayor que el del CaCO_3 Asturcal, siendo la media $36 \mu\text{m}$ y $8 \mu\text{m}$, respectivamente. En el caso del carbonato de Sigma-Aldrich la distribución de tamaños de partícula es monomodal tomando valores entre 8 y $100 \mu\text{m}$. En el caso del carbonato de Asturcal la distribución es multimodal y las partículas más grandes no superan los $30 \mu\text{m}$.

3.3. Óxido de hierro (III).

El óxido de hierro (III), conocido como hematita, aparece en el metal tras su exposición al aire durante tiempo. Tienen varias formas estructurales: α -corindón y γ -espinela. Cristaliza en el mismo sistema que la alúmina en la dirección perpendicular al plano basal (001), las capas de empaquetamiento cerrado de átomos de oxígeno se alternan con dos capas de $1/3$ de átomos de hierro (bicapas) (figura 3.6). En el bulk la distancia entre las capas de oxígeno-hierro es de 0.844 \AA y entre las dos capas de hierro es de 0.603 \AA . En la estructura electrónica del bulk el estado de spin de mínima energía para el hierro es un ordenamiento antiferromagnético, donde todos los átomos de hierro en una bicapa están ordenados paralelamente y con spins opuestos. No conduce la electricidad debido a la localización electrónica presente en el centro metálico, que impide la formación de bandas de conducción. Puede ser semiconductor si el óxido es no estequiométrico. La hematita es un material antiferromagnético por debajo de la temperatura de transición de Morin a 250K , antiferromagnético o débilmente ferromagnético por encima de la temperatura de transición

de Morin y por debajo de la temperatura de Néel a 948K, y paramagnético por encima de la temperatura de Néel.

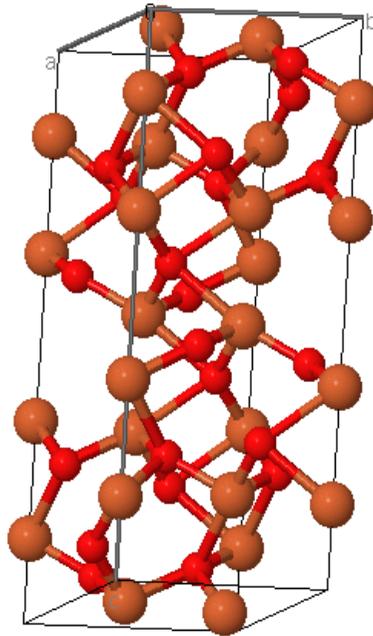


Figura 3.6. Estructura de la hematita.

Las propiedades físico-químicas más destacadas de la hematita son las siguientes:

<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>
Densidad (g cm^{-3}) (25°C)	5.0-5.3
Dureza - Vickers (GPa)	5.5-6.5

Tabla III. Propiedades de la hematita.

3.4. Nitrato de calcio, nitrato de aluminio y nitrato de hierro.

Para llevar a cabo el método sol-gel en medio acuoso se ha utilizado nitrato de calcio (Sigma-Aldrich), nitrato de aluminio (ABCR) y nitrato de hierro de (ABCR), hidratados. Son excelentes precursores para la producción de compuestos de elevada pureza, así como ciertos catalizadores y materiales nanoestructurados.

Todos los nitratos metálicos son sales inorgánicas formadas por un catión que es el metal (M^{n+}) y un anión que es el nitrato (NO_3^-). El nitrato de calcio tiene una pureza superior al 99%. El nitrato de aluminio presenta una pureza superior al 98%. El nitrato de hierro es una fuente de hierro altamente soluble en agua y al igual que para el nitrato de calcio, éste presenta una pureza superior al 99%.

3.5. Mullita.

La mullita no tiene una composición única sino que existe un rango de solución sólida. En general, la fórmula de la mullita se puede expresar como $Al_4+2xSi_2-2nO_{10-x}$ con x comprendido entre 0.2 y 0.9. El método de síntesis determina la composición exacta de la mullita obtenida:

- Mullita sinterizada "sinter mullite": se obtiene mediante reacción en estado sólido de los materiales de partida. La fase obtenida por esta ruta es la mullita 3/2 con $x=0.25$.
- Mullita fundida "fused mullite": se sintetiza mediante cristalización del fundido de la mezcla. Suele obtenerse una mullita rica en alúmina, fase 2/1 con $x=0.40$.
- Mullita química: engloba las rutas de síntesis a partir de precursores de elevada pureza, como los procesos sol-gel, precipitación, etc., en los que la composición depende de los reactivos empleados y de la temperatura a la que se lleva a cabo la síntesis.

La mullita cristaliza en el sistema ortorrómbico y su estructura está relacionada estructuralmente con la de la silimanita, cuya fórmula es Al_2SiO_5 . La silimanita está compuesta por octaedros de AlO_6 enlazados a través de los bordes en dirección paralela al eje c formando cadenas (Figura 3.8). Las cadenas de Al están entrelazadas con

cadenas dobles formadas por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 alternativamente. En este trabajo se utiliza una mullita 3/2 de la casa Cermatco.

En la tabla IV se recogen los parámetros estructurales correspondientes a las fases 3/2 y 2/1 de la mullita en comparación con los de la silimanita [3].

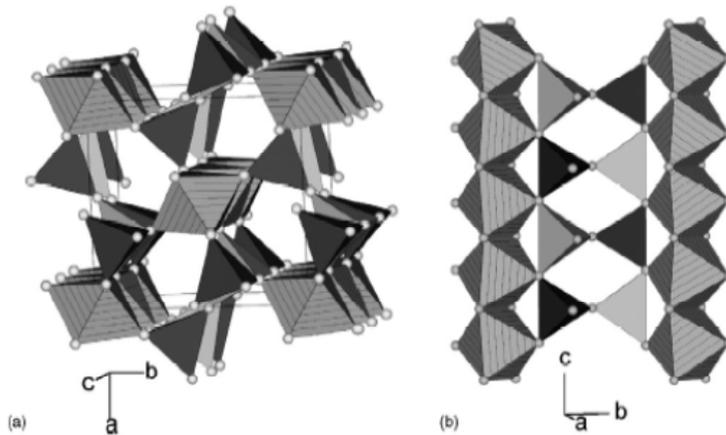


Figura 3.8. Estructura cristalina de la silimanita: a) proyección en el eje c; b) proyección en el eje a.

Composición x	Nombre	Grupo espacial	Parámetros de red			
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
0	Silimanita	Pbnm	7.486	7.675	5.775	331.8
0.25	Mullita 3/2	Pbam	7.553	7.686	2.8864	167.6
0.40	Mullita 2/1	Pbam	7.588	7.688	2.8895	168.6

Tabla IV. Datos estructurales de las mullitas 3/2 y 2/1.

Las propiedades más destacables de la mullita utilizada en este trabajo son las siguientes:

<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>
Densidad (g cm^{-3}) (25°C)	3.16
Dureza - Vickers (GPa)	11
Módulo de Young (GPa)	100-220
Tenacidad (MPa/m^2)	2.6

Tabla V. Propiedades de la mullita.

3.6. Bibliografía.

- [1]. Cawley, J.D., *Binary Oxide Ceramics: Al₂O₃, ZrO₂. Structure and Properties.* Encyclopedia of Materials: Science and Technology. ISBN: 0-08-0431526: p. 524-533.
- [2]. Levin, I. and D. Brandon, *Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences.* Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(8): p. 1995-2012.
- [3]. *Mullite and Mullite Matrix Composites; vol. 6.S;* edited by Somiya, R.E.D., and J.A. Pask,. (American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990).

4

Síntesis de CA_6

4. SÍNTESIS DE HEXALUMINATO DE CALCIO.

4.1. Introducción.

El hexaluminato de calcio es un compuesto cerámico ampliamente utilizado en la industria por sus buenas propiedades térmicas y mecánicas. Su formación y sus usos en la industria cerámica han sido ampliamente estudiados destacando la importancia de este material cerámico tanto como componente en materiales compuestos con matriz de alúmina, alúmina - espinela, etc. como en cerámicas monolíticas [1-8].

En el contexto de los materiales cerámicos, el hexaluminato cálcico tiene su importancia tanto en las denominadas cerámicas tradicionales como en las cerámicas avanzadas. El hexaluminato cálcico es la única fase no hidratable en el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ y presenta las mejores propiedades térmicas entre los compuestos intermedios de este sistema. Actualmente se tiende a utilizar cementos con mayor contenido en alúmina y, por tanto, de mayor refractariedad, puesto que el punto de fusión de los diferentes aluminatos se incrementa con el contenido en alúmina [9-10]. El CA_6 se utiliza para modificar el hábito de crecimiento de grano de materiales densos de alúmina provocando una mejora de las propiedades mecánicas debido a su alto contenido en la misma [11-13].

Aunque la susceptibilidad de la cerámica a pequeñas imperfecciones durante el procesado implica que no es fácil hacer y conformar cerámicas de calidad suficientemente elevada, el valor potencial de los materiales cerámicos crece, lo que hace que merezca la pena continuar explorando nuevas vías para lograr virtualmente la perfección en el procesado. Sin embargo, la aplicación industrial de los materiales cerámicos depende de la capacidad que se tenga para consolidar estos materiales en cuerpos densos. Para obtener materiales con propiedades mejoradas resulta interesante recurrir a técnicas de sinterización no convencionales. Entre las distintas posibilidades, la técnica de sinterización no convencional SPS (*Spark Plasma Sintering*) aparece como una de las más prometedoras.

La sinterización por SPS permite controlar los mecanismos de sinterización y densificación. Sin embargo, este control no ha sido tan ampliamente estudiado en los procesos de "sinterización reactiva" y son escasos los trabajos [1, 6, 14] en los que se aborda este tipo de sinterización mediante este método no convencional de sinterización. En este trabajo se muestra un estudio de la sinterización reactiva en el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ por SPS. En la

práctica, la sinterización reactiva tiene deficiencias, por lo que el proceso se encuentra en poco uso. Algunas de estas deficiencias son las siguientes: las reacciones implican cambios de energía que son considerablemente mayores que los cambios en las energías de superficie, y como resultado, pueden dar lugar a microestructuras que inhiben la densificación. Además hay un alto riesgo de obtener productos químicamente heterogéneos como consecuencia de reacciones incompletas y dificultades en el control de la microestructura derivados de la complejidad añadida introducida por la propia reacción [15]. Apoyados en las posibilidades que ofrece el SPS decidimos combinar esta técnica y el proceso de sinterización reactiva para intentar solventar estas deficiencias.

En este capítulo se va a desarrollar cómo se ha llevado a cabo la síntesis de hexaluminato de calcio a partir de distintos precursores y por diferentes métodos de síntesis convencionales y no convencionales. Además se verá cómo afectan los diferentes parámetros de sinterización no convencional a su obtención, densidad, dureza y resistencia a la fractura y cómo las microestructuras del material dan lugar a propiedades mecánicas diferentes.

4.2. Síntesis de CA_6 .

Se han seguido dos métodos de procesamiento y síntesis para la formación de hexaluminato de calcio (figura 4.1): proceso sol-gel y mezcla de polvos. Mediante sol-gel la síntesis se ha llevado a cabo en horno convencional y se ha realizado su sinterización mediante SPS. Por mezcla de polvos se ha estudiado la formación de CA_6 mediante síntesis en horno convencional con una posterior sinterización en SPS y mediante sinterización reactiva en SPS y así comparar ambas técnicas y buscar la manera de obtener hexaluminato de calcio más puro a menor temperatura y en cortos periodos de tiempo.

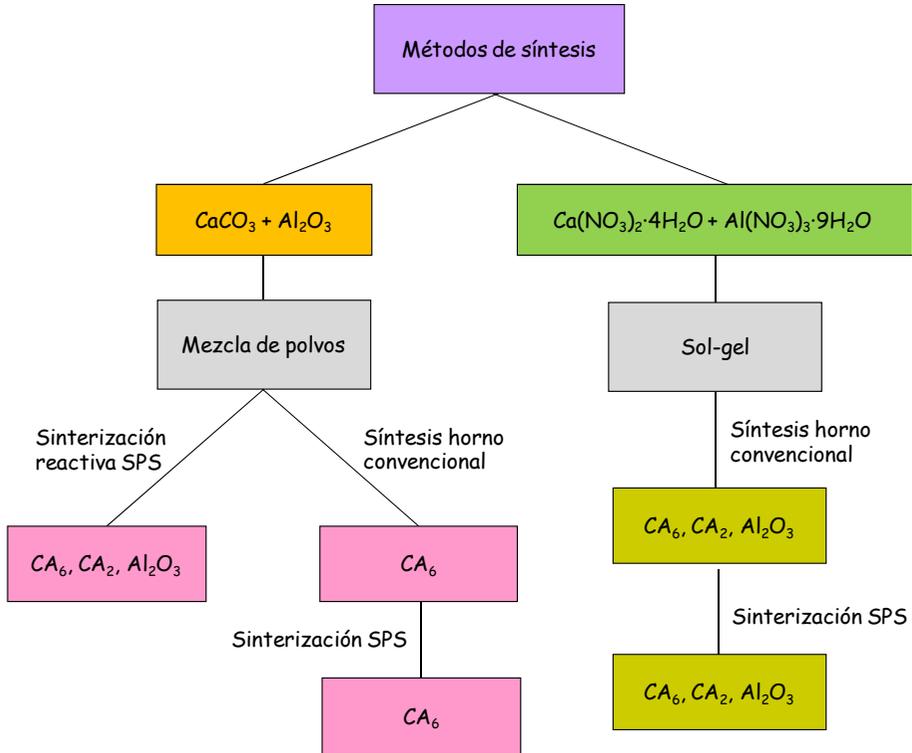


Figura 4.1 Diferentes métodos de síntesis de hexaluminato de calcio.

4.2.1. Sinterización reactiva de CA_6 por SPS mediante mezcla de polvos.

En este trabajo, se han probado dos carbonatos de calcio como precursores, $CaCO_3$ de Sigma-Aldrich y $CaCO_3$ de Asturcal, con diferentes granulometrías. El propósito es observar si la diferencia en el tamaño de grano influye en la síntesis del producto final. En las figuras 4.2 y 4.3 se muestran los resultados del análisis de tamaño de partícula por difracción láser para estos dos precursores.

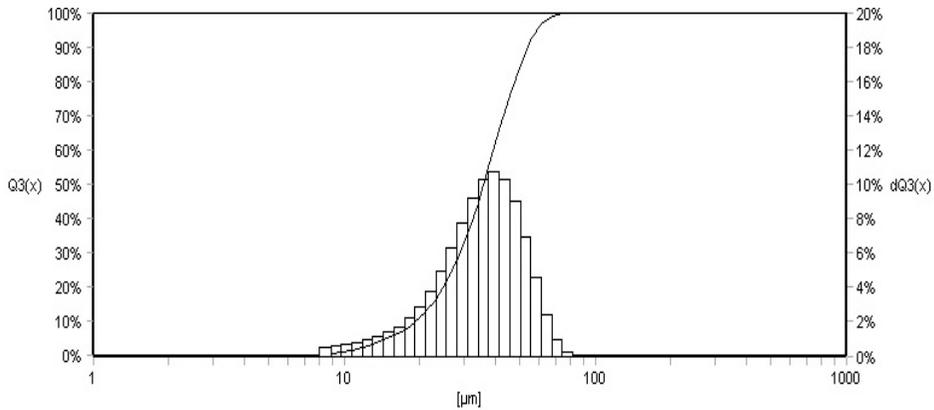


Figura 4.2. Análisis de tamaño de partícula del CaCO_3 Sigma-Aldrich.

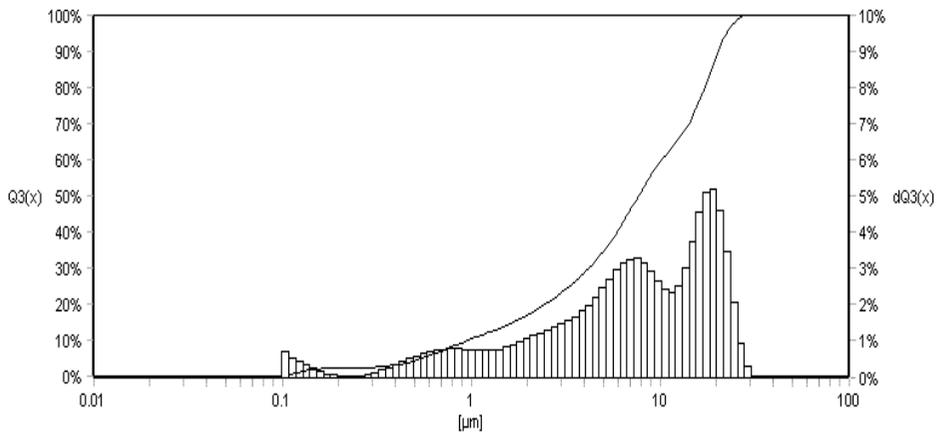


Figura 4.3. Análisis de tamaño de partícula del CaCO_3 Asturcal.

Como se puede observar en las gráficas, el tamaño de grano promedio del CaCO_3 Sigma-Aldrich es bastante mayor que el del CaCO_3 Asturcal, siendo $36 \mu\text{m}$ y $8 \mu\text{m}$ respectivamente; lo que se espera que tenga una importante influencia sobre la formación de CA_6 .

Además, estos dos precursores se caracterizaron por DRX (figura 4.4) comprobándose que no existían otras fases que pudieran influir en dicha síntesis.

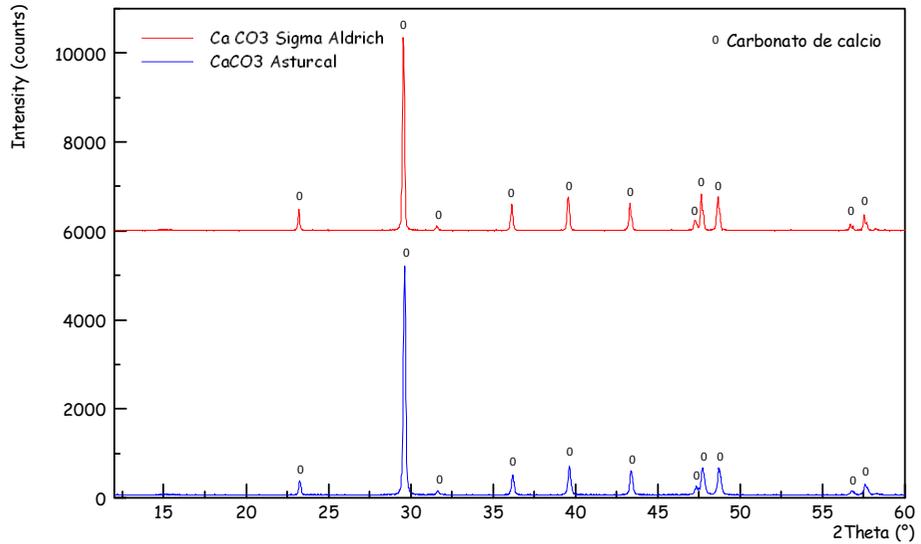


Figura 4.4. DRX del CaCO_3 Sigma-Aldrich y CaCO_3 Asturcal.

Para la sinterización reactiva se utilizaron dos mezclas de polvos basadas en dos carbonatos: Sigma-Aldrich y Asturcal, moliéndose de dos formas distintas una de las mezclas, como se muestra en la figura 4.5, donde se detalla el procedimiento experimental. Teniendo en cuenta el esquema anterior y con cada método utilizado, se realizaron diferentes tratamientos térmicos con el fin de obtener CA_6 denso y puro. La sinterización reactiva, es decir, la formación y densificación simultánea de hexaluminato de calcio, se realizó con los dos carbonatos cálcicos utilizados.

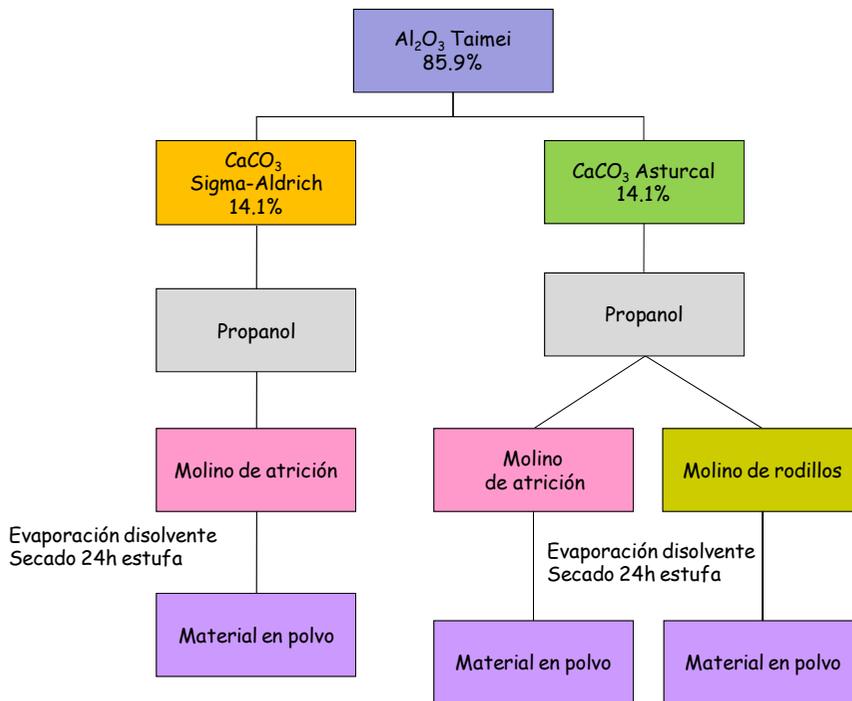


Figura 4.5. Esquema de procesamiento del polvo que se sinterizó mediante SPS.

En primer lugar se estudió de forma detallada la obtención de CA_6 denso utilizando una de las mezclas, mediante la variación de distintos parámetros de sinterización en el Spark Plasma Sintering (SPS). Esta mezcla es la de Al_2O_3 con $CaCO_3$ de Sigma-Aldrich obtenida por molienda de atrición y secada en estufa durante 48 horas. Se han variado los siguientes parámetros con este carbonato para observar la influencia en la densificación y formación de CA_6 durante el proceso de sinterización: temperatura de sinterización, presión, rampa de calentamiento y tiempo de estancia a la máxima temperatura. La influencia del tamaño o no del grano en la sinterización de hexaluminato de calcio se describe al final del capítulo, utilizando además del carbonato de calcio de Sigma-Aldrich, el de Asturcal que, como hemos visto, tiene distinta granulometría.

- **Temperatura de sinterización.**

Una de las ventajas ampliamente comentada en diferentes estudios es que el SPS tiene la capacidad de disminuir la temperatura de sinterización de los materiales por debajo de la temperatura de sinterización en horno convencional [16-18]. Para este trabajo hemos utilizado tres temperaturas diferentes (1500, 1600 y 1700 °C). El resto de parámetros de sinterización (presión, rampa de calentamiento y tiempo de estancia) se han ido modificando para ver las condiciones más favorables de densificación y formación de hexaluminato de calcio.

Los valores de densidad relativa están calculados a partir de los datos de densidad aparente, obtenidos por el método de Arquímedes y tomando como valor de densidad real el valor obtenido por picnometría de He, para cada muestra sinterizada y molida. De igual manera, el porcentaje de hexaluminato de calcio formado durante la sinterización está cuantificado utilizando el método Rietveld que se observa en la figura 4.6 para la muestra sinterizada a 1700°C con una rampa de calentamiento de 5°C/min y un tiempo de estancia de 10 min. En el análisis se representa mediante línea de puntos azul el difractograma teórico de cada compuesto cuantificado. La línea negra representa el difractograma experimental obtenido para la muestra sinterizada. El recuadro inferior representa los puntos coincidentes entre el difractograma experimental y teórico.

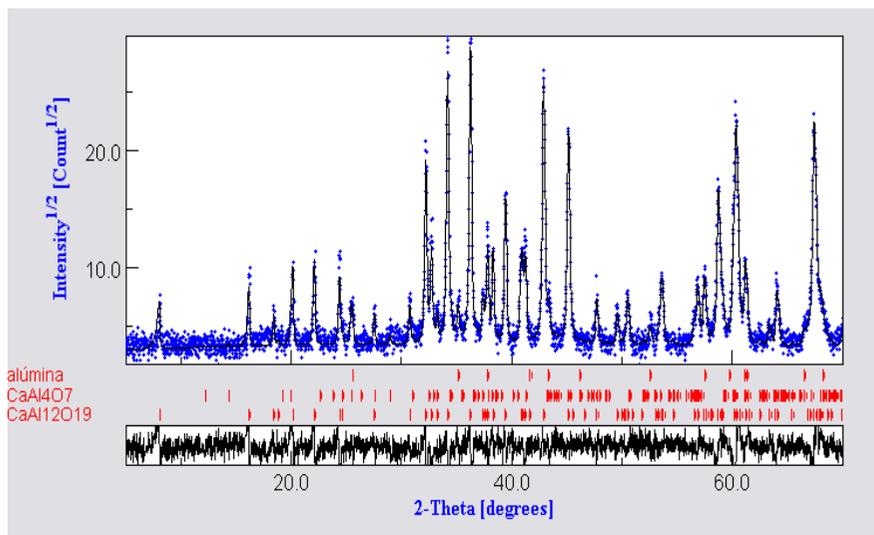


Figura 4.6. Cuantificación de fases por Rietveld. CA₆-1700-5°C/min-10 min.

Con el fin de entender las propiedades físico-químicas de los materiales y poder mejorarlas, es imprescindible conocer su estructura atómica. El método de Rietveld ha demostrado ser superior a cualquier otro método utilizado en el estudio de policristales, como los basados en la separación de picos independientes o en el uso de las intensidades integradas de los grupos de picos solapados [19]. Resuelve la aparente falta de información inherente a los espectros de policristal como resultado de los severos solapamientos existentes, de tal modo que en muchos casos puede competir con los métodos de monocristal, especialmente cuando estos están sujetos a errores sistemáticos asociados a su crecimiento.

La resolución o refinamiento de una estructura en policristal, nos habla de la estructura promedio de nuestro material, por tanto, lo podemos considerar un método integral. Los errores que se cometen mediante la aplicación de este método son <0.01% si consideramos un pico definido en un intervalo de tres veces su anchura a media altura respecto a su posición central 2θ . Para ángulos de difracción altos ($2\theta > 90^\circ$), pueden producirse solapamientos de más de 10 picos, además existen regiones en un difractograma donde ningún pico contribuya y, por tanto, se encontrarán fuera del proceso de cálculo, sólo ponderadas por la corrección del fondo y sin ningún contenido de información relevante [19-20].

- **Rampa de calentamiento.**

Para cada una de las temperaturas de sinterización, se lleva a cabo un estudio de la influencia de la rampa de calentamiento. Para ello, se fija la presión y el tiempo de estancia, variando la rampa de calentamiento para estudiar el efecto que tiene sobre los parámetros de estudio: densidad y porcentaje de CA_6 formado. En las figuras 4.7 y 4.8 se presentan los resultados obtenidos.

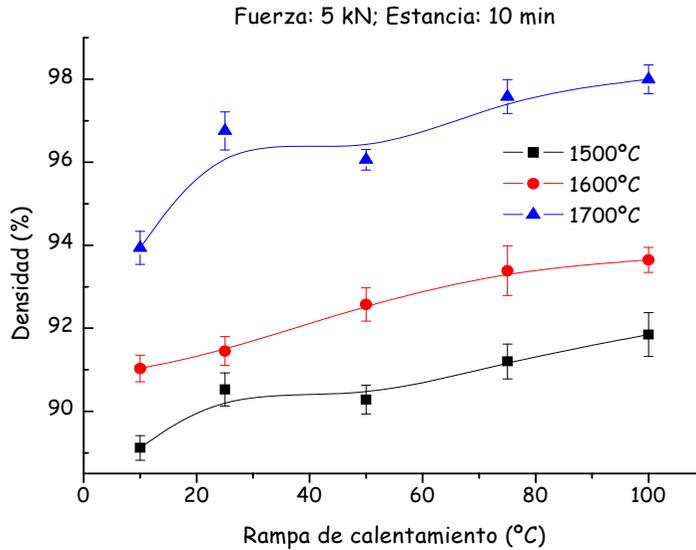


Figura 4.7. Variación de la densidad en función de la rampa de calentamiento para diferentes temperaturas de sinterización.

Al aumentar la rampa de calentamiento la densidad aumenta para las tres temperaturas de trabajo (1500, 1600 y 1700 °C), siendo las muestras sinterizadas a 1700 °C las que presentan los cambios más significativos. A 10 °C/min se obtiene un 94% mientras que a 100 °C/min la densidad es del 98%. Así, queda patente una de las ventajas del SPS: poder utilizar rampas de calentamiento elevadas y conseguir densidades elevadas.

Durante el proceso de sinterización las interfases sólido-vapor se transforman en interfases sólido-sólido. En el caso de la densificación, las partículas, inicialmente supuestas esféricas, cambian de forma, los centros de las partículas se acercan y el volumen de la muestra decrece. El área superficial tiende a convertirse en área de borde de grano. La energía de un borde de grano es menor que la energía de las dos superficies libres que son eliminadas cuando se forma el borde y, por lo tanto, la energía total del sistema se reduce. Es útil representar el comportamiento resultante tras la sinterización de un material en gráficas conocidas como curvas tamaño de grano versus densidad, tal como se representa en la figura 4.8. Típicamente un material seguirá el camino denotado por la *curva y*, donde la densificación y el crecimiento de grano ocurren simultáneamente. Sin embargo para obtener densidades cercanas a la teórica, el crecimiento de grano tiene que ser suprimido hasta que la mayor parte de la contracción haya ocurrido; es decir, el sistema debe seguir la

trayectoria denotada por la *curva z*. Un material que sigue la *trayectoria x*, sin embargo, no densificará lo suficiente y tendrá una microestructura final porosa y compuesta por granos grandes. Una vez formados los poros, éstos son cinéticamente muy difíciles de eliminar, e incluso pueden ser termodinámicamente estables en cuyo caso sería imposible eliminarlos definitivamente [21].

Por esta razón, para obtener un cuerpo con una densidad próxima a la teórica es necesario modificar los mecanismos de difusión durante la sinterización [16, 21-25], favoreciendo aquellos que mejoran la densificación y evitando los que generan un crecimiento de grano.

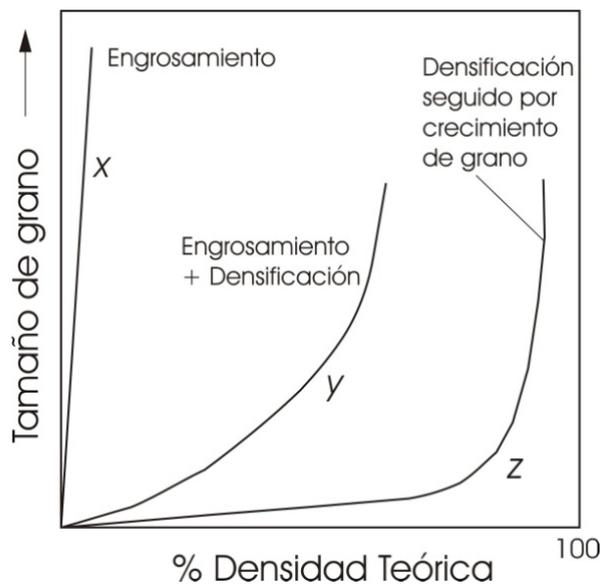


Figura 4.8. Evolución de tamaño de grano versus densidad para densificación (curva z) y crecimiento de grano (curva x). La curva y presenta un polvo para el cual el crecimiento de grano y la densificación están ocurriendo simultáneamente [21].

En cuanto al porcentaje de CA_6 formado, los resultados obtenidos han sido los siguientes (Fig. 4.9).

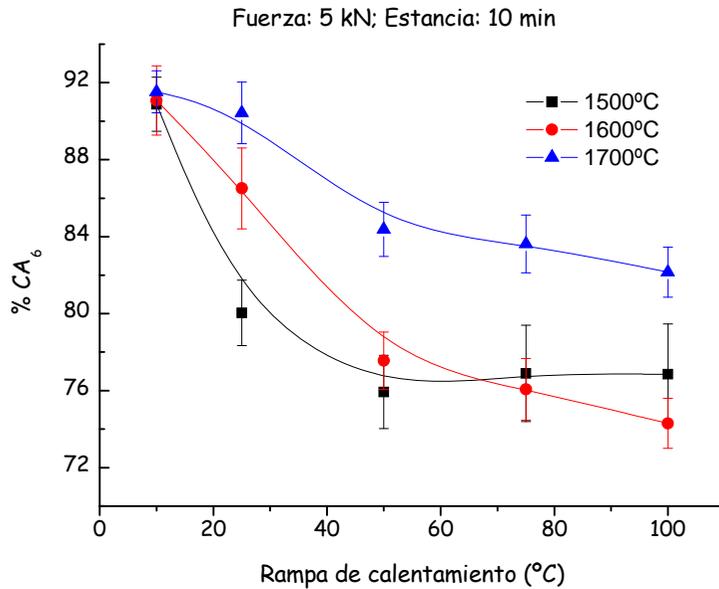


Figura 4.9. Porcentaje de CA_6 formado en función de la rampa de calentamiento a las diferentes temperaturas de sinterización.

Para el porcentaje de CA_6 ocurre lo contrario que con la densidad, al aumentar la rampa de calentamiento se forma menor cantidad de CA_6 . Se puede ver una clara disminución hasta los $50^{\circ}C/min$. Por tanto, la rampa de calentamiento que permite obtener un mayor grado de transformación sería la de $10^{\circ}C/min$ alcanzándose valores del 92% de CA_6 . Este resultado va en el sentido esperado ya que cuanto más rápido sea el proceso, menos tiempo tienen los precursores para reaccionar y formar el producto deseado, indicando que esta reacción es un proceso cinético lento [25].

- **Presión aplicada.**

En este caso se hace un estudio de la influencia de la presión (5, 10, 15 y 20 kN,) sobre la formación de CA_6 y la densidad para las tres temperaturas de sinterización. Se ha fijado la estancia en 10 min y la rampa de calentamiento en $10^{\circ}C/min$, ya que, como se mostró

anteriormente, era la que favorecía la formación de hexaluminato cálcico. En la figura 4.10 se muestran las densidades alcanzadas.

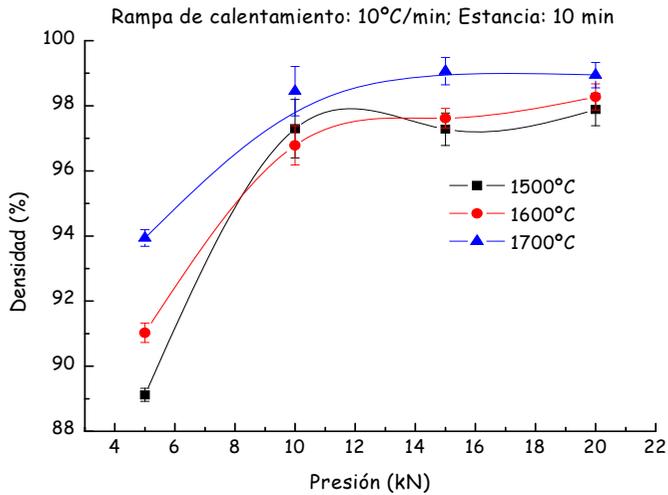


Figura 4.10. Variación de la densidad con la fuerza a las temperaturas de sinterización.

Las líneas representadas son guías para el ojo que únicamente muestran la tendencia seguida en cada caso. Como ocurría con la rampa de calentamiento, al aumentar la presión aumenta la densidad del material sinterizado. Cuando el cuerpo en verde se sinteriza bajo una fuerza aplicada se produce un aumento de la densificación a la misma temperatura. La presión tiene tanto un papel mecánico como un papel intrínseco. Mecánicamente la presión tiene un efecto directo sobre la redistribución de las partículas y la destrucción de los aglomerados. El efecto intrínseco de la presión se puede evaluar a partir de la fuerza motriz de la sinterización (ec.1)

$$\frac{d\rho}{(1-\rho)dt} = B \left(g \frac{\gamma}{x} + P \right) \quad (\text{ec.1})$$

El primer término del lado derecho de ecuación 1 representa la fuerza motriz intrínseca para la sinterización, mientras que el segundo término representa la contribución intrínseca a la fuerza impulsora de la presión aplicada. La importancia de la presión en la sinterización por

tanto, depende de las magnitudes relativas de los dos términos. Cuando el tamaño de partícula es pequeño, la contribución relativa de la presión es pequeña, pero llega a ser significativo a medida que aumenta el tamaño de partícula, mecanismo que ocurre durante la sinterización. La discusión anterior se puede resumir en términos de un aumento de la fuerza impulsora para la sinterización como resultado de la aplicación de una presión [26]. Se observa un aumento considerable en el paso de 5 a 10 kN, donde la densidad aumenta en algunos casos hasta un 10%, pasando de un 89 a un 97%.

Para el caso del porcentaje de CA_6 formado los resultados se pueden ver en la figura 4.11.

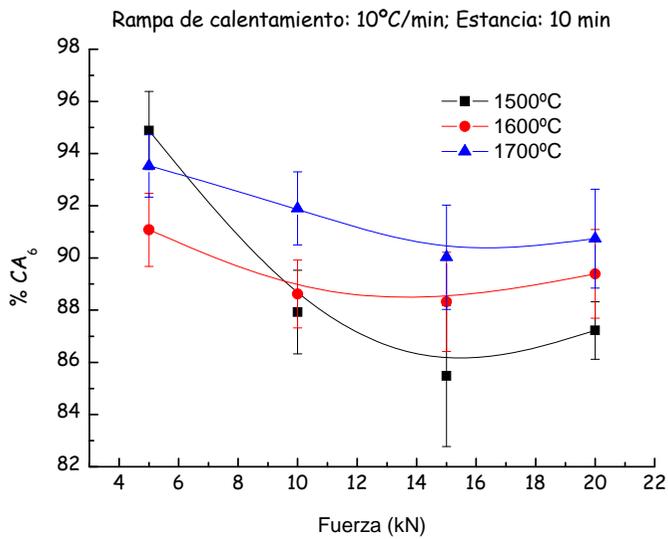


Figura 4.11. % CA_6 con la variación de la fuerza a las distintas temperaturas de sinterización.

En este caso, un aumento de la presión disminuye el porcentaje de CA_6 formado hasta una fuerza aplicada de 15 kN, valor hasta el que se produce el descenso más acusado (hasta un 8% en el caso de 1500°C) y a partir del cual se produce una estabilización de la sinterización reactiva y no disminuye la formación de hexaluminato de calcio. Este descenso se atribuye a que la presión aplicada dificulta la sinterización reactiva, es decir, favorece la densificación pero no la formación del compuesto deseado ya que limita la movilidad a nivel atómico.

- **Tiempo de estancia.**

Se han modificado los tiempos de estancia y se han estudiado los cambios que se producen en la densidad y la cantidad de hexaluminato formado para las diferentes temperaturas de trabajo. De nuevo se fijan la presión y el tiempo de estancia. Teniendo en cuenta los parámetros estudiados anteriormente, se han seleccionado la fuerza y la rampa de calentamiento de manera que se alcance un compromiso entre la densidad de las muestras y la formación de hexaluminato de calcio, variando el tiempo de estancia a la máxima temperatura de sinterización. En la tabla I se muestran los resultados obtenidos para las dos variables.

TEMPERATURA (°C)	FUERZA (kN)	RAMPA (°C/min)	ESTANCIA (min)	% DENSIDAD	% CA ₆
1500	20	100	10	98	83
			30	>99	87.6
1600	20	100	10	97.5	84
			30	99.5	89.3
1700	20	100	10	98	89.3
			30	>99.5	92.6

Tabla I. Variación de la densidad y formación de CA₆ con el tiempo de estancia para las diferentes temperaturas de sinterización.

Como ocurre con todos los parámetros anteriores, al aumentar el tiempo de estancia a la máxima temperatura de trabajo aumenta la densidad del material formado ya que se aporta más tiempo al ciclo para ayudar a la densificación. Además el incremento del tiempo de estancia de 10 a 30 min ayuda a la formación de hexaluminato de calcio. A pesar de este incremento en el tiempo de estancia, globalmente, el proceso de sinterización en SPS continúa siendo mucho más rápido que en horno convencional, ya que la temperatura de

sinterización se alcanza en poco minutos. Además los tiempos de estancia utilizados son menores que los utilizados por métodos convencionales, que varían de 5 a 48 h para la formación de CA_6 puro [1, 27-28].

En resumen, un incremento de cualquiera de las variables estudiadas favorece un aumento en la densidad, en la manera esperada, aunque no un aumento del porcentaje de CA_6 formado de manera simultánea. Mediante sinterización reactiva en SPS es posible alcanzar densidades muy elevadas, incluso próximas al 100%, porcentajes de CA_6 superiores al 90 %. Esto indica que la sinterización reactiva es un método eficaz de obtención de hexaluminato de calcio mediante SPS en comparación con la sinterización reactiva en horno convencional con ciclos muchos más largos. Por tanto, a pesar de que por sinterización reactiva no se llega a conseguir 100% de CA_6 , sí se consiguen resultados muy satisfactorios.

- **Granulometrías.**

Un parámetro más a tener en cuenta para la sinterización reactiva de CA_6 en SPS es el tamaño de grano de los materiales de partida. Hasta ahora se han mostrado los resultados para la mezcla de $CaCO_3$ de Sigma-Aldrich y alúmina. En la figura 4.12 se puede ver que esta mezcla de polvo atricionado tiene una distribución monomodal de tamaños de partícula y tiene un tamaño de partícula promedio de 18 μm , menor que el obtenido para el $CaCO_3$ de Sigma-Aldrich (sin molienda de atrición), el cual tenía un tamaño de grano promedio de 36 μm como se mostró en la figura 4.4.

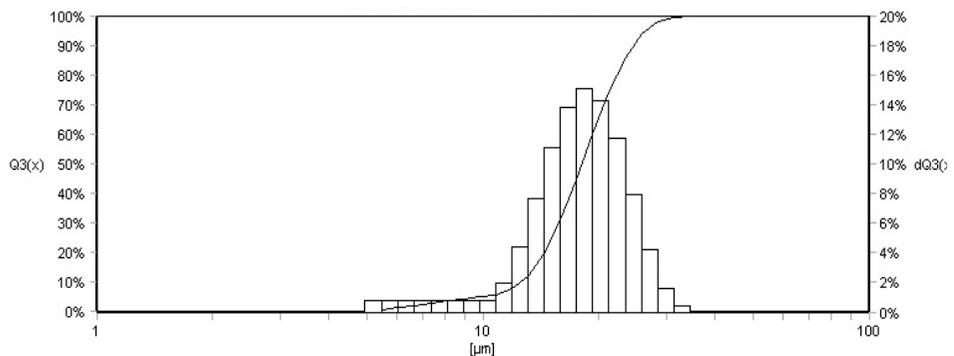


Figura 4.12. Granulometría polvo atricionado de $CaCO_3$ (Sigma-Aldrich) + Al_2O_3 .

Se ha realizado también la mezcla de alúmina y CaCO_3 de Asturcal y se analizó la granulometría de dicho polvo para determinar si el tamaño de grano del CaCO_3 de Asturcal disminuye al mezclarlo con la alúmina y molerlo por atrición. En la figura 4.13 se muestra la granulometría realizada para la mezcla y en ella se puede ver que hay una distribución bimodal de tamaños y su tamaño medio es de $1.5 \mu\text{m}$ también menor que el del CaCO_3 de Asturcal sin moler, que tenía un tamaño de $8 \mu\text{m}$ como se puede ver en la figura 4.5.

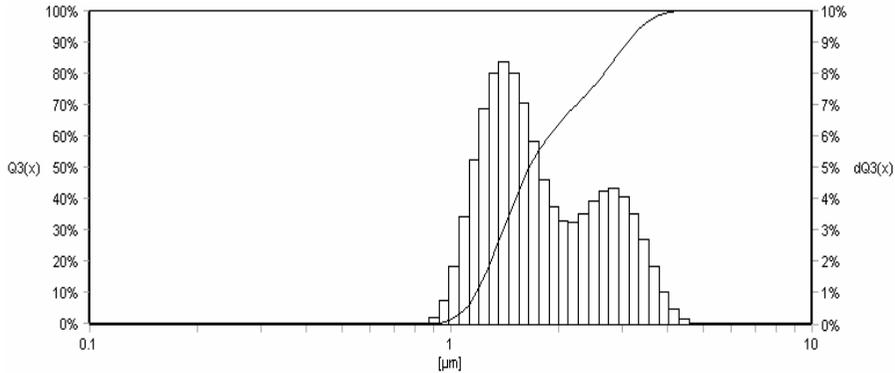


Figura 4.13. Análisis de tamaño de partícula de CaCO_3 Asturcal + alúmina molido por atrición.

Con el fin de determinar si el método de molienda afecta a la granulometría de los materiales de partida, se realiza molienda de rodillos al polvo compuesto por la mezcla de CaCO_3 de Asturcal y alúmina. La figura 4.14 muestra los resultados obtenidos para esta mezcla, observándose que también presenta una distribución bimodal de tamaños de partícula y el tamaño de partícula promedio es de $1.5 \mu\text{m}$, igual que para la molienda de atrición. De todos modos se observa que la distribución se ensancha tomando valores entre 0.2 y $9 \mu\text{m}$.

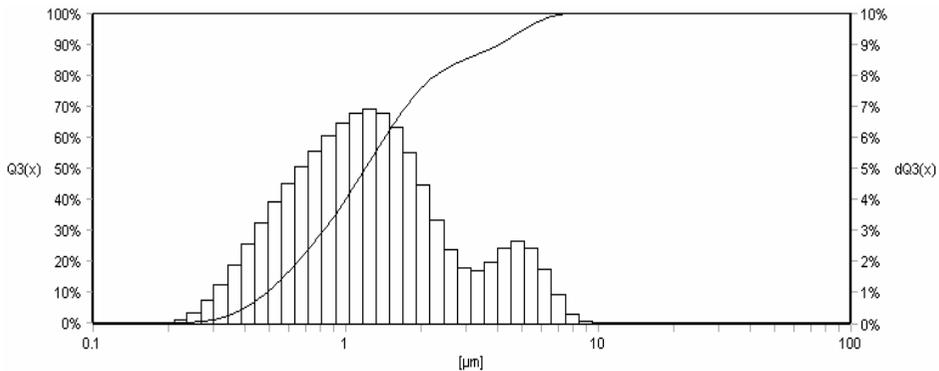


Figura 4.14. Análisis de tamaño de partícula de la mezcla alúmina + CaCO_3 Asturcal por molienda de rodillos.

Para analizar la influencia del tamaño de grano y del método de molienda, se fija la temperatura en 1700 °C ya que es la temperatura a la que se obtienen las mayores densidades y porcentaje de formación de CA_6 según se ha visto en la tabla I. La presión se mantiene en 5 kN puesto que aunque los valores para la densidad no son elevados es la presión a la que se obtiene mayor cantidad de hexaluminato de calcio. La rampa de calentamiento se fija en 10 °C/min ya que nos permite obtener la mayor cantidad de CA_6 con valores de densidad superiores al 99,5% y el tiempo de estancia será de 10 min, que es el fijado para el estudio de la temperatura, la rampa de calentamiento y la presión aplicada, para el carbonato de calcio de Sigma-Aldrich. En la figura 4.15 se muestran los resultados obtenidos para los diferentes carbonatos, con los parámetros anteriormente indicados y teniendo en cuenta la granulometría de las distintas moliendas.

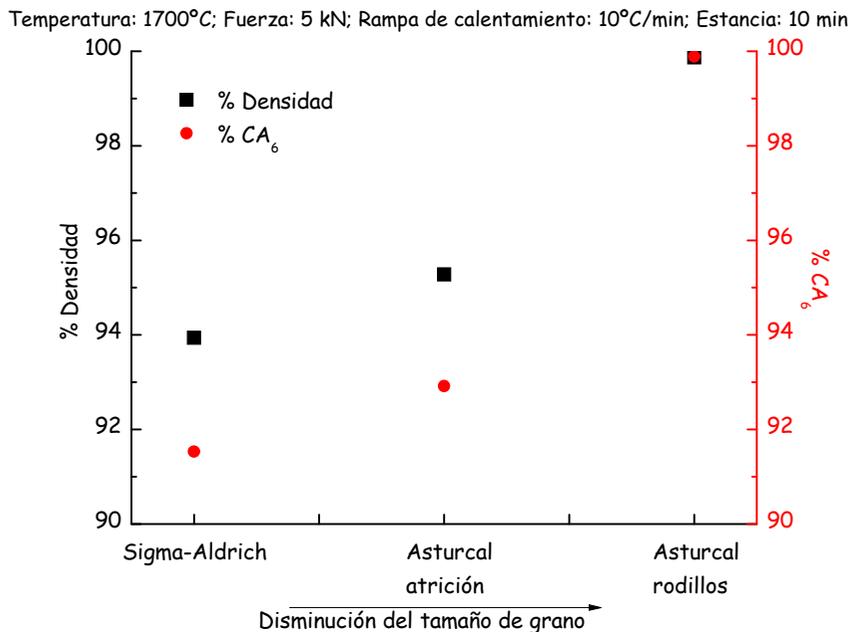


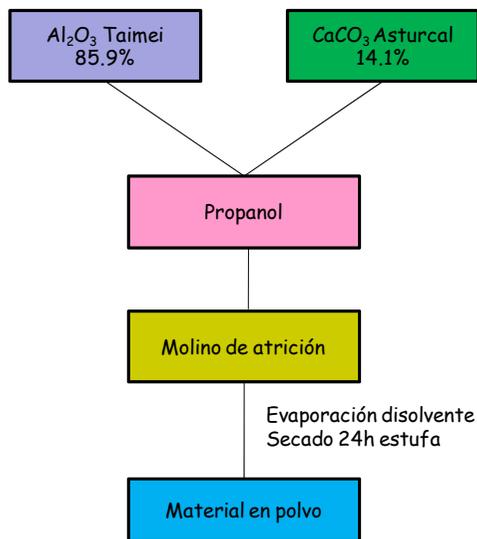
Figura 4.15. Variación de la densidad y la formación de CA_6 con el tamaño de grano y el método de molienda.

En la gráfica se puede ver que el tamaño de grano es un factor que influye en la densidad y la formación de hexaluminato de calcio. Ambos aumentan al disminuir el tamaño de grano pasando del 94 al 95.5% para el caso de la densidad. Para el porcentaje de CA_6 los valores varían entre 91 y 93%. Pero el cambio más significativo se produce para el carbonato de

calcio de Asturcal. En este caso no hay diferencia en el tamaño de grano promedio por ambos métodos de molienda lo que nos lleva a afirmar que la molienda de rodillos homogeneiza mejor los materiales de partida. Sin embargo, debemos considerar la influencia de la distribución de tamaños de partícula, que es diferente para cada molienda. En ellas se observa que para la molienda de rodillos la distribución de partículas comprende desde 0.2 μm hasta los 10 μm , lo que no ocurre en la molienda de atrición, donde la distribución comprende tamaños entre 1 y 5 μm . Esta homogeneidad ayuda a la mejor compactación de las partículas [29-30], lo que se traduce en un aumento de la densidad y del porcentaje de formación. Así se pasa de un 95.5 a casi un 100% para la densidad y de un 93 a un 99.5% para la formación de CA_6 , es decir, se obtienen densidades cercanas a las teóricas y hexaluminato de calcio prácticamente puro.

4.2.2. Mezcla de polvos: síntesis convencional de CA_6 y posterior sinterización por SPS.

Para la síntesis por mezcla de polvos se empleó el carbonato de calcio de Asturcal. En la Figura 4.16 se muestra el esquema de procesamiento. Las cantidades presentadas en la figura son los porcentajes en peso de los precursores utilizados para que se cumpla la estequiometría de la reacción.



Esquema 4.16. Procedimiento seguido para la preparación del hexaluminato de calcio.

La mezcla de polvos atricionada y tamizada se somete a un tratamiento térmico de 1700°C, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min y un tiempo de estancia de 5 horas. Así se obtuvo polvo de CA_6 puro como se muestra en la figura 4.17.

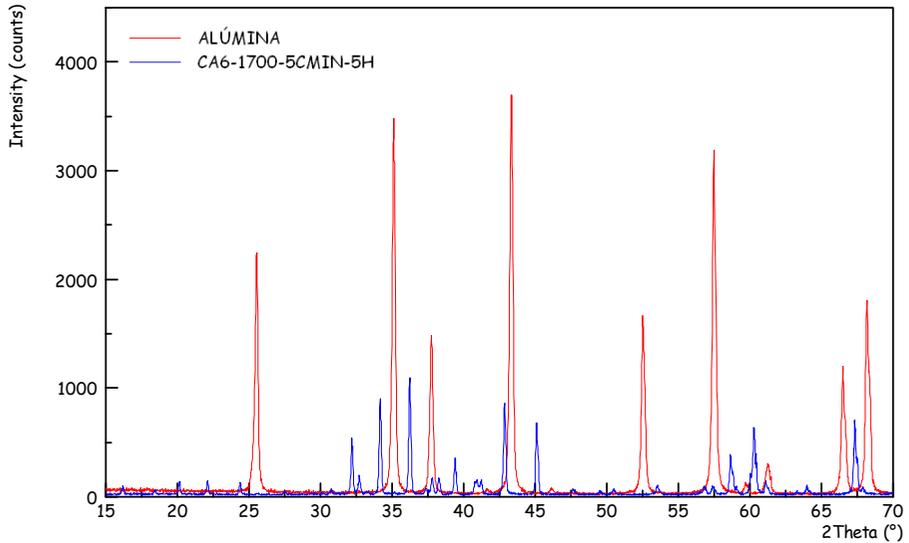


Figura 4.17. DRX del hexaluminato de calcio sintetizado en horno convencional y de la alúmina.

El difractograma muestra que el CA_6 (línea roja) se forma de manera pura puesto que no aparecen los máximos de difracción característicos de la alúmina (línea azul) y, por tanto, tampoco los de CA_2 , que sólo aparecerían si hubiese alúmina presente.

Una vez formado el polvo de hexaluminato de calcio se introduce en el SPS para conseguir su densificación. Para ello la temperatura de sinterización elegida es 1700°C, la temperatura de síntesis del mismo por métodos convencionales [5, 8]. Se eligió una presión elevada de 20 kN, para favorecer la densificación; una rampa de calentamiento de 100°C/min para favorecer tanto la densificación como para evitar la descomposición del CA_6 y dos estancias diferentes de 1 y 5 minutos, muy inferiores a las necesarias para densificar por métodos convencionales [6, 31-32]. Los resultados obtenidos en estas condiciones se muestran en la tabla II.

TEMPERATURA	CONDICIONES			% DENSIDAD	% CA ₆
	(kN)	(°C/min)	(min)		
1700°C	20	100	1	82	100
			5	99	100

Tabla II. Resultados obtenidos para los dos tiempos de estancia.

En ambos casos se observan diferencias importantes en la densidad. Con un minuto de estancia se alcanza una densidad del 82%, sin embargo, con aumentar dicho tiempo de estancia a únicamente 5 minutos, se obtiene una densidad cercana a la teórica, lo que pone de manifiesto las ventajas de emplear Spark Plasma Sintering para la obtención de CA₆ denso.

4.2.3. Proceso sol-gel: síntesis convencional de hexaluminato de calcio y posterior sinterización por SPS.

El proceso de síntesis seguido en este trabajo está basado en la técnica sol-gel explicada en el capítulo 2. Las etapas del proceso de síntesis, a partir de los distintos precursores utilizados, se recogen en líneas generales en la figura 4.18.

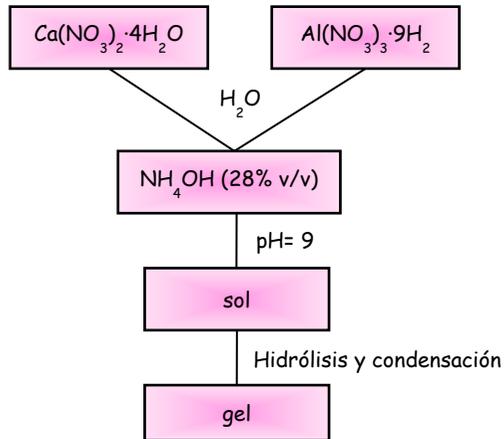


Figura 4.18. Proceso sol-gel para la obtención del polvo de partida.

Tras 24 horas en las que se produce el envejecimiento del gel y la extracción del disolvente residual, se procede al secado del mismo de dos maneras diferentes: por liofilización y por Spray Drying.

El disolvente residual se decanta y el gel se introduce en una centrífuga (Himac CT GEL, Hitachi Kaki Co, Ltd). Posteriormente, se seca por liofilización (Telstar Cryodos) y se realiza un análisis termogravimétrico (TG) (figura 4.19) del polvo para determinar la temperatura de calcinación idónea.

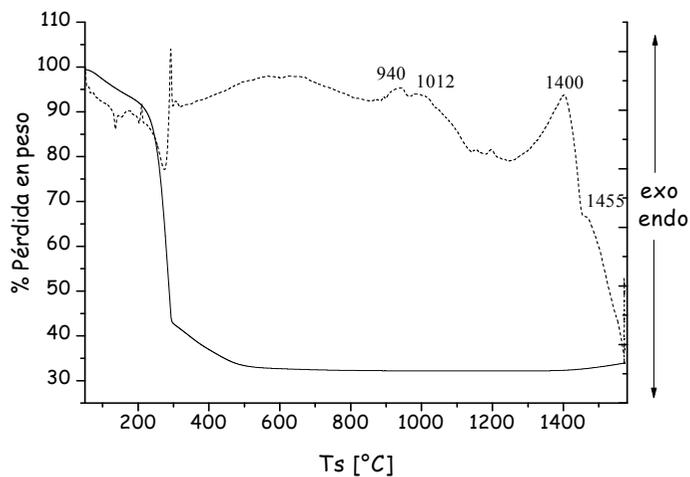


Figura 4.19. TG/DTA polvo del precursor de CA_6 liofilizado.

En el análisis termogravimétrico se observan pérdidas de masa, entre 100 y 350°C que se asocian con pérdida de agua. A 940°C hay un cambio de pendiente relacionado con la formación del monoaluminato de calcio (CA), y a 1012°C el cambio de pendiente corresponde a la formación de dialuminato de calcio (CA₂). El último cambio viene dado por la formación del hexaluminato de calcio (CA₆), que tiene lugar a 1400°C [1]. A partir de estos datos se deduce que 1400 °C sería la temperatura mínima necesaria para completar la reacción de formación de CA₆. Se realizó entonces una primera calcinación del polvo a 1400°C, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min y una estancia de 5h. Sin embargo, tras este tratamiento térmico la transformación no fue completa. Tal y como se observa en la figura 4.20, se puede ver que aún queda Al₂O₃ residual. Los máximos de difracción más intensos se corresponden con dicha alúmina y los de menor intensidad son los correspondientes al hexaluminato de calcio, lo que indica que hay alúmina sin reaccionar. Teniendo en cuenta estos resultados, se ensayó una segunda calcinación, incrementando la temperatura final a 1460°C y manteniendo el resto de condiciones. En ambos tratamientos se obtuvieron mezclas de CA₆ y alúmina en ausencia de CA₂ (dialuminato de calcio) [33]. Sin embargo, el hecho de que no aparezcan fases intermedias y quede una gran cantidad de alúmina sin reaccionar, permite concluir que se está perdiendo la relación estequiométrica Ca/Al en alguna de las etapas previas al secado.

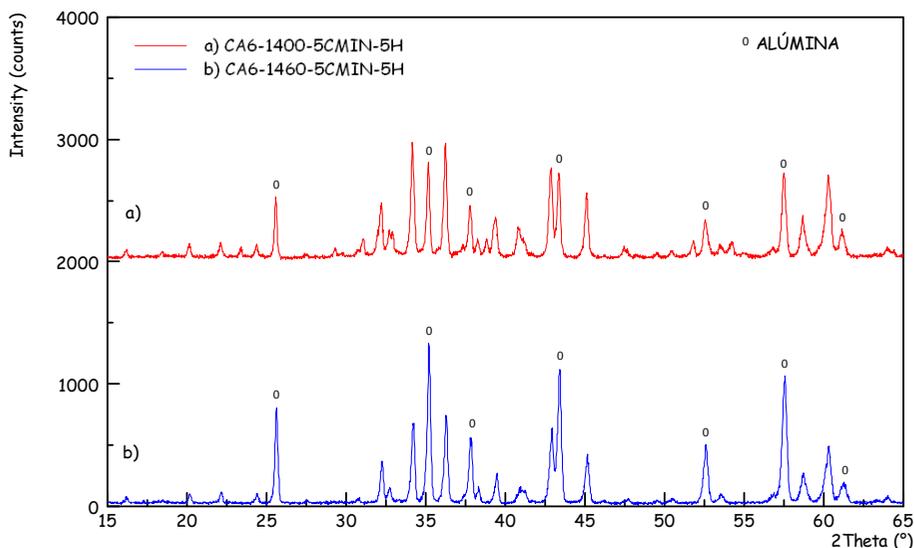


Figura 4.20. DRX del polvo de CA₆ por el método sol-gel y liofilizado, calcinado a diferentes temperaturas.

Con el fin de evaluar si la modificación en la composición está teniendo lugar en la etapa de eliminación del disolvente previa al secado, se realizó una síntesis sol-gel por duplicado y se tomaron muestras de dos maneras diferentes. En primer lugar, se centrifugó el gel y se recogió una alícuota del disolvente centrifugado, etapa previa al secado posterior del gel por liofilización. En la segunda, se tomó una alícuota del disolvente sobrenadante que aparece tras dejar reposar el gel durante 24h y que sería anterior al proceso de centrifugación. En la tabla III se muestran las cantidades de Ca y Al presentes en las alícuotas recogidas.

<i>muestra</i>	<i>Ca (ppm)</i>	<i>Al (ppm)</i>
Polvo centrifugado	310.11	1.82
Polvo sin centrifugar	282.01	1.52

Tabla III. Contenido de Ca y Al de las alícuotas tomadas antes de la liofilización.

Teniendo en cuenta que la fórmula empírica del CA_6 es $CaAl_{12}O_{19}$, para que el contenido de los iones en la disolución sea estequiométrico, la cantidad de Al debe ser muy superior a la de Ca (relación 12:1). Sin embargo, la cantidad de Ca detectada en las alícuotas tomadas previamente a la liofilización es muy superior a la de Al, debido a su mayor solubilidad lo que explica que no se complete la formación de CA_6 .

Por este motivo, se ha decidido cambiar el método de secado para evitar esta pérdida y se recurre a un secado por Spray, con el fin de conservar la relación Ca/Al de acuerdo a la composición inicial. En el secado por Spray los precursores de CA_6 están en constante equilibrio con el disolvente evitando la pérdida de los componentes más solubles. Para ello se utilizó un equipo Büchi Mini Spray Dryer B-290 al que se le inyecta el gel mediante una bomba peristáltica que lo lleva a una cámara sometida a una temperatura de 200°C. Esto permite que dicho gel se seque en la cámara y salga como polvo seco al evaporar el agua y el amoníaco presentes.

El polvo seco se somete a un tratamiento térmico, como en el caso de la liofilización, de 1460 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min y un tiempo de estancia de 5 horas. Más adelante se mostrarán los resultados obtenidos para esta y otras temperaturas en cuanto a formación del CA_6 . En cuanto a la posible pérdida en Ca se realizaron análisis químicos para observar si se mantuvieron las proporciones. En la tabla IV se muestran los valores del

porcentaje en peso de Ca y Al del CA_6 estequiométrico calcinado a esta temperatura [34] y, del CA_6 calcinado a $1460\text{ }^\circ\text{C}$ obtenido por Spray. Se observa que la variación entre ambos es mínima, por tanto, el secado por Spray es un método efectivo para conservar la relación Ca/Al.

<i>muestra</i>	<i>Ca (% p/p)</i>	<i>Al (% p/p)</i>
CA_6 estequiométrico	8.19	91.81
CA_6 - 1460°C	8.04	92.28

Tabla IV % p/p de Ca y Al, estequiométrico y calcinado.

En la figura 4.21 se pueden ver el análisis granulométrico realizado a los polvos de CA_6 formado por sol-gel y secados mediante Spray. Como se puede observar, el tamaño medio de partícula es de $7\text{ }\mu\text{m}$.

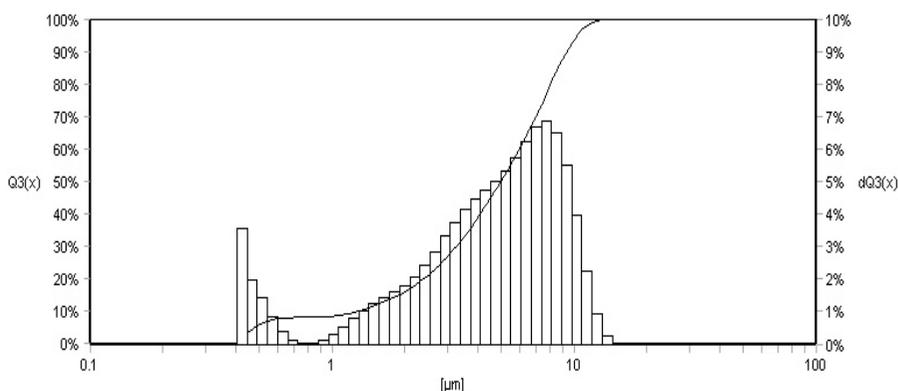


Figura 4.21. Análisis granulométrico del polvo secado por Spray.

Se han llevado a cabo diferentes tratamientos térmicos para estudiar la formación de CA_6 entre 1460°C y 1600°C , aplicando rampas de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y estancias de 5 h. En la figura 4.22 se muestran los difractogramas de las muestras calcinadas en las

condiciones mencionadas anteriormente. Los resultados muestran una formación mayoritaria de CA_6 y una pequeña proporción de CA_2 y alúmina.

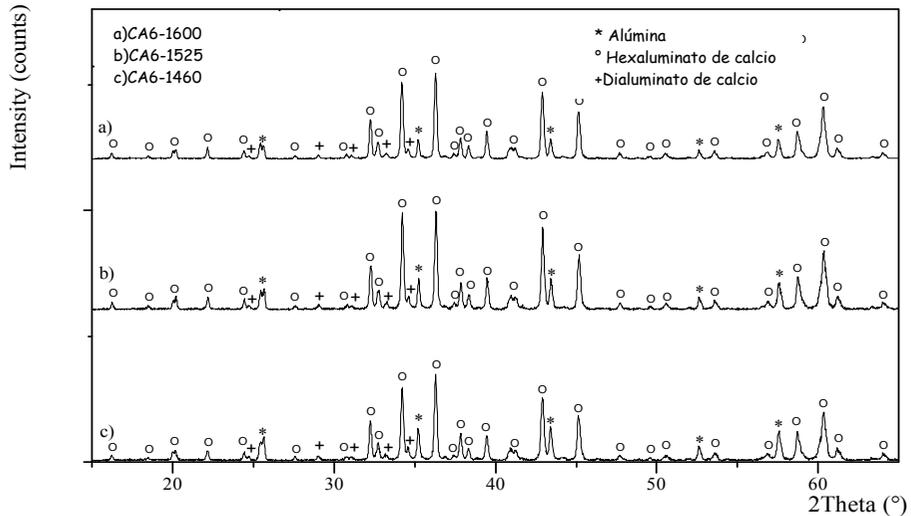


Figura 4.22. DRX de la síntesis de CA_6 por sol gel - Spray Drying a diferentes temperaturas.

A medida que se aumenta la temperatura se produce una reducción en la intensidad de los picos de alúmina. Los porcentajes de CA_6 , CA_2 y Al_2O_3 han sido estimados a partir de los datos de difracción de Rayos X y la cuantificación realizada por Rietveld con el programa MAUD. El porcentaje de alúmina analizado por Rietveld disminuye de un 19.76% para 1460°C a un 12.07% para 1600°C. Este descenso lleva acompañado una disminución de la intensidad del CA_2 y un aumento del CA_6 . La mayor intensidad de los picos de alúmina frente a los de CA_2 se debe a que, como se mostró en la secuencia de reacciones de formación de CA_6 , (capítulo 1) por cada mol de CA_2 que reacciona se necesitan 4 moles de Al_2O_3 para su formación [4].

Las diferencias entre los valores de Ca y Al teóricos y los obtenidos para este caso experimentalmente son muy pequeñas como se mostró anteriormente. Por tanto, la utilización de secado por Spray no conlleva problemas de segregación y pérdida de componentes, como ocurría con la centrifugación. Además el porcentaje de Al_2O_3 y CA_2 presentes tras las calcinaciones son muy bajos, lo que permite obtener CA_6 con elevada pureza [28].

Dado que a 1600°C se forma la mayor cantidad de CA_6 , se varió el tiempo de estancia a esta temperatura manteniendo el resto de condiciones. De esta manera se pretende estudiar la

cinética de la reacción a esta temperatura. En la figura 4.23 se muestran los datos obtenidos para las calcinaciones a 1600°C , calentando a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y con estancias de 0.5, 5 y 15 horas.

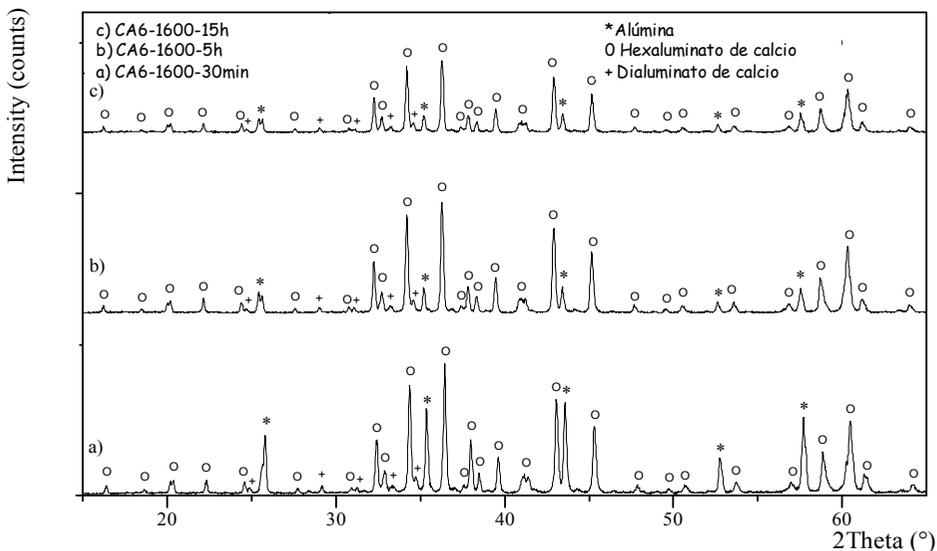


Figura 4.23. Influencia del tiempo de estancia en la formación de CA_6 a 1600°C .

A medida que se incrementa el tiempo de estancia aumenta la cantidad formada de CA_6 y en consecuencia, las intensidades de la alúmina y CA_2 son menores, pasando de un 13.8% para 30 min de estancia a un 10.7% para 15 h. Este resultado pone de manifiesto que la formación de CA_6 es un proceso cinético lento. A la vista de los resultados obtenidos, el mejor ciclo para la formación de hexaluminato de calcio de mayor pureza es el realizado a 1600°C , con una rampa de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y 15 horas de estancia. Estudios previos encontrados de Callender L, y Barron R. demuestran que, para tratamientos térmicos a 1400°C un incremento del tiempo de estancia (22h) no provoca cambios significativos en la formación de hexaluminato de calcio [35]. Además el empleo de un tiempo de estancia tan elevado no hace interesante el sistema ya que se han realizado numerosos estudios de formación de CA_6 con tiempos de estancia más cortos [15, 34, 36-40].

Una vez sintetizado el hexaluminato de calcio por sol-gel, y teniendo en cuenta que el ciclo con el que se obtenía la mayor formación de CA_6 es 1600°C con una rampa de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y un tiempo de estancia de 15 h, se sinteriza posteriormente en SPS. De esta

manera se verá si se consigue completar la formación de CA_6 y, además, densificar el material.

Para ello se realiza una sinterización en SPS a una temperatura de 1600 °C, con una fuerza de 20 kN, una rampa de calentamiento de 100 °C/min y un tiempo de estancia de 5 min (tabla V). De esta manera se realiza un ciclo rápido con presión elevada para que densifique y aplicando tiempo de estancia a la máxima temperatura para aumentar la formación del hexaluminato de calcio.

TEMPERATURA	CONDICIONES			% DENSIDAD	% CA_6
	(kN)	(°C/min)	(min)		
1600°C	20	100	5	>99.5	91.2

Tabla V. Densidad y porcentaje de CA_6 obtenidos por SPS.

Como se puede observar en la tabla V un segundo tratamiento térmico en SPS a la misma temperatura de síntesis en horno favorece la formación de hexaluminato de calcio ya que, tras el primer tratamiento en horno se obtenía un 85% de CA_6 y tras el proceso SPS se consigue un 91%. Por tanto, un segundo tratamiento térmico ayuda a la densificación ya que se obtiene material denso con tiempos de estancia cortos (5min) pero la formación de hexaluminato de calcio apenas se ve modificada ya que produce un aumento del 6%. Así deducimos que para este método de síntesis de CA_6 mediante sol-gel con una posterior sinterización por SPS, el SPS favorece la densificación pero no la transformación.

4.3. Caracterización mecánica y microestructural de muestras obtenidas mediante SPS.

- Caracterización mecánica:

Una vez optimizadas las condiciones para la obtención de muestras densas y con la mayor transformación, se realiza un estudio de las propiedades mecánicas. Se estudia la dureza y resistencia a la fractura en tres puntos de muestras sinterizadas a 1600 y 1700°C (tabla VI). Se seleccionaron las muestras con los mejores valores de densidad y la mayor transformación de fase para la comparación.

Muestra	SPS		[8]		[41]	[42] // ⊥	
Temperatura de sinterización (°C)	1600	1700	1600	1700	1700	1600	
Resistencia a la fractura (MPa)	215±4	227±11	206±16	219±23	159	593±50	612±35
Dureza (GPa)	13.4±1.5	14.8±0.6				13.1±0.1	13.4±0.1
Densidad (%)	99	99.5					
Transformación (%)	90	92.5					

Tabla VI. Propiedades mecánicas obtenidas para muestras sinterizadas por SPS.

En el caso de las muestras sinterizadas a 1600°C se obtuvieron valores de densidad del 99% y transformaciones del 90%. Para 1700°C la densidad es superior al 99% y la transformación es de 92.5%. En la tabla VI se muestran los resultados obtenidos en este trabajo junto con las propiedades mecánicas obtenidas mediante sinterización reactiva por métodos convencionales en estudios previos [8, 41-42]. Como se observa, los valores de dureza son similares a los obtenidos por prensado en caliente (13 GPa). Para la resistencia a la fractura hay más diferencias en función de la temperatura de sinterización en los diferentes estudios. Los valores obtenidos por sinterización reactiva a 1600°C en este trabajo (215

MPa) son similares a los obtenidos por métodos convencionales (206 MPa). Sin embargo, los valores obtenidos por sinterización reactiva mediante SPS a 1700°C son superiores a los obtenidos por métodos convencionales (159 MPa) a la misma temperatura. En el caso de los valores obtenidos por prensado en caliente los valores obtenidos son aproximadamente de 600 MPa. Estos valores tan elevados están relacionados con las microestructuras obtenidas por prensado en caliente donde los cristales en forma de plaquetas provocan un reforzamiento y con ello una mayor densificación de la estructura [42].

En la figura 4.24 se muestran las micrografías de las muestras sinterizadas a 1600 y 1700°C cuyos resultados de dureza y resistencia a la fractura se muestran en la tabla VI.

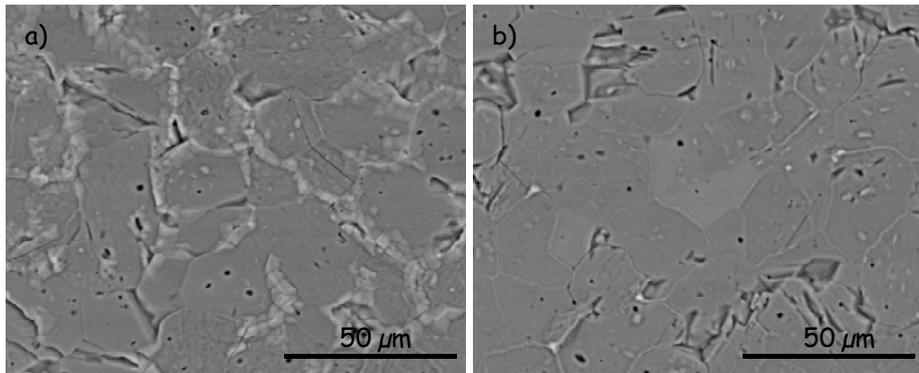


Figura 4.24. Microestructuras de las muestras sinterizadas por SPS: a) CA_6 -1600-20kN-100°C/min-30 min; b) CA_6 -1700-20kN, 100°C/min-30 min.

Como se observa en las micrografías a 1600°C la reacción es incompleta, ya que se pueden ver zonas de granos más blancos y con menor tamaño correspondientes al CA_2 . En ambos casos los granos son redondeados y el tamaño de grano es similar, aunque a 1700°C la porosidad intergranular es menor lo que implica una mayor densidad y con ello mayor dureza y resistencia a la fractura que a 1600°C, como se muestra en la tabla VI.

- Caracterización microestructural:

Las micrografías presentadas en la figura 4.25 se corresponden con las muestras sinterizadas a 1700°C, con una fuerza de 20kN, rampa de 100°C/min y con una estancia de 30 minutos (a y b); y a 1700°C, con una fuerza de 10 kN, una rampa de 10°C/min y una estancia de 10 minutos (c, d, e y f). Los granos de hexaluminato de calcio nuclean en el

contacto entre los granos de alúmina y los de CA_2 . La reacción incompleta de formación de CA_6 se observa en las micrografías (figuras 4.25a y 4.24b), donde se pueden ver restos de CA_2 y alúmina, con un tamaño de grano menor comparado con el tamaño de grano del CA_6 . No obstante, el volumen de CA_6 observado en las microestructuras está de acuerdo con el porcentaje de CA_6 estimado por DRX y señalado anteriormente.

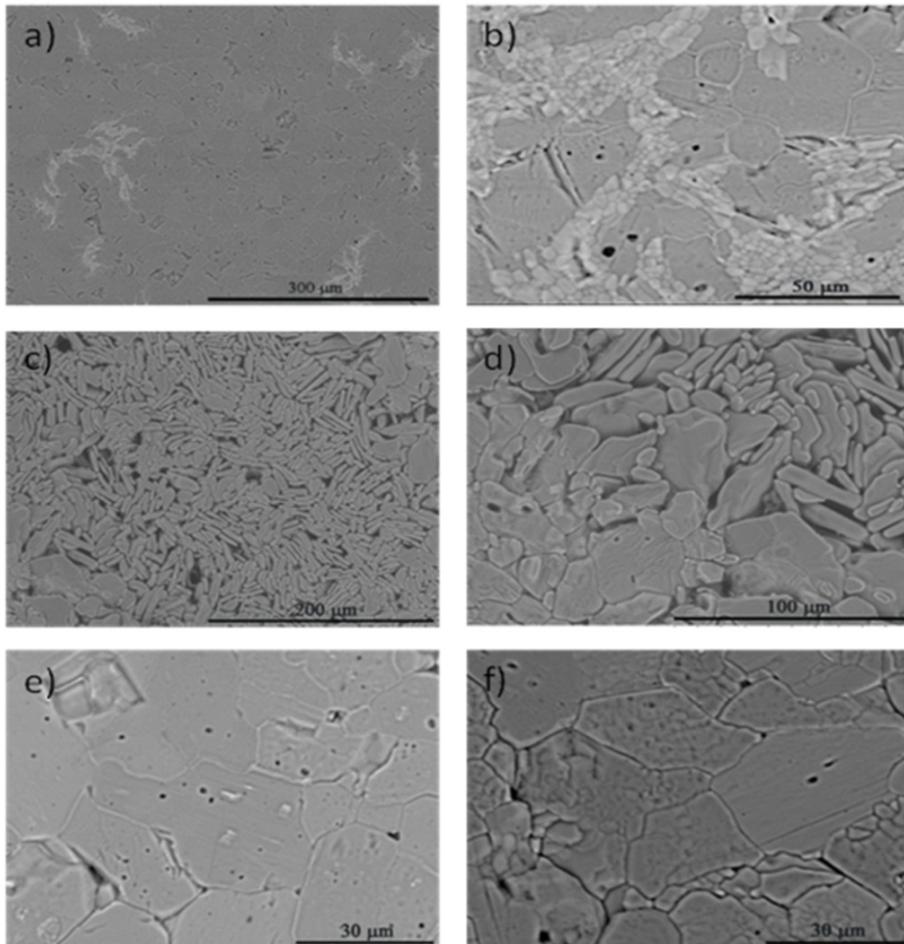


Figura 4.25. Microestructuras de las muestras sinterizadas por SPS. a) y b) CA_6 -1700-20kN-100cmin-30min; c), d), e) y f) CA_6 -1700-10kN-10cmin-10min.

La morfología de los granos de CA_6 obtenidos por sinterización reactiva ya fue estudiada por Domínguez et al [5]. Los granos en forma de plaquetas se cree que se forman debido al crecimiento preferencial en el plano basal porque la difusividad es mayor en esa dirección de crecimiento. Cuando el crecimiento de grano, la porosidad de las muestras y el tamaño de los

poros son grandes, los granos de hexaluminato de calcio tienen el suficiente espacio para crecer con altas relaciones de aspecto. Por otro lado, cuando los materiales de partida están bien dispersos, las muestras son densas y tienen poros pequeños, los granos de CA_6 crecen de forma rápida antes de ser capaces de desarrollar grandes relaciones de aspecto. A medida que la reacción progresa, el crecimiento de grano en otras direcciones da lugar a granos con bajas relaciones de aspecto y bordes de grano curvados. Como consecuencia, se puede decir que la morfología de los granos está relacionada con la distribución del carbonato de calcio y la alúmina en el cuerpo en verde. Bajas densidades del cuerpo en verde generan granos de CA_6 en forma de plaquetas mientras que altas densidades llevan a la formación de granos alargados [8, 43]. En nuestro estudio, la presencia de granos en forma de plaquetas está restringida a algunos núcleos escasos (figura 4.25c y 4.25d). Hemos visto previamente cómo la sinterización reactiva por SPS mejora la densidad y la microestructura obtenidas, de tal manera que, la formación de cristales en forma de plaquetas no se ve favorecida.

Estudios previos mostraron que, una fase de transición vítrea formada durante la sinterización del hexaluminato de calcio, puede ser también la responsable de la formación de granos en forma de plaquetas [37, 43-44]. Las elevadas rampas de calentamiento aplicadas en el SPS evitan la formación de la fase de transición vítrea. Pero esta fase no es el único factor determinante del desarrollo de la microestructura, porque los granos de CA_6 con forma de plaquetas no pueden ser formados, como se señaló anteriormente, si no hay espacio suficiente para avanzar en la dirección de crecimiento preferencial. La presión tiene el efecto de bloquear el crecimiento de grano a lo largo de los planos basales, produciendo granos equiaxiales. Por lo tanto, la escasa formación de granos en forma de plaquetas en nuestras muestras debe estar relacionada con escasas heterogeneidades en el material en polvo de partida (Al_2O_3 - $CaCO_3$) que pueden no estar perfectamente homogeneizados, incluso después de la molienda. Los planos basales de CA_6 son perpendiculares al frente de reacción. En este estudio las secciones de granos en forma de plaquetas aparecen en el plano perpendicular a la fuerza aplicada en el SPS, y los secciones equiaxiales en el plano paralelo a la fuerza aplicada (figura 4.25d).

Las figuras 4.25e y 4.25f muestran la morfología de los granos en las secciones perpendicular y paralela respectivamente a la fuerza aplicada. En ambos casos el volumen de granos de CA_6 con formas redondeadas es mayor y las diferencias entre ambos tipos de morfologías no es tan significativa como la obtenida por prensado en caliente [42]. El mecanismo de sinterización en SPS y prensado en caliente es diferente en cuanto al efecto

de la fuerza aplicada, ya que las muestras en prensado en caliente dan lugar a granos con forma de plaquetas con el plano basal orientado perpendicularmente a la fuerza aplicada, al contrario que en SPS donde los granos son equiaxiales y los escasos granos en forma de plaquetas que se generan están orientados paralelamente a la fuerza aplicada. El proceso de difusión (crecimiento de grano y reorientación de los mismos) está favorecido en HP en relación con SPS porque es un proceso cinético dependiente del tiempo de sinterización. Los ciclos en SPS son tan rápidos que ni siquiera en las rampas más lentas empleadas y con los mayores tiempos de estancia se puede observar la culminación de dicho proceso de difusión.

4.4. Conclusiones.

Las conclusiones más importantes que se han podido extraer de este capítulo son las siguientes:

- La sinterización reactiva por SPS es un buen método de obtención de hexaluminato de calcio porque permite disminuir mucho el tiempo de duración de los ciclos de sinterización con respecto a los métodos convencionales. Se han obtenido densidades teóricas con porcentajes de CA_6 superiores al 92% en ciclos de 45 minutos.
- La utilización de precursores con granulometrías más finas permite la obtención mediante sinterización reactiva de hexaluminato de calcio denso y puro.
- La síntesis de hexaluminato de calcio por métodos convencionales con una posterior sinterización por SPS permite obtener CA_6 puro y denso.
- El proceso sol-gel utilizado simplifica lo estudiado hasta el momento y mediante sinterización posterior por SPS permite obtener materiales de hexaluminato de calcio densos y prácticamente puros.
- La sinterización reactiva de CA_6 ha dado resultados satisfactorios y abre la posibilidad de obtener materiales densos en cortos periodos de tiempo en sistemas con más de un componente.
- Mediante sinterización reactiva por SPS se obtiene una microestructura con granos redondeados que favorecen la densificación del material mejorando la resistencia a la fractura respecto a la sinterización reactiva por métodos convencionales.

4.5. Bibliografía.

- [1]. Asmi, D., I.M. Low, S. Kennedy, and R.A. Day, *Characteristics of a layered and graded alumina/calcium-hexaluminate composite*. *Materials Letters*, 1999. **40**(2): p. 96-102.
- [2]. Tasiç, A.C., *Chemical preparation of the binary compounds in the calcia-alumina system by self-propagating combustion synthesis*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998. **81**(11): p. 2853-2863.
- [3]. Tulliani, J.M., G. Page, G. Fantozzi, and L. Montanaro, *Dilatometry as a tool to study a new synthesis for calcium hexaluminate*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003. **72**(3): p. 1135-1140.
- [4]. Singh, V.K., M.M. Ali, and U.K. Mandal, *Formation kinetics of calcium aluminates*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990. **73**(4): p. 872-876.
- [5]. Domínguez, C., J. Chevalier, R. Torrecillas, and G. Fantozzi, *Microstructure development in calcium hexaluminate*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001. **21**(3): p. 381-387.
- [6]. Zawrah, M.F. and N.M. Khalil, *Synthesis and characterization of calcium aluminate nanoceramics for new applications*. *Ceramics International*, 2007. **33**(8): p. 1419-1425.
- [7]. Chandradass, J., D.S. Bae, and K.H. Kim, *Synthesis of calcium hexaluminate ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) via reverse micelle process*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009. **355**(48-49): p. 2429-2432.
- [8]. Domínguez, C., J. Chevalier, R. Torrecillas, L. Gremillard, and G. Fantozzi, *Thermomechanical properties and fracture mechanisms of calcium hexaluminate*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001. **21**(7): p. 907-917.
- [9]. Hallstedt, B., *Assessment of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ system*. *Journal of American Ceramic Society*, 1990. **73**: p. 15-23.
- [10]. A. K. Chatterjee, G.I.Z., *Phase equilibrium diagram of the system calcium oxide, aluminum oxide, calcium fluoride*. *Journal of Material Science*, 1972. **7**: p. 93-97.
- [11]. Díaz, L.A., R. Torrecillas, A.H. de Aza, and P. Pena, *Effect of spinel content on slag attack resistance of high alumina refractory castables*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007. **27**(16): p. 4623-4631.
- [12]. Díaz, L.A. and R. Torrecillas, *Hot bending strength and creep behaviour at 1000-1400°C of high alumina refractory castables with spinel, periclase and dolomite additions*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009. **29**(1): p. 53-58.

- [13]. Baudín., A.J.S.-H.R.M.C., *Relaciones microestructura-comportamiento mecánico en materiales de alúmina-hexaluminato cálcico*. Revista de metalurgia, 2001. **37**: p. 155-160.
- [14]. Wu, Y.J., J. Li, X.M. Chen, and K. Kakegawa, *Densification and microstructures of PbTiO₃ ceramics prepared by spark plasma sintering*. Materials Science and Engineering: A, 2010. **527**(20): p. 5157-5160.
- [15]. A. H. de Aza, M.M., P. Pena, *Materiales de Al₂O₃ - MgAl₂O₄ - CaAl₁₂O₁₉ - Ca₂Mg₂Al₂₈O₄₆ obtenidos mediante un proceso de sinterización reactiva entre Al₂O₃ y CaMg(CO₃)₂*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2002. **41**(4): p. 361-366.
- [16]. Zhijian Shen, M.J., Zhe Zhao, and Mats Nygren, *Spark Plasma Sintering of Alumina*. Journal of American Ceramic Society, 2002. **85**(8): p. 1921-1927.
- [17]. Kim, B.N., K. Hiraga, K. Morita, and H. Yoshida, *Spark plasma sintering of transparent alumina*. Scripta Materialia, 2007. **57**(7): p. 607-610.
- [18]. Dongtao Jiang a, Dustin M. Hulbert a, Joshua D. Kuntz b, Umberto Anselmi-Tamburini a, Amiya K. Mukherjee a, *Spark plasma sintering: A high strain rate low temperature forming tool for ceramics*. Materials Science and Engineering, 2007. **463**(A): p. 89-93.
- [19]. Esteve, V., *El método de Rietveld*. Col·lecció Ciències Experimentals, 2006. **9**: p. 67-69.
- [20]. Young, R.A., *The Rietveld method*. Oxford University Press, 1993.
- [21]. *Ibid*. p. 306-307.
- [22]. Chatman, S., Zarzycki, P., Preočanin, T., Rosso, K.M. , *Effect of surface site interactions on potentiometric titration of hematite (α-Fe₂O₃) crystal faces*. Journal of Colloid and Interface Science 2013. **391**(1): p. 125-134.
- [23]. You Zhou, K.H., Yukihiko Yamauchi, Shuzo Kanzaki, *Effects of heating rate and particle size on pulse electric current sintering of alumina*. Scripta Materialia, 2003. **48**: p. 1631-1636.
- [24]. J.R. Groza, S.H.R., K. Yamazaki, *Plasma activated sintering of additive-free AlN powders to near-theoretical density in 5 minutes* Journal of Materials Research, 1992. **7**: p. 2643-2645.
- [25]. Cabouro, G., S. Chevalier, E. Gaffet, Y. Grin, and F. Bernard, *Reactive sintering of molybdenum disilicide by spark plasma sintering from mechanically activated powder mixtures: Processing parameters and properties*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **465**(1-2): p. 344-355.

- [26]. Munir, Z.A., U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi, *The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method*. Journal of Materials Science, 2006. **41**(3): p. 763-777.
- [27]. E. Criado, S.d.A., D. A. Estrada, *Características dilatómetricas de los aluminatos de calcio*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 1975. **14**(3): p. 271-273.
- [28]. Vishista, K., F.D. Gnanam, and H. Awaji, *Sol-gel synthesis and characterization of alumina-calcium hexaaluminate composites*. Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(5): p. 1175-1179.
- [29]. Ma, J. and L.C. Lim, *Effect of particle size distribution on sintering of agglomerate-free submicron alumina powder compacts*. Journal of the European Ceramic Society, 2002. **22**(13): p. 2197-2208.
- [30]. El-Atwani, O., D.V. Quach, M. Efe, P.R. Cantwell, B. Heim, B. Schultz, E.A. Stach, J.R. Groza, and J.P. Allain, *Multimodal grain size distribution and high hardness in fine grained tungsten fabricated by spark plasma sintering*. Materials Science and Engineering: A, 2011. **528**(18): p. 5670-5677.
- [31]. E. Criado, S.d.A., D. A. Estrada, *Estudio dilatómetrico sobre la formación de dialuminato y hexaluminato de calcio en cementos y hormigones refractarios*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 1976. **15**(5): p. 319-321.
- [32]. Rewatkar, K.G., N.M. Patil, S. Jaykumar, D.S. Bhowmick, M.N. Giriya, and C.L. Khobragade, *Synthesis and the magnetic characterization of iridium-cobalt substituted calcium hexaferrites*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007. **316**(1): p. 19-22.
- [33]. Asmi, D. and I.M. Low, *Processing of an in-situ Layered and Graded Alumina/Calcium-Hexaluminate composite: Physical Characteristics*. Journal of the European Ceramic Society, 1998. **18**(14): p. 2019-2024.
- [34]. Vázquez, B.A., P. Pena, A.H. de Aza, M.A. Sainz, and A. Caballero, *Corrosion mechanism of polycrystalline corundum and calcium hexaluminate by calcium silicate slags*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(8): p. 1347-1360.
- [35]. Callender R. L., A.A.R., *New route to hexaluminate ceramics via a novel transmetalation reaction*. Ceramic Engineering and Science Proceedings 1999. **20**: p. 27-34.

- [36]. A. Leite, G.C., W. Hajjaji, M.J. Ribeiro, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, *Blue cobalt doped-hibonite pigments prepared from industrial sludges: Formulation and characterization*. *Dyes and Pigments*, 2009. **81**: p. 211-217.
- [37]. An, L., H.M. Chan, and K.K. Soni, *Control of calcium hexaluminate grain morphology in in-situ toughened ceramic composites*. *Journal of Materials Science*, 1996. **31**(12): p. 3223-3229.
- [38]. Cinibulk, M.K., *Hexaluminates as a cleavable fiber-matrix interphase: Synthesis, texture development, and phase compatibility*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000. **20**(5): p. 569-582.
- [39]. Ianos, R., I. Lazaiceu, C. Paicecurariu, and P. Barvinschi, *Peculiarities of CaO-6Al₂O₃ formation by using low-temperature combustion synthesis*. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2008(6): p. 925-930.
- [40]. Moya, J.S., A.H. de Aza, H.P. Steier, J. Requena, and P. Pena, *Reactive coating on alumina substrates. Calcium and barium hexa aluminates*. *Scripta Metallurgica et Materiala*, 1994. **31**(8): p. 1049-1054.
- [41]. Mendoza J. L., F.A., Moore R. E., *Advances in Refractories Technology, Ceramic Transactions*. Westerville, 1989. **4**.
- [42]. Nagaoka, T., S. Kanzaki, and Y. Yamaoka, *Mechanical properties of hot-pressed calcium hexaluminate ceramics*. *Journal of Materials Science Letters*, 1990. **9**(2): p. 219-221.
- [43]. Dominguez Bethencourt, C., *Formation, microstructure et propriétés de L'hexaluminate de calcium*. Tesis doctoral, 2000.
- [44]. Criado, E.P., P.; Caballero, A., *Influence of processing method on microstructural and mechanical properties of calcium hexaluminate compacts*. *Science of Ceramics*, 1988. **14**: p. 193-198.

5

Síntesis de CA_6 con hierro

5. SÍNTESIS DE HEXALUMINATO DE CALCIO CON HIERRO.

5.1 Introducción.

El hexaluminato de calcio forma un extenso rango de soluciones sólidas donde el mecanismo es la sustitución del Al^{3+} por M^{3+} donde M puede ser Fe, Co, Mn, etc. Las soluciones sólidas de CA_6 con iones magnéticos han despertado interés debido a que permiten diseñar el comportamiento magnético (imaneación de saturación, anisotropía magnetocristalina, absorción en microondas...) en función de la composición de cada solución sólida. El CA_6 puro es diamagnético. Sin embargo, se espera un crecimiento gradual de su susceptibilidad magnética con el contenido en Fe_2O_3 [1-2]. A priori, se puede esperar la existencia de un valor límite de Fe_2O_3 en la solución sólida por encima del cual, el sistema se comporte como ferromagnético. El objetivo de este capítulo es determinar el comportamiento estructural y magnético de materiales pertenecientes al sistema ternario $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ en un rango de composiciones entre el 20 y el 70%.

El sistema ternario $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ ha sido estudiado debido a su importancia en la fabricación de clinker de cemento Portland. Este interés se debe principalmente al hecho de que la fase aluminoferrita de calcio es uno de los cuatro principales compuestos mineralógicos de los cementos Portland regulares [3]. Sin embargo, existe una gran carencia de datos en la región CA_6-CF_3 para porcentajes entre el 20 y el 70% de Fe^{3+} .

En este capítulo se estudian materiales en una zona del diagrama de fases ternario $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ potencialmente interesante, pero no estudiada. Se desarrollan los métodos de síntesis y sinterización de hexaluminato de calcio con hierro en solución sólida. Para ello se han realizado cuatro métodos de síntesis diferentes: sinterización reactiva por Spark Plasma Sintering (SPS), síntesis en horno convencional mediante mezcla de polvos, síntesis en horno convencional mediante sol-gel y síntesis en horno convencional mediante el método de atrapamiento orgánico estérico [4]. Se variarán los porcentajes de hierro introducidos y se buscará determinar el porcentaje máximo de hierro que puede entrar en solución sólida en el hexaluminato de calcio, cómo afectan los parámetros de sinterización a dicha obtención y qué comportamiento magnético presentan los materiales obtenidos.

5.2. Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$.

El hexaluminato de calcio forma un extenso rango de solución sólida dentro del sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. El mecanismo de solución sólida es la sustitución de Al^{3+} por Fe^{3+} en la red del CA_6 , lo cual quiere decir que todas las composiciones del CA_6ss están situadas sobre la línea $\text{CA}_6\text{-CF}_6$, tal como se puede ver en la figura 5.1. En realidad el compuesto CF_6 como tal no existe, por lo que no se ha representado en la mencionada figura.

El CA_6 presenta un campo primario de cristalización dentro del sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, indicando baja solubilidad en escorias que contienen óxidos de hierro. Esta propiedad y la presencia de un amplio rango de soluciones sólidas de hierro en la red cristalográfica del CA_6 , permite al mismo estar en contacto con hierro y acero a altas temperaturas sin que se produzca un ataque significativo del material cerámico. Por esta razón es un material adecuado como refractario de cuchara en las industrias del hierro y el acero.

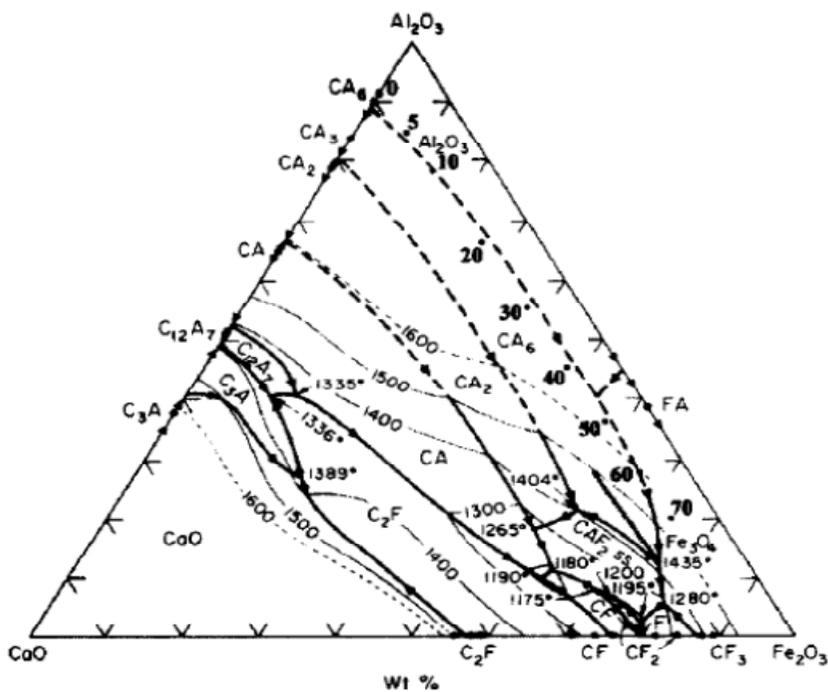


Figura 5.1. Diagrama de fases $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [5].

5.3 Mezcla de polvos.

A partir de mezcla de polvos, se ha sintetizado CA_6 con hierro en solución sólida (CA_{6ss}) por dos métodos diferentes: sinterización reactiva mediante SPS y síntesis en horno convencional. En el capítulo 4 se realizó un estudio exhaustivo para la síntesis de CA_6 con carbonato de calcio de Sigma-Aldrich. Así, en este capítulo, los precursores utilizados son: Carbonato de Calcio (Sigma-Aldrich), Alúmina (Taimei) y Óxido de Hierro (III) (Sigma-Aldrich). A partir de ellos se ha obtenido el material en polvo siguiendo el procedimiento experimental indicado en la Figura 5.2.

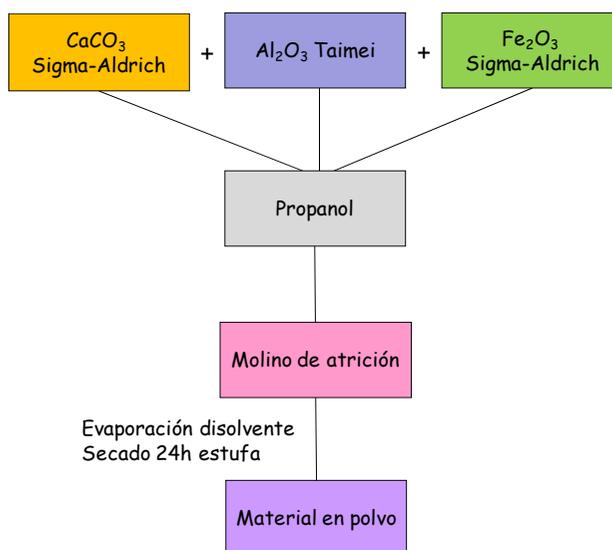


Figura 5.2. Preparación del material en polvo.

Con este procedimiento experimental se ha preparado material en polvo con diferentes porcentajes de hierro: 20, 30, 40, 50, 60 y 70% en peso que sustituyen al Al_2O_3 . A partir de ellos se realiza un estudio de los diferentes métodos de síntesis para determinar hasta qué porcentaje se consigue aumentar la solución sólida y cómo afecta esto a las propiedades magnéticas del material.

5.3.1 Sinterización reactiva de CA_6ss mediante SPS.

Hay estudios de sinterización reactiva de CA_6ss con hierro en horno convencional hasta un 70% de hierro en solución sólida (CA_6ss) [5], pero en ellos se demuestra que a partir del 40% aparecen espinelas de hierro y aluminio debido a que mediante esta técnica la estructura cristalina del CA_6 se satura impidiendo la solución sólida. Teniendo en cuenta estos datos y, dado que no se ha realizado sinterización reactiva mediante SPS en ninguna ocasión para este sistema, al igual que se hizo para el hexaluminato de calcio en el capítulo anterior, se ha llevado a cabo la sinterización reactiva de hexaluminato de calcio con hierro.

Dado que, mediante reacción en estado sólido en horno convencional, el CA_6ss se forma para el 40% se preparó un porcentaje intermedio: CA_6 con un 20% de óxido de hierro. De este modo se pretende ver el comportamiento en el SPS y si entra en solución sólida en el compuesto mediante este método en el que, aparte de tener una atmósfera de sinterización distinta al aire (que es la usada en convencional), aplica una carga que se convierte en un factor a tener en cuenta durante la sinterización. Para la preparación de los materiales de este capítulo, se parte de las condiciones óptimas para obtener hexaluminato de calcio con transformaciones elevadas mediante sinterización reactiva. Así, se ha utilizado una fuerza de 20 kN que ayuda a la compactación del material y con ello a su densificación y transformación, una rampa de calentamiento de 100°C/min para acortar los ciclos con respecto a la sinterización convencional y un tiempo de estancia de 30 min para favorecer tanto la formación como la densificación. Se ha trabajado con tres temperaturas de sinterización distintas: 1300, 1400 y 1500°C para obtener la más adecuada para este sistema. En la figura 5.3 se muestran los difractogramas realizados con tubo de Cu (comúnmente usado para el análisis de muestras) para las diferentes temperaturas.

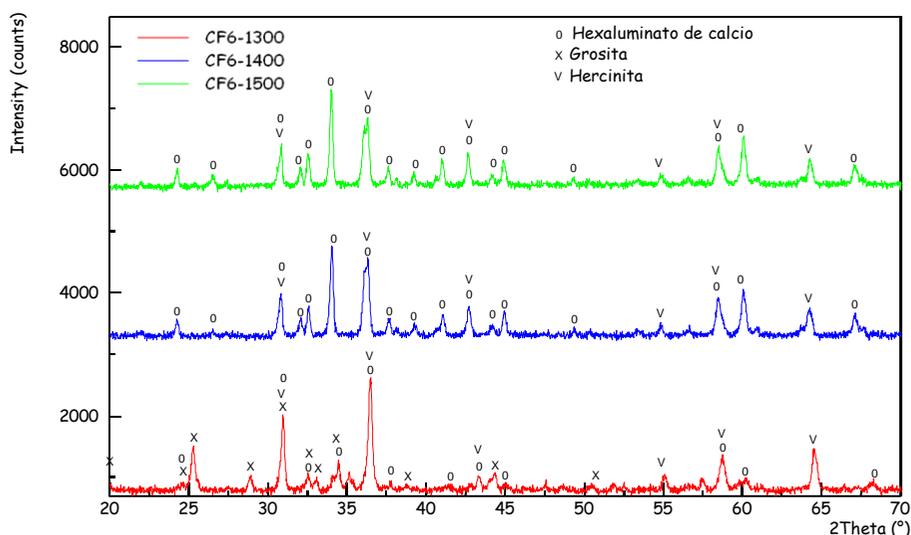


Figura 5.3. Difractogramas correspondientes a materiales provenientes de sinterización reactiva de CA_{6ss} .

Como se observa en los difractogramas de la figura 5.3, la sinterización reactiva con un 20% de hierro genera en todos los casos CA_{6ss} ya que los máximos de difracción correspondientes al hexaluminato de calcio se observan para todas las temperaturas de trabajo. Sin embargo, para todas las temperaturas la transformación no es completa puesto que además de los máximos de difracción del CA_6 se observan otras fases. A 1300°C (difractograma rojo) se produce la menor transformación ya que, además del hexaluminato de calcio aparece grosita (CA_2), fase intermedias presentes cuando no se forma CA_6 puro. Además se forma hercinita ($Fe^{2+} \cdot Al_2O_4$), un espinela de hierro y aluminio. Esto es indicativo de que la temperatura seleccionada no es suficiente para que se complete la reacción de formación del hexaluminato de calcio explicada en el capítulo 1. A 1400°C (difractograma azul), se genera CA_{6ss} pero también aparece hercinita del mismo modo que a 1500°C (difractograma negro). A pesar de que se forma CA_{6ss} en todos los casos, la utilización de una atmósfera reductora facilita la formación de otras fases químicamente estables dentro del sistema $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ como la hercinita y dificultan la introducción del hierro en la estructura cristalina del hexaluminato de calcio. Estudios previos [5] han mostrado que por métodos de síntesis convencionales para el 20% se obtiene solución sólida y no aparecen otras fases estables del diagrama. Por tanto, la sinterización en ambiente oxidante facilita la formación de hexaluminato de calcio. Dado que mediante sinterización reactiva en SPS ni

tan siquiera es posible obtener CA_6 con un 20% de solución sólida de Fe, no se continuó para concentraciones superiores.

5.3.2. Síntesis convencional de CA_6ss .

A pesar de que mediante sinterización reactiva por SPS se consigue una formación de CA_6ss , también aparecen otras fases dentro del sistema. Por tanto, y como alternativa al procedimiento anterior, se ha procedido a estudiar la síntesis convencional en horno para determinar si se produce una transformación completa y si se consigue aumentar la solución sólida del hexaluminato de calcio. Para ello se realizó una síntesis a $1400^\circ C$, con una rampa de calentamiento de $5^\circ C/min$ y un tiempo de estancia de 5 horas para todos los porcentajes: 20, 30, 40, 50, 60 y 70% en peso de Fe_2O_3 . En las figuras 5.4 y 5.5 se muestran los DRX con tubo de Cu obtenidos para todos los porcentajes.

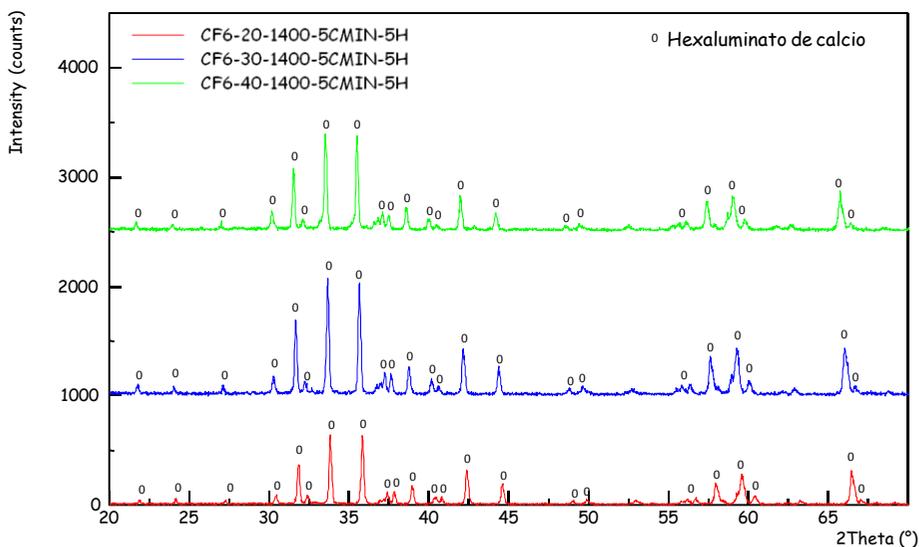


Figura 5.4. Difractograma de CA_6ss con un 20, 30 y 40% de Fe_2O_3 .

Como se observa en los difractogramas para los tres porcentajes se forma CA_6ss puro, el hierro entra dentro de la estructura cristalina del hexaluminato de calcio ya que sólo se observan los máximos de difracción correspondientes al CA_6 y no aparecen los máximos de

difracción correspondientes al Fe_2O_3 ni a ninguna otra fase estable. A medida que aumenta el porcentaje de Fe_2O_3 los máximos de difracción se van desplazando hacia ángulos más bajos. Esto es debido a que a mayor porcentaje de Fe_2O_3 entra una mayor cantidad de Fe^{3+} en la estructura cristalina y estos átomos al tener un radio iónico mayor (0.64 \AA) al del Al^{3+} que sustituyen (0.50 \AA), deforman la estructura del hexaluminato de calcio al tener una celda mayor provocando desplazamientos de los picos de difracción hacia ángulos menores.

En la figura 5.5 se muestran los difractogramas con un 50, 60 y 70% de Fe_2O_3 . Se realizó la síntesis en las mismas condiciones: 1400°C , con una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y un tiempo de estancia de 5 horas.

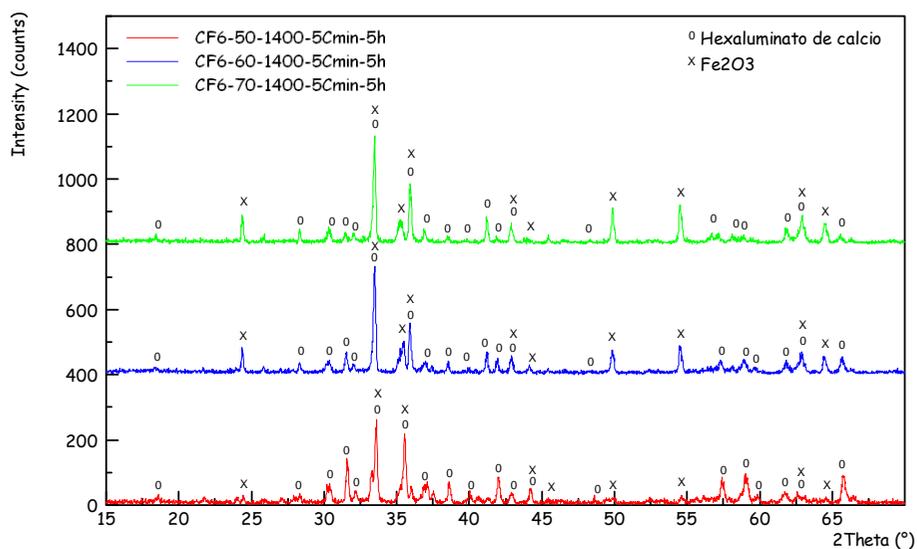


Figura 5.5. Difractograma de CA_6ss con un 50, 60 y 70% de Fe_2O_3 .

En los difractogramas se observan las fases presentes para cada porcentaje de Fe_2O_3 . En todos ellos se muestra CA_6ss y Fe_2O_3 . La cuantificación de cada fase (Tabla I) se realizó empleando el método de Rietveld mediante el programa Maud [6] análogamente al proceso seguido en el capítulo 4. Como se puede observar en los difractogramas, a medida que aumenta el porcentaje de óxido de hierro (III) aumenta la cantidad de este compuesto de forma libre en el material (y se ve reflejado en la Tabla I). Esto es indicativo de que no todo el hierro pasa a formar parte de la estructura cristalina del CA_6 . Se han calculado los

siguientes porcentajes de cada fase mediante el método de Rietveld en función del contenido de hierro.

Muestra	% CA_6ss	% Fe_2O_3
CF6-40	100	0
CF6-50	80.6	19.4
CF6-60	73.2	26.8
CF6-70	57.3	42.7

Tabla I. Porcentajes de las fases presentes en cada material en función del contenido de Fe_2O_3 .

La muestra con un 40% de Fe_2O_3 presenta una transformación completa de acuerdo a los resultados de DRX con tubo de cobre. Por encima del 40% de Fe, según los resultados publicados en la literatura [5], además de no conseguir una transformación completa y detectarse Fe_2O_3 libre, se forman otras fases estables que dificultan la solución sólida al igual que ocurría en la sinterización reactiva por SPS.

A la vista de los porcentajes experimentales calculados y dado que, mediante Rietveld se observa que las muestras del 60 y 70% presentan gran cantidad de Fe_2O_3 libre se decide hacer un estudio Mössbauer de las muestras con un 40 y un 50% de Fe_2O_3 sintetizadas a 1400°C (figura 5.6) que son las que presentan mayor porcentaje de CA_6ss . Se pretende ver de manera exhaustiva las fases presentes y cuantificar el porcentaje de óxido y de CA_6ss que aparece en cada caso.

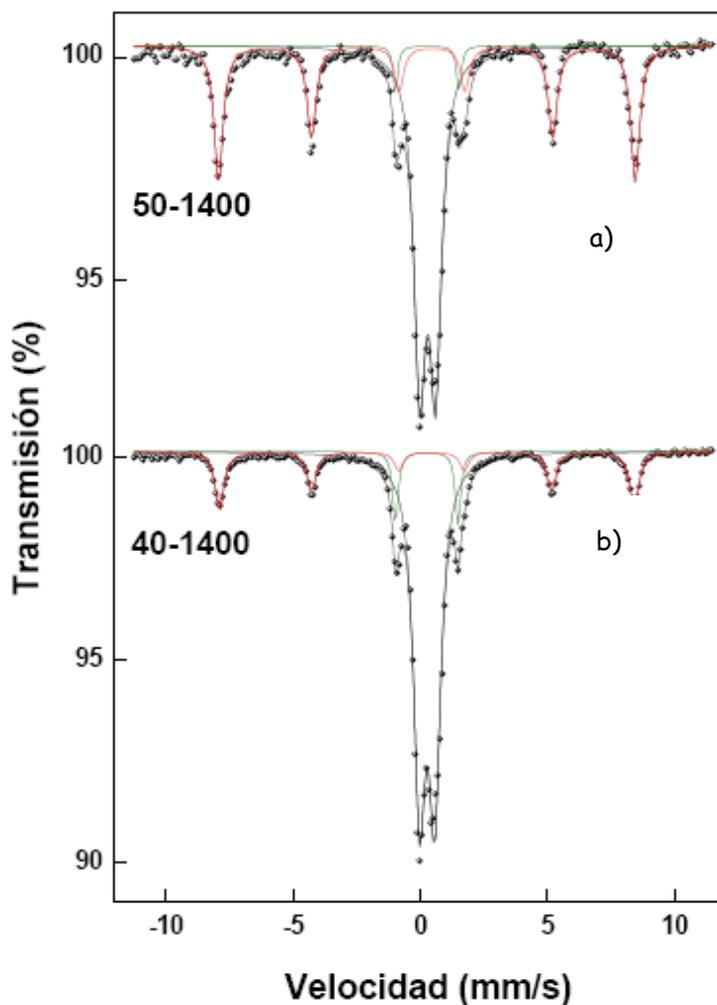


Figura 5.7. Estudios de fases mediante espectroscopía Mössbauer. a) CF6-50%-1400°C-2h; b) CF6-40%-1400°C-2h.

Los dos espectros Mössbauer presentan un sextete ferromagnético, en rojo en la figura, totalmente característico de Fe_2O_3 . La concentración de Fe_2O_3 es del 17% para la muestra con un 40% de hierro y de un 32% para la muestra del 50%. Además presentan dos dobletes paramagnéticos, un primer doblete (azul en la figura) cuyos parámetros Mössbauer se corresponden con una especie de Fe^{3+} en coordinación tetraédrica y octaédrica y un segundo doblete (verde en la figura) que posee parámetros que sí son asignables a una especie de Fe^{3+} en coordinación tetraédrica y que ha sido observado en muestras con estructuras de tipo hibonita como es el $\text{CA}_{6\text{ss}}$ [7]. Mediante este estudio queda patente que la difracción de

Rayos X con tubo de cobre utilizada habitualmente para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases no es el adecuado para muestras con Fe cuando el porcentaje es pequeño (<10%), ya que enmascara señales relevantes en este trabajo como es la del Fe_2O_3 con un bajo porcentaje.

En este trabajo, a pesar de que no hay transformación completa, el porcentaje de CA_6ss es elevado, de modo que el límite de solución sólida debe encontrarse próximo al 40%. Según DRX la muestra con un 40% de Fe no presenta Fe_2O_3 libre, dato que se desmiente con los resultados obtenidos mediante espectroscopía Mössbauer. Del mismo modo, el material con 40% Fe^{3+} presenta un ciclo de histéresis (figura 5.8) correspondiente a un material ferromagnético, lo que confirma la presencia de otras fases, además de CA_6ss . Por tanto, la DRX con tubo de cobre no es un método adecuado para llevar a cabo un análisis cualitativo de muestras con Fe ya que enmascaran los máximos de difracción debido a este compuesto para porcentajes inferiores al 15%.

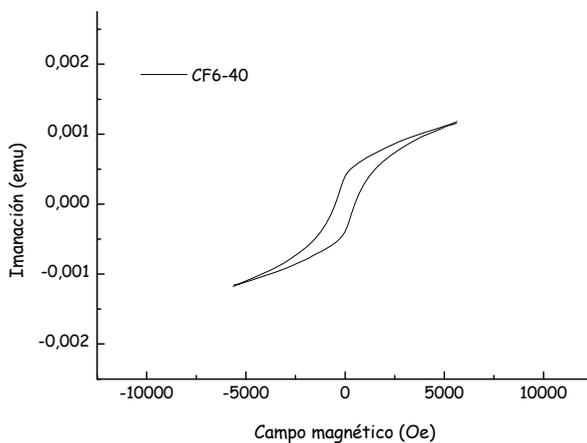


Figura 5.8. Ciclo de histéresis de la muestra con un 40% de Fe^{3+} .

A pesar de que mediante síntesis en horno convencional se consigue aumentar el porcentaje de hierro en solución sólida con respecto a la sinterización reactiva y mejores resultados con respecto a lo publicado en estudios previos, se decide estudiar otros métodos de síntesis que generen polvos más finos, reactivos y con composiciones homogéneas. Estos métodos son: método de atrapamiento orgánico estérico y el método sol-gel. Además el estudio cualitativo

de fases se realizará mediante DRX con tubo de molibdeno que tiene mayor sensibilidad a la señal generada por el hierro. Con estos métodos de síntesis y caracterización se pretende aumentar la solución sólida y estudiar su comportamiento magnético.

5.4. Método de atrapamiento orgánico estérico.

Hasta el momento en este trabajo se han realizado mezclas de polvos con porcentajes de Fe_2O_3 entre el 20 y el 70%. Para el caso del 70% el porcentaje de Fe_2O_3 presente tras la síntesis es muy elevado, por este motivo se ha aplicado el método de atrapamiento orgánico estérico para composiciones con un 40, 50 y 60% de hierro. Con este método de síntesis se pretende estudiar si se alcanza solución sólida para el 40% y si se consigue aumentar la solución sólida para el 50 y el 60%. Los precursores utilizados son: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de ABCR, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de ABCR, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de ABCR y polivinil alcohol (PVA) de Sigma-Aldrich. En la figura 5.9 se muestra el procedimiento experimental seguido para la síntesis del polvo de partida, similar al propuesto por Krinven en [4]

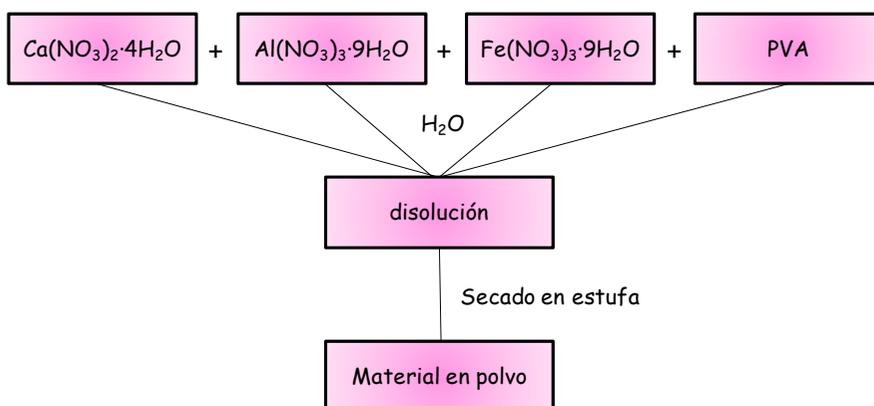
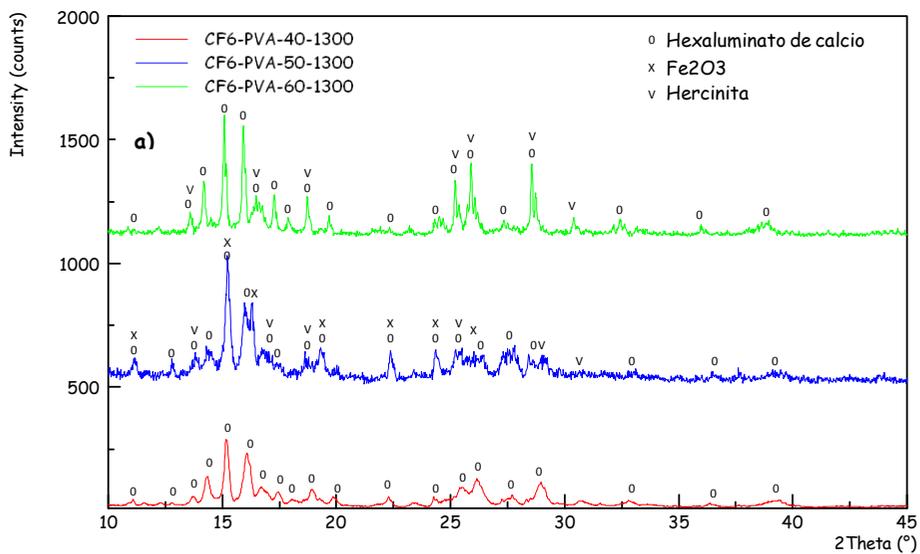


Figura 5.9. Procedimiento experimental para la obtención del material en polvo.

Obtenido el material en polvo para los diferentes contenidos de hierro se realiza una síntesis a diferentes temperaturas. Mediante este método se forman precursores de las fases en tamaño nanométrico con una alta superficie específica y por tanto, se forma un material más reactivo que puede reducir la temperatura de síntesis con respecto a la empleada para la

mezcla de polvos. Se usaron cuatro temperaturas: 1250, 1300, 1350 y 1400°C. Los resultados mostraron que a 1250°C la transformación a CA_6ss es muy pequeña, por tanto, el proceso de síntesis no se ha completado y a 1400°C las muestras aparecen parcialmente fundidas. Por ello, se han seleccionado las temperaturas de 1300 y 1350°C como las idóneas para la síntesis. Se ha utilizado una rampa de calentamiento de 5°C/min y un tiempo de estancia de 15 horas, ya que como vimos en el capítulo 4 es el tiempo de estancia más adecuado para que la reacción de formación del hexaluminato de calcio tenga lugar de manera completa. Dado que, como se mostró en el apartado anterior, la DRX con tubo de cobre no proporciona información precisa de las fases presentes en la síntesis, se ha realizado DRX con tubo de molibdeno para una mejor identificación de fases. En la figura 5.10 a y b se presentan los difractogramas para el 40, 50 y 60% de hierro sintetizadas a 1300 y 1350°C, respectivamente.



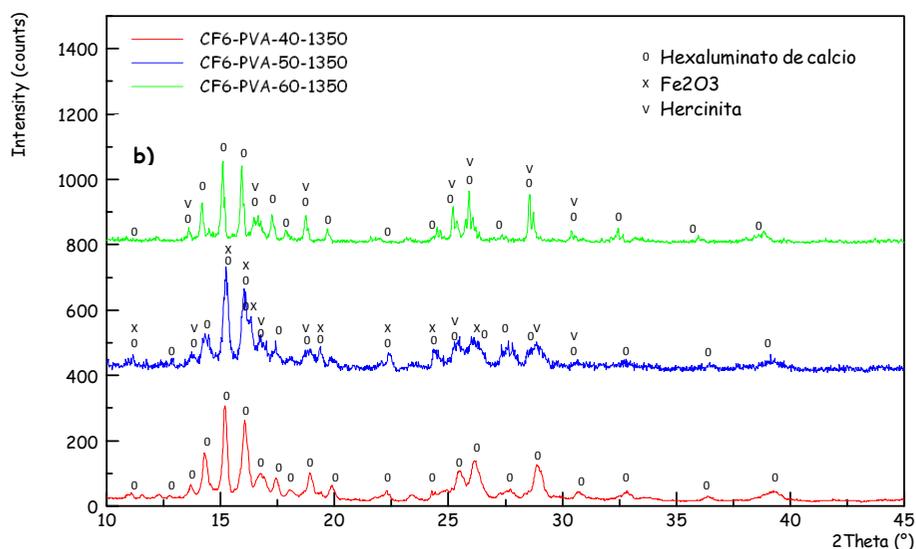


Figura 5.10. DRX con tubo de molibdeno de las muestras con un 40, 50 y 60% de hierro. a) CF_6 -PVA-40, 50, 60-1300-5cmin-15h; b) CF_6 -PVA-40, 50, 60-1350-5cmin-15h.

Como se puede observar los máximos de difracción se van desplazando hacia la izquierda en el difractograma a medida que aumenta el contenido de Fe en las muestras indicando una mayor cantidad de hierro introducida. La estructura del hexaluminato de calcio va modificándose con su incorporación lo que se explica por un mayor radio iónico del Fe^{3+} respecto al Al^{3+} , como se vio en el apartado anterior. Algunos máximos de difracción correspondientes al Fe_2O_3 coinciden con los correspondientes para el CA_6 . Para el 50% de hierro aparece Fe_2O_3 que presenta los picos de difracción más intensos a 15, 16, 19 y 22°. Estos se solapan con los del CA_6 , por eso nos fijaremos en las intensidades de los no coincidentes para dar explicación a los resultados obtenidos. Nos centraremos para la discusión en los picos del CA_6 a 14, 18, 26 y 28 ° que no coinciden con los del Fe_2O_3 . En aquellos máximos que sólo pertenecen al CA_6 la intensidad es mayor cuanto menor es el porcentaje de hierro, lo que es indicativo de que se forma mayor cantidad de CA_6 ss y el hierro entra en solución sólida. Además se puede observar que para el 60% de hierro aparece hercinita debido a la gran concentración de hierro en la estructura que no entra en solución sólida. La hercinita también presenta máximos de difracción coincidentes con el hexaluminato de calcio a 13, 18, 26 y 28°. Al igual que para el Fe_2O_3 nos centraremos en los no coincidentes para explicar los resultados. Estos máximos de difracción aparecen a 15, 16 y 17.5° y en ellos la intensidad aumenta con el porcentaje de Fe^{3+} lo que explica que se forme mayor cantidad de CA_6 ss.

Teniendo en cuenta estos resultados, se puede concluir que para el 40% se alcanza solución sólida y que el hierro entra en la estructura cristalina (difractograma rojo en la figura) mejorando así los resultados obtenidos por mezcla de polvos. A medida que aumenta el porcentaje de hierro (50 y 60%) aparece Fe_2O_3 libre además de hercinita.

Se completó el análisis de fases con estudios de espectroscopía Mössbauer (figura 5.11) a las muestras del 50 y 60% a las diferentes temperaturas ya que son las que presentan mayor dificultad en cuanto a fases presentes en la estructura.

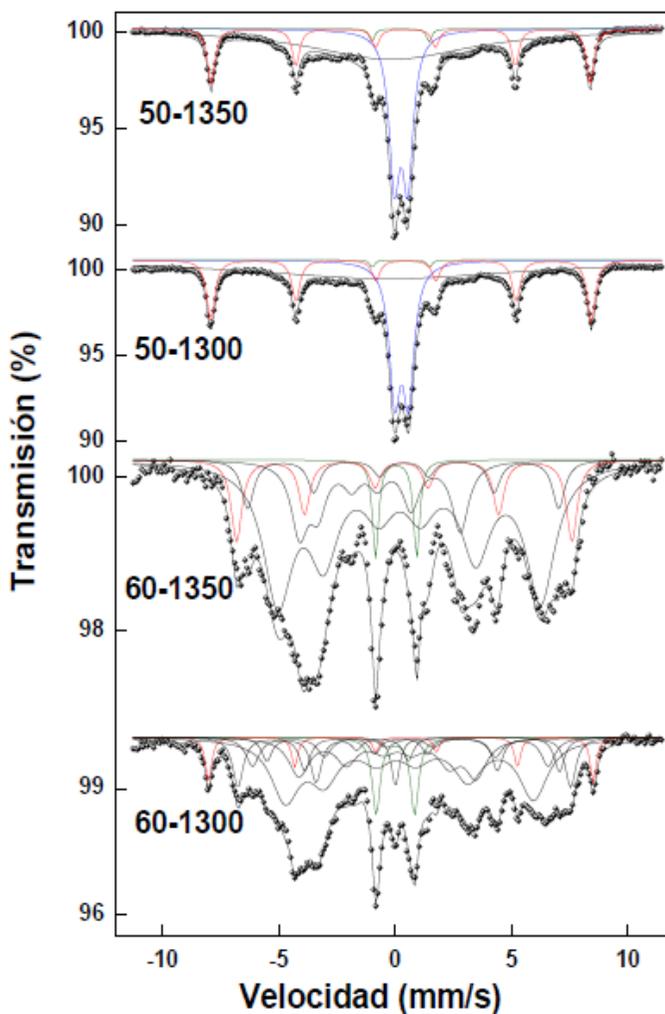
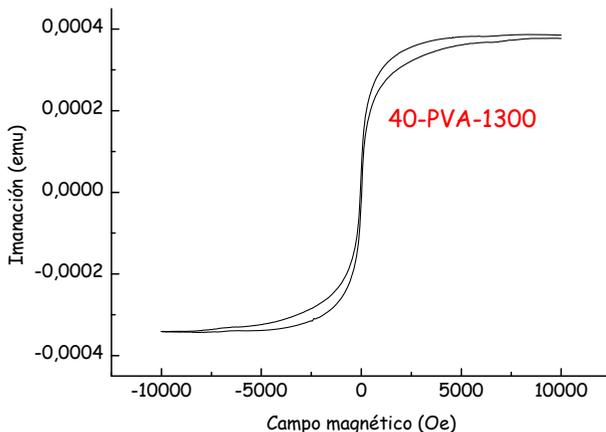


Figura 5.11. Espectro Mössbauer para el 50 y 60% a 1300 y 1350°C.

Todos los espectros Mössbauer de estas muestras presentan un sextete ferromagnético (rojo en la figura) característico de Fe_2O_3 . La concentración relativa de Fe_2O_3 es diferente para las diferentes muestras: 19% 50-1300; 13% 50-1350; 26% 60-1300 y 27% 60-1350. Los espectros con un 50% de hierro presentan dos dobletes paramagnéticos (azul y verde en la figura respectivamente). El primero, más intenso, se corresponde con especies de Fe^{3+} con coordinación tetraédrica y octaédrica. El segundo, menos intenso, posee parámetros Mössbauer asignables a una especie de Fe^{3+} con coordinación tetraédrica. Ambas se han observado en muestras con estructura tipo hibonita. En las muestras con un 60% únicamente se observa el doblete menos intenso de color verde con coordinación tetraédrica. Las muestras con un 50% de hierro presentan también una componente magnética muy ancha (magenta en la figura) propia de sistemas con una intensa relajación magnética. Además las composiciones con un 60% de hierro muestran una estructura magnética compleja con la presencia de varios sextetes magnéticos discretos. Estos sextetes magnéticos se pueden deber a varias fracciones de Fe_2O_3 con diferentes grados de sustitución de Fe^{3+} por Al^{3+} o a la presencia de regiones localmente ricas en Fe^{3+} dentro de la estructura del hexaluminato de calcio de tal modo que los iones de Fe^{3+} se encuentren en la concentración suficientes y a una distancia lo suficientemente corta como para experimentar una interacción de superintercambio lo suficientemente intensa de forma que se encuentren ordenados magnéticamente a temperatura ambiente. En cualquier caso, se pone de manifiesto que en ninguno de los casos se obtiene una fase única.

Para las muestras con el 40% y a las dos temperaturas seleccionadas se realizaron los ciclos de histéresis (figura 5.12) ya que son las únicas en las que por DRX con tubo de molibdeno podría presentarse una única fase.

a)



b)

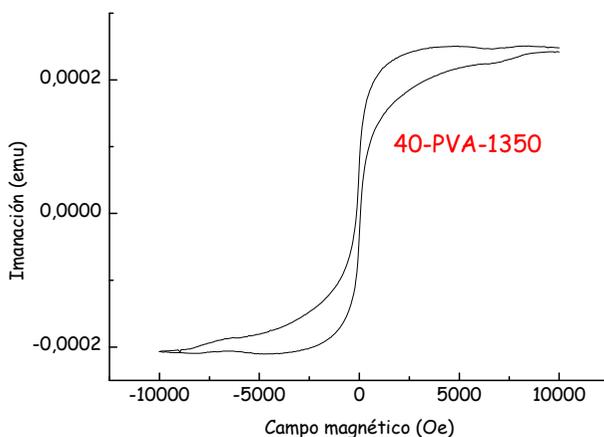


Figura 5.12. Ciclos de histéresis para los diferentes porcentajes y temperaturas. a) CF6-PVA-40%-1300°C; b) CF6-40%-PVA-1350°C.

Se observa que en ambos casos, muestras sintetizadas a 1300 y 1350 °C, se obtienen ciclos de histéresis bien definidos, correspondientes a un material débilmente ferromagnético. El campo coercitivo en ambos casos es de 32y 167 Oe respectivamente y la remanencia es de únicamente 7.5 y 30.5%. De acuerdo a la espectroscopía Mössbauer, el Ca6ss es paramagnético, por tanto, el ciclo de histéresis observado se debe a la existencia de fases residuales de compuestos ferromagnéticos, en cantidades no detectables por DRX. El resto

de ciclos de histéresis resultan de una combinación de varios compuestos ferromagnéticos y no se muestran.

Mediante este método se ha conseguido aumentar el porcentaje de Fe^{3+} en solución sólida en comparación con la mezcla de polvos. Así, se ha conseguido obtener casi exclusivamente solución sólida a temperatura ambiente para el 40% y se ha disminuido la cantidad de Fe_2O_3 libre para las muestras con un 50 y un 60% de Fe^{3+} .

5.5. Procesamiento sol-gel.

Se prepararon muestras con diferentes porcentajes de Fe^{3+} : 40, 50 y 60% mediante sol-gel (figura 5.13). Los precursores utilizados son: $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ de ABCR, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ de ABCR, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ de ABCR y una disolución de NH_4OH de Sigma-Aldrich al 28% v/v. Al tratarse de un método de síntesis más reactivo que la mezcla de polvos, se facilita la adhesión entre los iones de manera que, al igual que para el método de atrapamiento orgánico estérico se va a estudiar el mecanismo de solución sólida en el hexaluminato de calcio. Además se hará un estudio de las propiedades magnéticas de los materiales obtenidos.

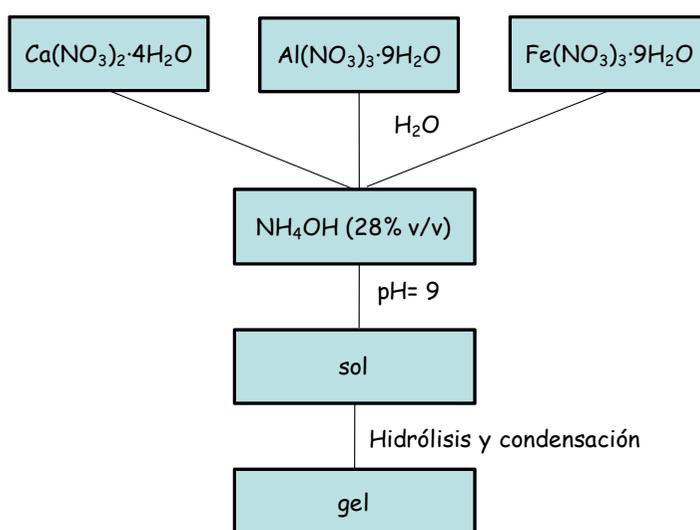


Figura 5.13. Procedimiento experimental para la síntesis de CA6ss mediante sol-gel.

Una vez obtenido el polvo de partida se prepararon muestras con los mismos porcentajes que por el método del PVA: 40, 50 y 60% y a dos temperatura de trabajo distintas, 1300 y 1350°C. De esta manera, al tratarse de nuevo de un método de síntesis más fino se va a estudiar si el Fe^{3+} entra en solución sólida en el hexaluminato de calcio para porcentajes mayores que en los casos anteriores. En primer lugar se realizó una DRX de las diferentes muestras con tubo de molibdeno para ver con mayor claridad las señales que aporta el Fe_2O_3 . Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.14, donde se representan los máximos de difracción para cada porcentaje a cada temperatura de trabajo.

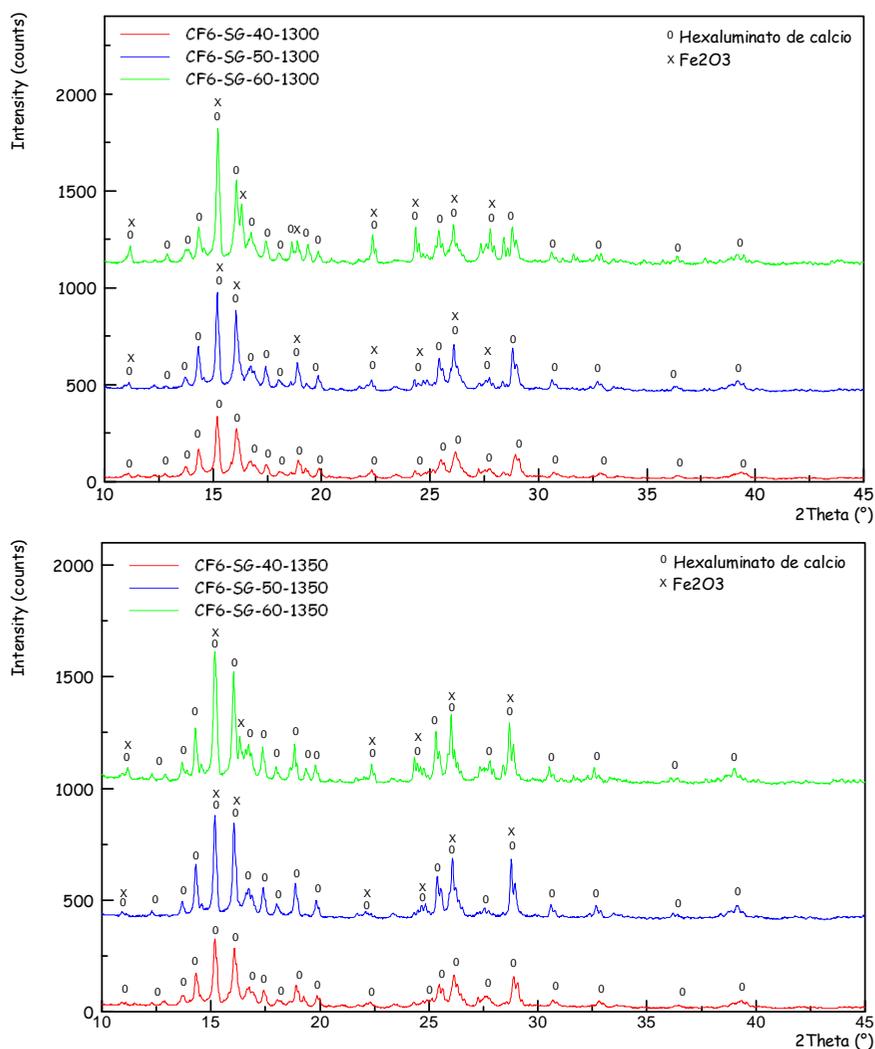


Figura 5.14. DRX de las diferentes muestras sintetizadas.

Como se observa en los difractogramas, tanto a 1300 como a 1350°C los máximos de difracción que aparecen se corresponden únicamente al CA_6ss y el Fe_2O_3 . Al igual que para el resto de métodos de síntesis, a medida que aumenta el porcentaje de hierro los máximos de difracción se van desplazando hacia la izquierda debido al cambio de estructura sufrido en el hexaluminato de calcio con su incorporación. En este caso, a diferencia del método de síntesis por atrapamiento orgánico estérico no aparece hercinita. Los máximos de difracción correspondientes al Fe_2O_3 se solapan con los del hexaluminato de calcio. Como se extrae de ambos difractogramas, en los máximos de difracción correspondientes sólo al CA_6ss la mayor intensidad corresponde al compuesto con un 40% de Fe^{3+} disminuyendo la intensidad gradualmente para el 50 y el 60%, por tanto, el mecanismo de solución sólida se completa únicamente para el 40%.

Para completar los resultados obtenidos por DRX se tomaron espectros Mössbauer (figura 5.15) de las muestras del 50 y 60% al igual que se hizo en el apartado anterior.

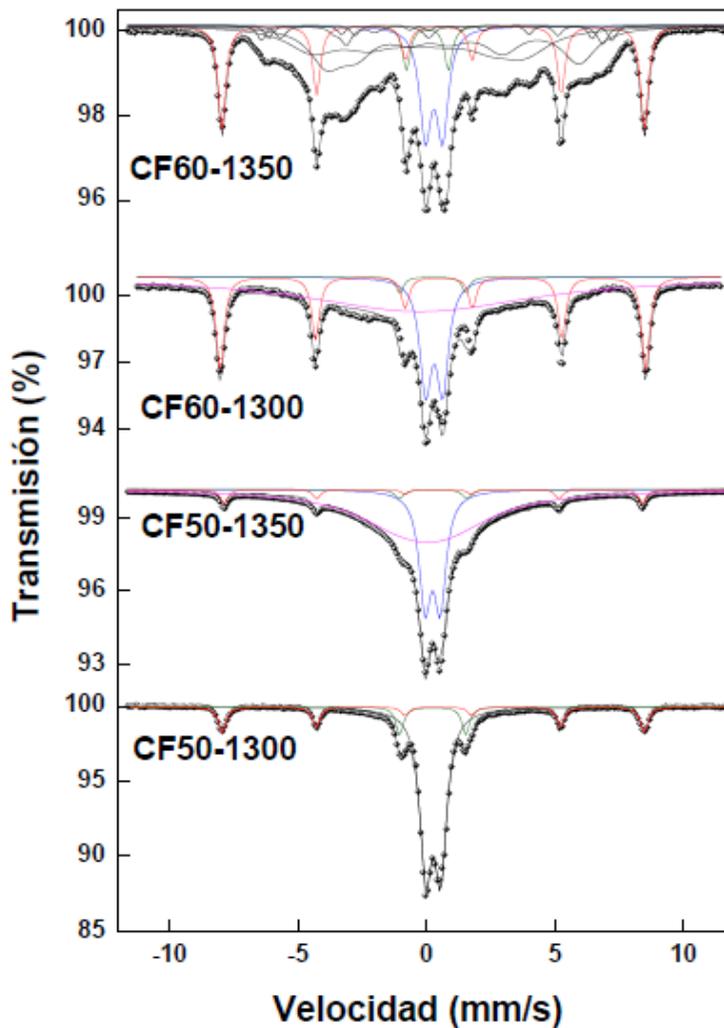


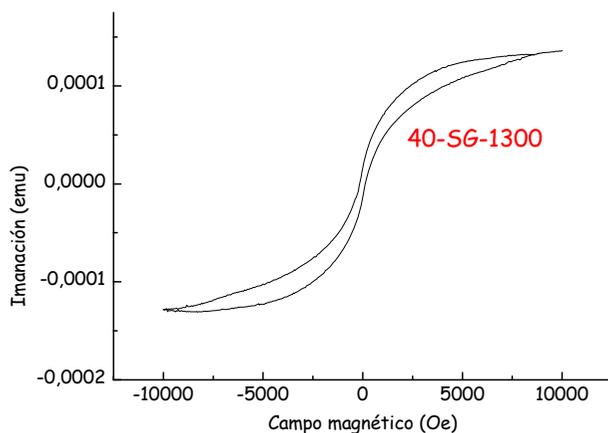
Figura 5.15. Espectroscopía Mössbauer de las diferentes composiciones.

Todos los espectros Mössbauer de estas muestras presentan un sextete magnético (rojo en la figura) que son característicos de Fe_2O_3 . La concentración relativa de Fe_2O_3 es diferente para las diferentes muestras: 17% 50-1300; 5% 50-1350; 23% 60-1300 y 18% 60-1350. Todos los espectros presentan dos dobletes paramagnéticos, el más intenso (azul en la figura) posee parámetros Mössbauer característicos de Fe^{3+} en coordinación tetraédrica y octaédrica. El menos intenso (verde en la figura) es asignable a una especie de Fe^{3+} en coordinación tetraédrica y ambos han sido observados previamente en muestras con

estructura tipo hibonita. Las muestras 50-1350 y 60-1300 presentan además, una componente magnética muy ancha (magenta en la figura) que se observa en sistemas con una intensa relajación magnética. No es extraño observar ese tipo de componente en sistemas nanoparticulados superparamagnéticos o en sistemas con presencia de clusters con una distribución ancha de tamaños de partícula a temperaturas cercanas a la temperatura de bloqueo. La muestra 60-1350 muestra una estructura compleja con la presencia de varios sextetes magnéticos discretos y otras componentes magnéticas anchas típicas de la existencia de una distribución de campos hiperfinos. Estos sextetes se pueden deber a varias fracciones de Fe_2O_3 con diferentes grados de sustitución de Fe^{3+} por Al^{3+} o a la presencia de regiones localmente ricas en Fe^{3+} dentro de la estructura hibonita de tal modo que los iones se encuentren en la concentración suficiente y a una distancia lo suficientemente corta como para experimentar una interacción de superintercambio lo suficientemente intensa de forma que se encuentren ordenados magnéticamente a temperatura ambiente.

Identificados los compuestos que forman parte de los materiales sintetizados, se realizaron ciclos de histéresis de las muestras con un 40% de hierro para determinar su comportamiento magnético (figura 5.16), ya que a priori, se trata de una muestra en la que sólo existe CA_6ss .

a)



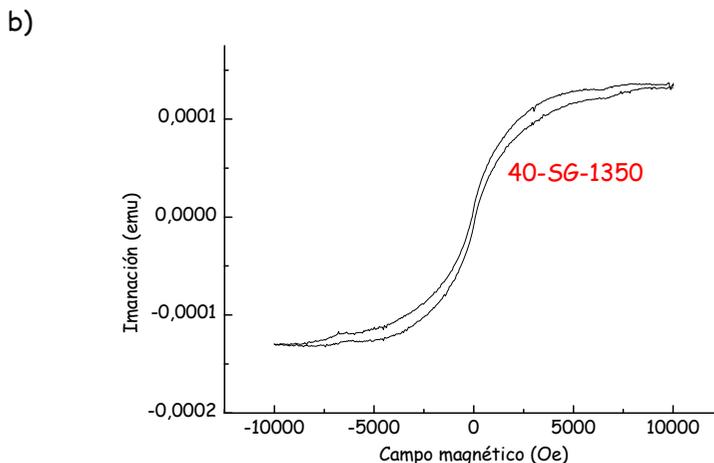


Figura 5.16. Ciclos de histéresis de las muestras realizadas. a) CF_6 -solgel-40%-1300°C; b) CF_6 -solgel-40%-1350°C.

Se observa que en ambos casos, muestras sintetizadas a 1300 y 1350 °C, se obtienen ciclos de histéresis bien definidos, correspondientes a un material débilmente ferromagnético. El campo coercitivo en ambos casos es de 173 y 162 Oe respectivamente y la remanencia es de únicamente 10.8 y 5.2%. De acuerdo a la espectroscopía Mössbauer, el Ca_{6ss} es paramagnético, por tanto, el ciclo de histéresis observado se debe a la existencia de fases residuales de compuestos ferromagnéticos, en cantidades no detectables por DRX. Dado que, según los resultados de DRX y espectroscopía Mössbauer, las muestras con contenidos superiores al 40% de Fe presentan varias fases, no se muestran sus ciclos de histéresis.

A partir del método sol-gel se ha conseguido obtener casi exclusivamente solución sólida para el 40%. Además se ha conseguido una presencia de Fe_2O_3 inferior frente a la mezcla de polvos y al método de atrapamiento orgánico estérico, siendo de sólo un 5% para la muestra del 50% a 1350°C.

5.6. Conclusiones.

De lo estudiado en este capítulo se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La sinterización reactiva mediante SPS no es un buen método para la obtención de CA_{6ss} debido a la utilización de una atmósfera reductora que impide la introducción de hierro en la estructura del hexaluminato de calcio.
- Mediante mezcla de polvos se han conseguido obtener como únicas fases CA_{6ss} y Fe_2O_3 hasta el 70% de hierro, a diferencia de lo estudiado previamente donde, a partir del 50% aparecían una mezcla de fases estables dentro del diagrama.
- Mediante los métodos de atrapamiento orgánico estérico y sol-gel se consigue aumentar la solución sólida para todos los porcentajes estudiados con respecto a los estudiados mediante mezcla de polvos. Los resultados de DRX y magnetometría indican que el límite de solución sólida se encuentra próximo al 40%.
- Finalmente, de acuerdo a la espectroscopía Mössbauer, el CA_{6ss} es un compuesto paramagnético a temperatura ambiente.

5.7. Bibliografía.

- [1]. Floyd, J.R., *Effect of secondary crystalline phases on dielectric losses in high-alumina bodies*. Journal of American Ceramic Society, 1964. **47**(11): p. 539-543.
- [2]. Kulkarni, D.K. and C.S. Prakash, *Structural and magnetic properties of $\text{CaAl}_4\text{Fe}_8\text{O}_{19}$* . Bulletin of Materials Science, 1994. **17**(1): p. 35-39.
- [3]. Ianos, R., *An efficient solution for the single-step synthesis of $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ powders*. Journal of Materials Research, 2009. **24**(1): p. 245-252.
- [4]. W. M. Kriven, S.J.L., M. A. Gülgün, M. H. Nguyen, and D. K. Kim, *Synthesis of oxide powders via polymeric steric entrapment*. Ceramic Transitions, 2000. **108**: p. 99-110.
- [5]. Domínguez, C. and R. Torrecillas, *Influence of Fe^{3+} on sintering and micro structural evolution of reaction sintered calcium hexaluminate*. Journal of the European Ceramic Society, 1998. **18**(9): p. 1373-1379.
- [6]. <http://www.inq.unitn.it/~maud/>
- [7]. Glasser, F.P., F.W.D. Woodhams, R.E. Meads, and W.G. Parker, *A Mössbauer and ESR study of $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ solid solutions*. Journal of Solid State Chemistry, 1972. **5**(2): p. 255-261.

6

**Composites Al_2O_3 -mullita-vidrio
y Al_2O_3 - CA_6 -vidrio**

6. COMPOSITES ALÚMINA-MULLITA-LÍQUIDO Y ALÚMINA- CA_6 -LÍQUIDO.

6.1 Introducción.

Los materiales cerámicos basados en alúmina densa son ampliamente utilizados para aplicaciones estructurales, incluidas el armamento, la resistencia al desgaste y algunas otras donde las cerámicas tienen que estar sometidas a fuertes tensiones mecánicas como en balística. Las cerámicas de alúmina están limitadas en cuanto a sus propiedades mecánicas de ahí que en los últimos años se hayan introducido segundas fases como otras cerámicas, vidrios, etc. Así se consiguen crear las propiedades adecuadas para cada aplicación. Las cerámicas de alúmina-mullita con un bajo contenido de fase vítrea tienen un alto potencial para aplicaciones relacionadas con el armamento como los sistemas de blindaje y de resistencia al desgaste [1-2]. Estas cerámicas son interesantes también para aplicaciones tribológicas debido a la mejora de propiedades como el módulo elástico y la resistencia a la fatiga, que le confiere la introducción de mullita en una matriz de alúmina. Debido a que presentan un coeficiente de expansión térmica cercano al del Si, una baja permitividad eléctrica y alta transmitancia en el IR medio, estas cerámicas han atraído además la atención para su aplicación en sistemas multicapa [3].

El hexaluminato de calcio es un buen material como espuma cerámica para la filtración de metales, no sólo por sus propiedades térmicas y mecánicas, sino por su característica microestructura «cross-linking» que aumenta significativamente el área superficial [4-5]. La alúmina, siendo uno de los soportes catalíticos convencionales, no puede ser utilizada a temperaturas superiores a 1100 °C porque presenta una significativa sinterización. La pérdida de superficie específica producida por la sinterización puede ser minimizada cuando se añade hexaluminato de calcio como segunda fase [6-8]. El CA_6 es también interesante como material de refuerzo in-situ de materiales compuestos de alúmina y como material de recubrimiento de fibras de alúmina, debido tanto a sus propiedades mecánicas como a su similar expansión térmica [9-10].

En este capítulo nos centraremos en el estudio del sistema Al_2O_3 - SiO_2 - CaO cuyos materiales tienen aplicaciones muy diversas cuando se introduce una fase vítrea. Dentro de este sistema se han desarrollado materiales relevantes en el campo de las aplicaciones dentales combinados con CaF_2 como aporte de flúor. Estos composites, hechos de vidrio, cerámicas o

partículas de cuarzo embebidas en una matriz, han sido extensamente utilizados en la industria dental. La fase vítrea es esencial en estos composites ya que se ha observado que aumenta las propiedades mecánicas como el módulo elástico y la resistencia a la fractura con respecto a los mismos composites sin fase vítrea [11]. La formación de fases vítreas en este sistema ternario tiene una gran importancia también en la encapsulación de desechos radioactivos ya que mejora las propiedades químicas y mecánicas de las cápsulas permitiendo una mejor retención de dichos desechos [12] En otros sistemas como el de Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 , los materiales son ampliamente utilizados en la industria del vidrio como antecrisoles, distribuidores y alimentadores para mejorar la calidad de la fundición haciéndola más homogénea, mejor desulfurada y con una mejor separación de la escoria debido a sus buenas propiedades frente al choque térmico [13].

En este trabajo se sintetizan composites cerámicos dentro de dos subsistemas distintos en el diagrama de fases ternario Al_2O_3 - SiO_2 - CaO : el correspondiente al subsistema CA_6 - Al_2O_3 -líquido y el correspondiente al subsistema Mullita- Al_2O_3 -líquido. Dentro de cada subsistema y a la misma temperatura se formará una fase vítrea con la composición correspondiente. Se pretende formar composites cerámicos con distintos porcentajes de cada fase a la misma temperatura de sinterización y con la misma densidad de manera que se pueda hacer un estudio comparativo de las propiedades mecánicas para ver de qué manera la introducción de una fase blanda (fase vítrea) modifica dichas propiedades con respecto a los mismos composites sin fase vítrea.

6.2. Introducción de una fase vítrea: Los vidrios y sus composiciones.

El sistema Al_2O_3 - SiO_2 - CaO se ha elegido para trabajar en un contexto más amplio, de modo que los compuestos alúmina-mullita puedan ser comparados con otros pertenecientes al mismo sistema ternario, tales como los de alúmina-hexaluminato de calcio. Dentro del sistema Al_2O_3 - SiO_2 - CaO se van a estudiar dos subsistemas a una misma temperatura, 1600 °C: el correspondiente al triángulo de compatibilidad Al_2O_3 - Mullita- Líquido₁₆₀₀ y Al_2O_3 - CA_6 - Líquido₁₆₀₀ (figura 6.1). En cada caso la composición del vidrio es diferente, por eso inicialmente, se calcula dicha composición para cada subsistema.

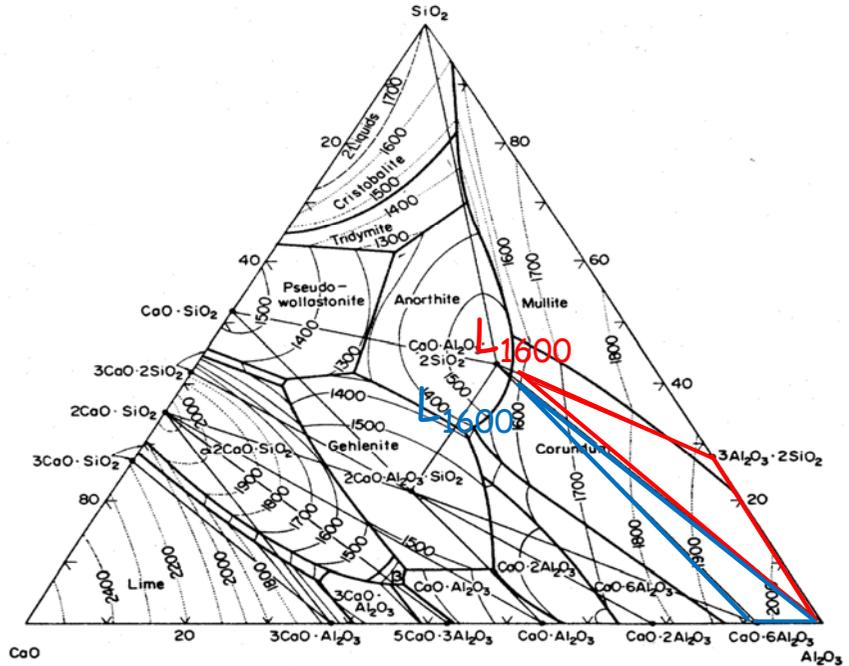


Figura 6.1. Diagrama ternario Al_2O_3 - SiO_2 - CaO [14].

Dentro del diagrama de fases ternario se eligen dos subsistemas similares para realizar una comparación objetiva de las propiedades mecánicas, añadiendo en cada caso una fase vítrea (L_{1600}) controlada en su porcentaje y composición.

6.2.1. Subsistema Al_2O_3 - mullita- vidrio y su composición.

El primer sistema objeto de estudio es el de Al_2O_3 -Mullita-Vidrio. En los sistemas alúmina-mullita se ha decidido introducir un porcentaje determinado de fase vítrea a estos compuestos para estudiar su influencia sobre las propiedades mecánicas (dureza, resistencia a la fractura, tenacidad y fluencia) y la densidad de los mismos. La composición del líquido dentro del sistema Al_2O_3 - SiO_2 - CaO a $1600^\circ C$, en equilibrio con alúmina y mullita fue elegida para la fabricación de un vidrio, como se muestra en la figura 6.2, que será añadido a los composites de alúmina-mullita en una proporción del 10%.

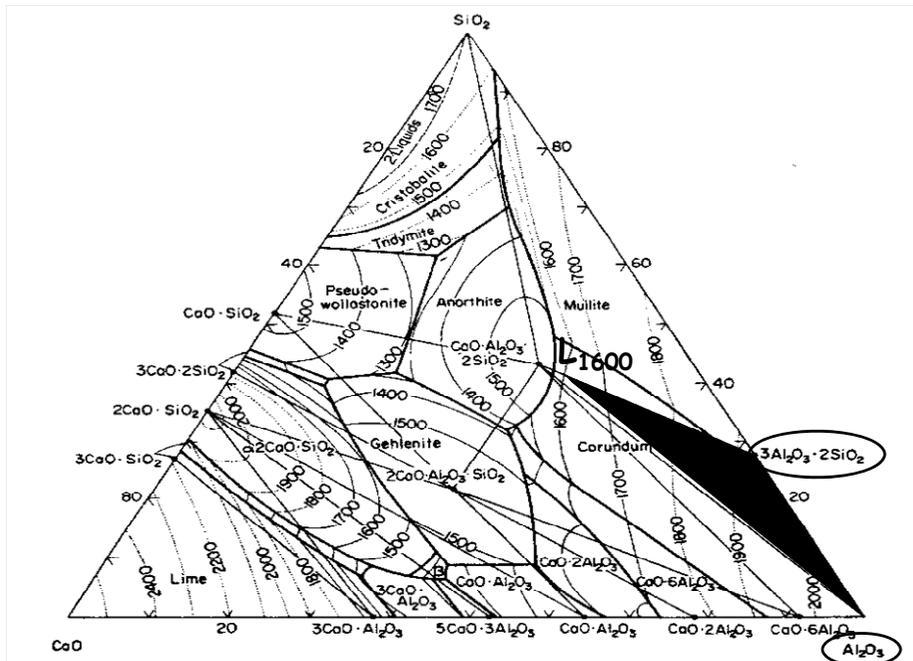


Figura 6.2. Triángulo de conexión Al_2O_3 -Mullita-Líquido [14].

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en la sinterización de composites alumina-mullita con la adición de esta fase vítrea.

Para la fabricación del vidrio se emplearon los siguientes reactivos: Al_2O_3 Nanotek, SiO_2 Strem Chemical y $CaCO_3$ Asturcal. El procedimiento experimental llevado a cabo se muestra en la figura 6.3. Los porcentajes presentados en el cuadro, se corresponden con el porcentaje en peso de cada reactivo necesario para formar el 100% de vidrio a la temperatura de 1600 °C según los cálculos termodinámicos realizados con el programa MTDData [15].

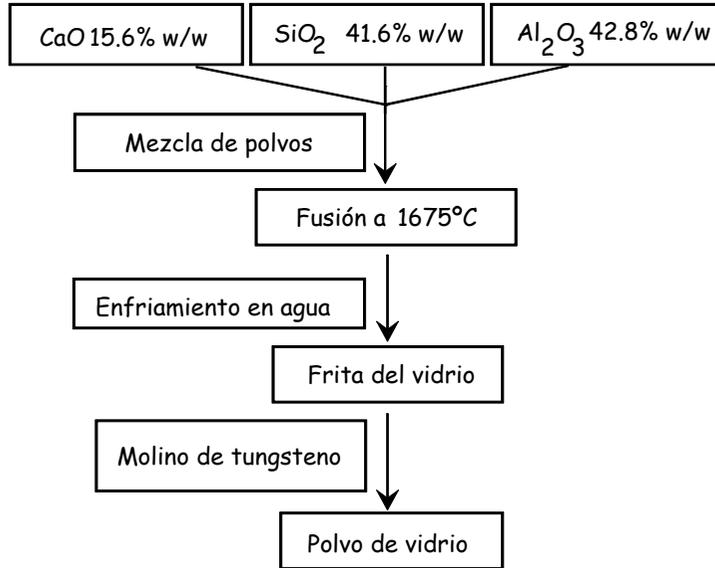


Figura 6.3. Procedimiento experimental de obtención del vidrio MLA.

Al polvo de vidrio obtenido se le realiza una microscopía de calefacción hasta $1600^{\circ}C$ con una rampa de calentamiento de $10^{\circ}C/min$ donde se representa la altura frente a las diferentes temperaturas (figura 6.4) y un análisis térmico diferencial en las mismas condiciones (figura 6.5) para determinar la temperatura de fusión real del vidrio.

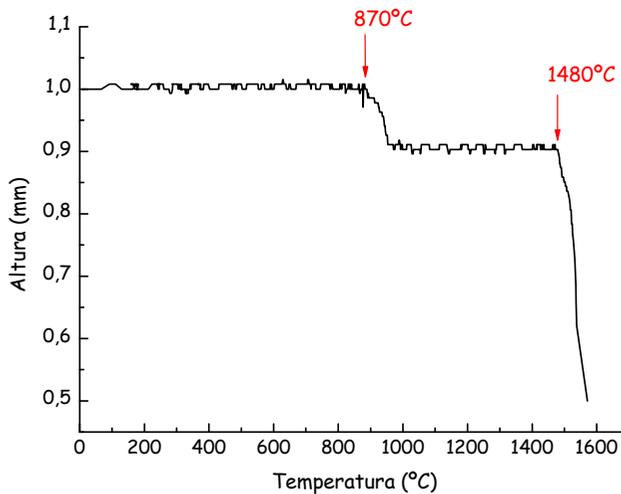


Figura 6.4. Altura vs. temperatura del vidrio perteneciente al triángulo de conexión Alúmina-Mullita- Vidrio.

En el análisis de microscopía de calefacción se observa una primera temperatura en la que el vidrio sufre cambios, que se corresponde con la temperatura de reblandecimiento del vidrio (870°C), y la segunda temperatura es la de fusión real del vidrio (1480°C).

Además se realiza un análisis térmico diferencial para comprobar las temperaturas obtenidas por microscopía de calefacción y obtener la temperatura de cristalización del vidrio como se muestra en la figura 6.5.

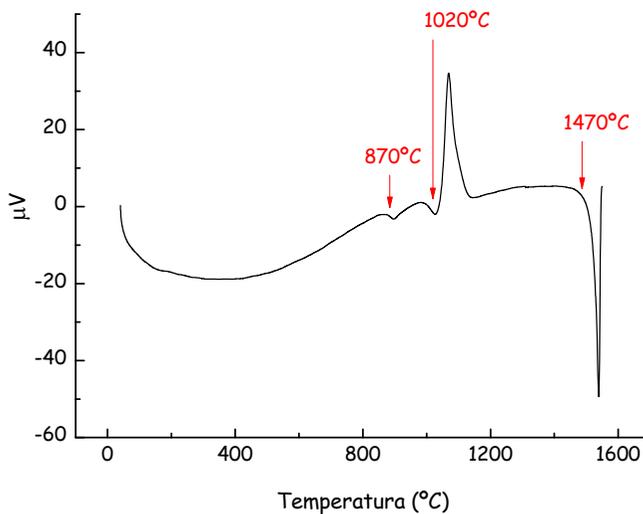


Figura 6.5. ATD del vidrio perteneciente al triángulo de conexión Alúmina- Mullita- Vidrio.

En el análisis térmico diferencial se pueden observar tres temperaturas a las que tienen lugar procesos endotérmicos y exotérmicos. Un primer proceso endotérmico que se corresponde con la temperatura de reblandecimiento del vidrio (870°C), un segundo proceso exotérmico, perteneciente a la temperatura de cristalización del vidrio (1020°C) y un último proceso endotérmico que identifica la temperatura real de fusión del vidrio (1470°C).

En ambos análisis las temperaturas se corresponden. Además se puede observar que la temperatura de fusión real del vidrio es menor que la temperatura a la que se realiza la frita del mismo (1600°C), por tanto, es una temperatura correcta para su obtención.

6.2.2. Subsistema Al_2O_3 - CA_6 - vidrio y su composición.

El segundo de los sistemas objeto de estudio es el de alúmina- hexaluminato de calcio- vidrio. En este caso se realizarán también los cálculos necesarios para la formación de la fase vítrea idónea para trabajar dentro del triángulo de conexión a 1600°C al igual que en el caso de la mullita. Con ello, lo que se pretende es hacer un estudio comparativo de las propiedades mecánicas de ambos sistemas con y sin fase vítrea. La composición del líquido en equilibrio con alúmina y hexaluminato de calcio dentro del sistema Al_2O_3 - SiO_2 - CaO a 1600°C fue elegida para la fabricación de un vidrio, como se muestra en la figura 6.6.

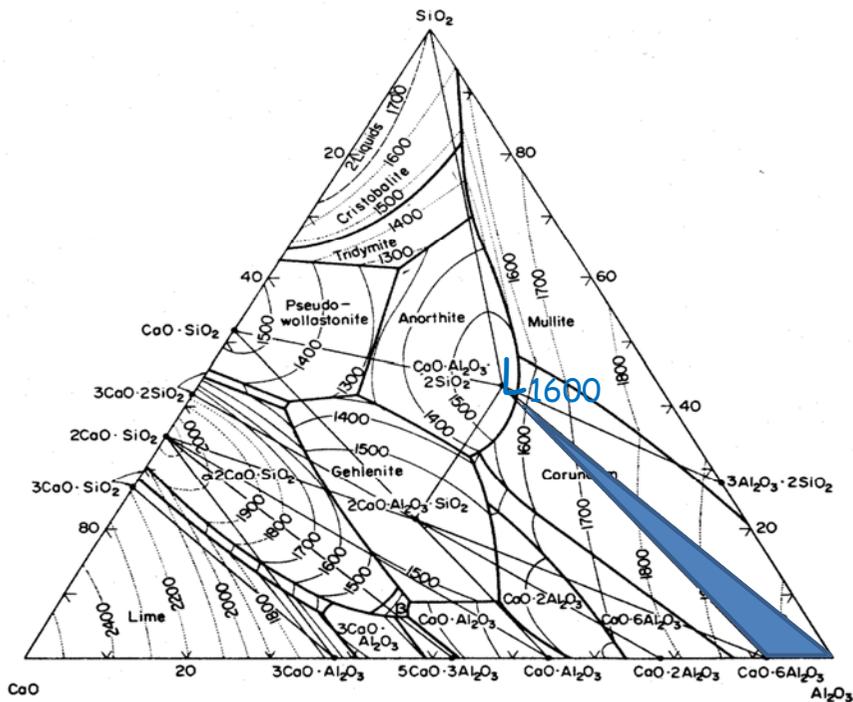


Figura 6.6. Triángulo de conexión Al_2O_3 - CA_6 - Vidrio.

Para la fabricación del vidrio los reactivos utilizados fueron los mismos que para el caso del subsistema alumina-mullita-líquido y el procedimiento experimental llevado a cabo se explica en la figura 6.7. Los porcentajes presentados en el cuadro, se corresponden con el porcentaje en peso de cada reactivo necesario para formar el vidrio a la temperatura de 1600 °C según los cálculos termodinámicos realizados con el programa MTDData.

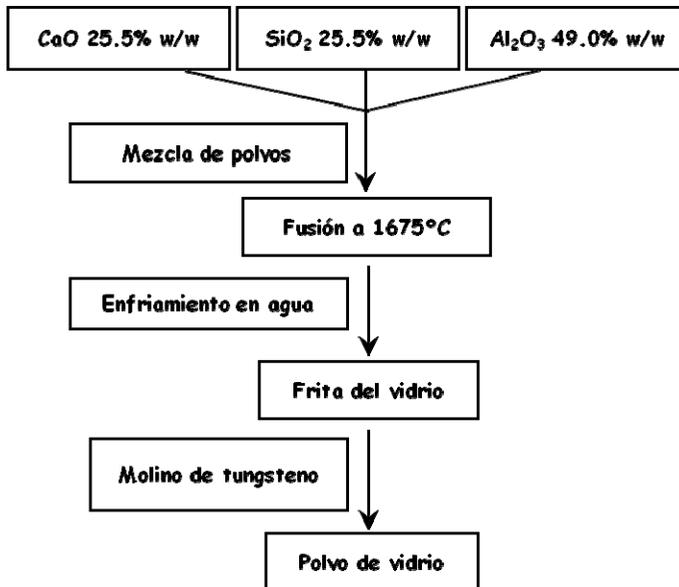


Figura 6.7. Procedimiento experimental para la obtención del vidrio CLA.

El vidrio obtenido es sometido a una microscopía de calefacción hasta 1600°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min y se ha representado la altura frente a las diferentes temperaturas (figura 6.8) así como a un análisis térmico diferencial en las mismas condiciones (ATD) (figura 6.9) para comprobar las diferentes temperaturas a las que el vidrio sufre cambios y su temperatura de fusión real.

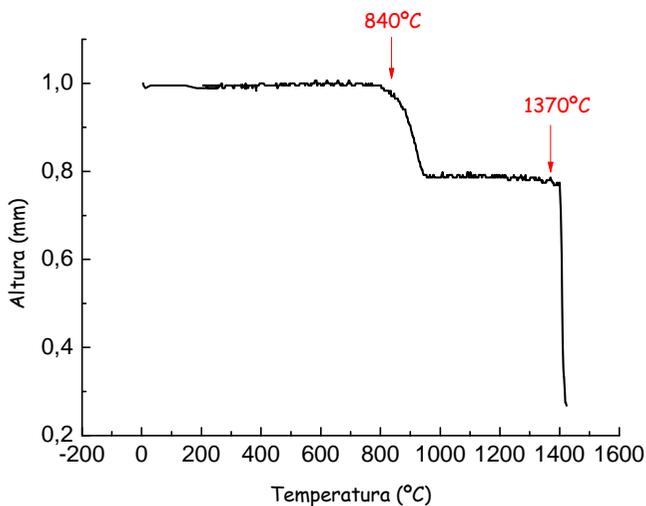


Figura 6.8. Altura vs. temperatura del vidrio perteneciente al triángulo de conexión Alúmina-Hexaluminato de calcio-Líquido.

En este caso las temperaturas de reblandecimiento y fusión del vidrio son menores que para el primer vidrio. El reblandecimiento tiene lugar a $840^{\circ}C$ y la fusión a $1370^{\circ}C$, lo cual es razonable teniendo en cuenta que el $CaCO_3$ se utiliza como estabilizante en la fabricación de vidrios rebajando su punto de fusión al aumentar su contenido. En este caso el porcentaje de $CaCO_3$ es mayor que para el vidrio anterior, de ahí que sus puntos de fusión y reblandecimiento sean menores.

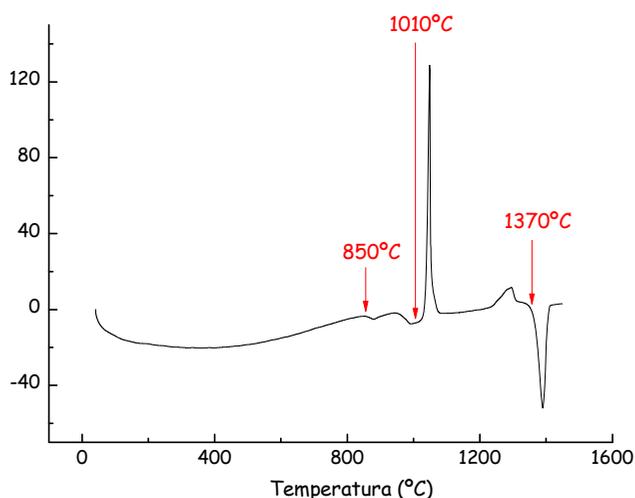


Figura 6.9. ATD del vidrio perteneciente al triángulo de conexión Alúmina- CA_6 - Vidrio.

En este segundo vidrio las temperaturas de la microscopía de calefacción y análisis térmico diferencial también coinciden. Se produce un primer proceso endotérmico a $850^{\circ}C$ que se corresponde con la temperatura de reblandecimiento, un segundo exotérmico a $1010^{\circ}C$ que tiene relación con la temperatura de cristalización del vidrio y un último proceso endotérmico a $1370^{\circ}C$ que es la temperatura de fusión real del vidrio. De nuevo se asegura que la fritada del vidrio a $1600^{\circ}C$ se realiza en las condiciones necesarias para su completa fusión.

6.3 Sinterización de los composites cerámicos.

Formados los vidrios con la composición requerida dentro del sistema Al_2O_3 - SiO_2 - CaO se trabajó dentro de los subsistemas Al_2O_3 -mullita-líquido y Al_2O_3 - CA_6 -líquido para la formación de los composites objeto de estudio.

6.3.1. Composición de cada fase.

Para la realización del estudio de las propiedades mecánicas se forman composites con y sin fase vítrea. Así se pretende observar de qué manera afecta a la dureza, resistencia a la fractura, tenacidad y fluencia de los materiales la introducción de la misma cantidad de fase vítrea en dos subsistemas distintos a la misma temperatura. Los materiales de partida utilizados para la realización de dichos composites fueron: Al_2O_3 Sasol SPA, mullita Cermatco y el vidrio de cada subsistema.

Teniendo en cuenta que se va a llevar a cabo un estudio comparativo de composites cerámicos de alúmina con mullita y con CA_6 en presencia de fase vítrea, lo primero que se realizó fue un análisis granulométrico de ambos precursores para determinar si hay diferencias en el tamaño de grano. Este análisis es importante ya que tamaños de grano grandes provocan un empeoramiento en las propiedades mecánicas del material y dado que se va a realizar un análisis comparativo de las mismas es importante partir de materiales con las mismas características físicas. En la figura 6.10 se muestran las granulometrías correspondientes a la mullita Cermatco y al hexaluminato de calcio.

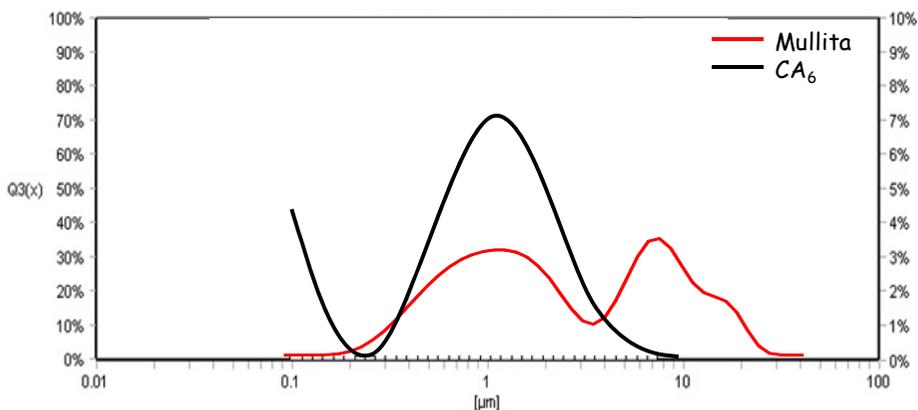


Figura 6.10. Tamaño de partícula de la mullita Cermatco y del hexaluminato de calcio.

Como se muestra en las gráficas, ambos materiales presentan una distribución bimodal comprendiendo tamaños entre 0.2 y 30 μm para la mullita y entre <0.1 μm y 8 μm para el hexaluminato de calcio. La mullita Cermatco tiene un tamaño promedio de grano de 4.8 μm y el hexaluminato de calcio tiene un tamaño promedio de 1 μm . Como se quiere hacer una comparativa de ambos composites, las características de ambos tienen que ser iguales desde el comienzo y por este motivo los tamaños tienen que ser semejantes. Para ello, se realiza una molienda de la mullita en agua en un molino planetario.

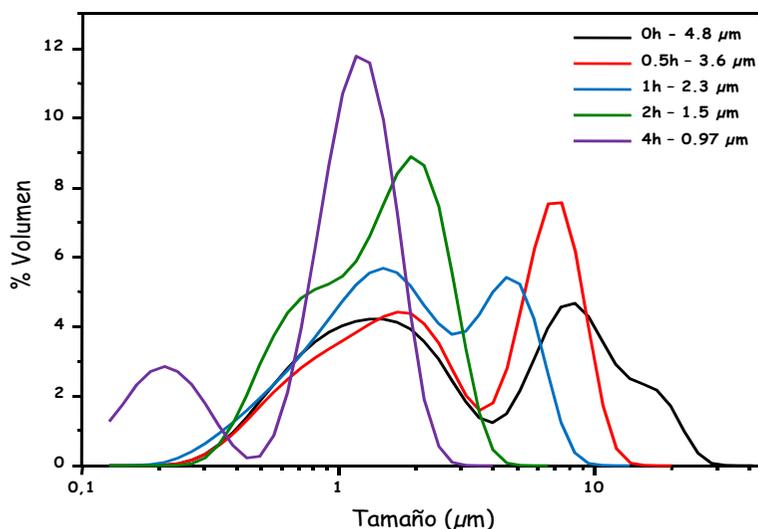


Figura 6.11. Granulometrías de la mullita Cermatco molida.

A medida que se realizaba la molienda se extraían alícuotas cada determinado tiempo (30 minutos) para la realización de la granulometría correspondiente. Como se muestra en la gráfica, conforme se incrementa el tiempo de molienda, el tamaño de grano de la mullita se reduce, hasta que al cabo de 4 horas el tamaño de grano promedio de la mullita es semejante al del hexaluminato de calcio ($\sim 1 \mu m$) por tanto, se utiliza mullita molida durante 4 horas.

Además se realiza un análisis químico de la mullita molida para estimar su pérdida al fuego, obteniendo un resultado de 1.30%. Este valor es elevado y provoca contracciones del composite durante la sinterización que afectan al tamaño de las probetas finales que se utilizan para el cálculo de las propiedades mecánicas. De ahí que se opte por calcinar la mullita a 1000°C durante 1 hora, temperatura suficiente para que tenga lugar la eliminación de componentes volátiles presentes en el polvo de partida.

Una vez homogeneizados los tamaños de partícula y solventados los problemas de contracción de las muestras, se procede a la fabricación de los composites cerámicos con y sin fase vítrea en los dos subsistemas mencionados, para hacer un estudio de las propiedades mecánicas de los mismos y determinar qué efectos tiene la introducción de fase vítrea sobre cada uno de ellos y compararlos. Cada subsistema se puede redibujar en un triángulo equilátero mullita-L₁₆₀₀-alúmina y hexaluminato CA₆-L₁₆₀₀-alúmina independientes como se muestra en la Figura 6.12.

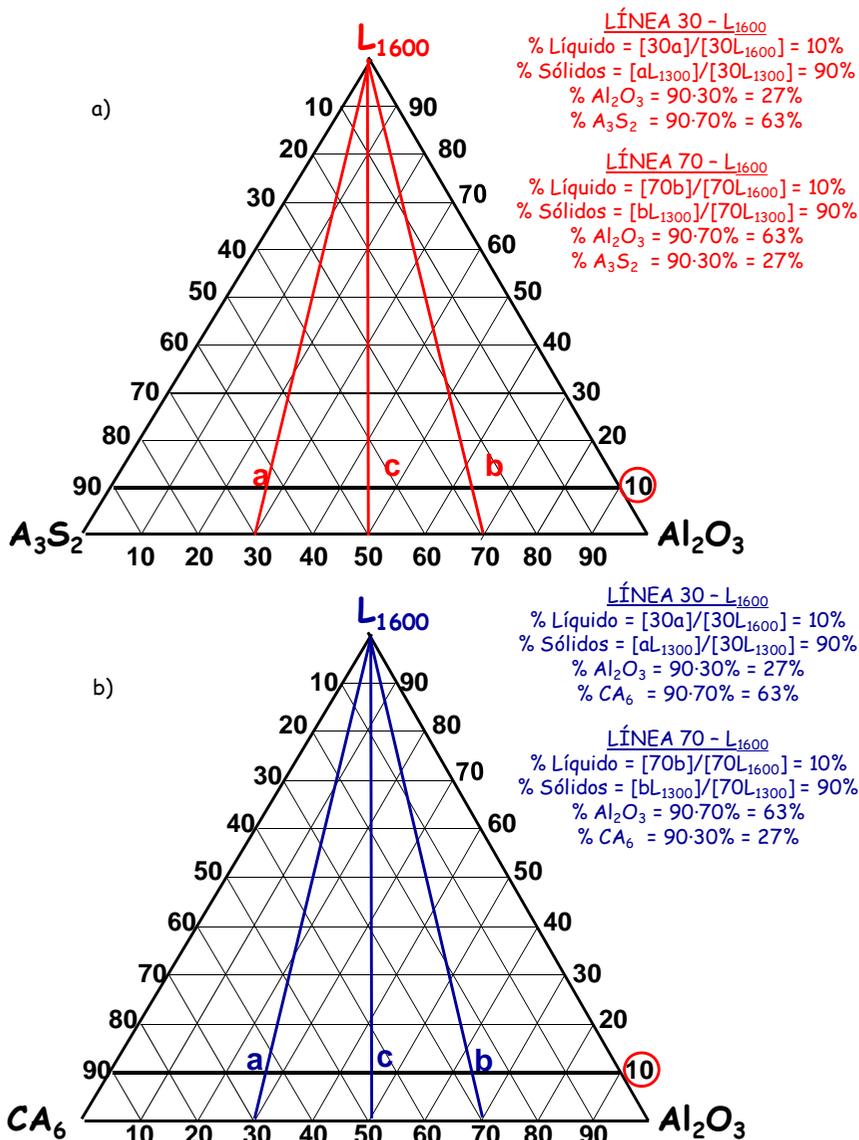


Figura 6.12. a) triángulo de conexión alúmina-mullita-líquido. b) triángulo de conexión alúmina-CA₆-líquido.

Sin fase vítrea se seleccionan tres porcentajes de alúmina 30, 50 y 70% (líneas a, c y b en Fig. 6.12 respectivamente) para así estudiar composites con porcentajes variables de cada una de las fases. A continuación se fija el porcentaje de fase vítrea en un 10%, y se modifican los porcentajes de alúmina y mullita/ CA_6 respectivamente. Al introducir el 10% de fase vítrea los porcentajes de alúmina y mullita/ CA_6 varían, de manera que se realizan los cálculos pertinentes, como se indica en la figura 6.12, para cada una de las composiciones objeto de estudio.

6.3.2 Sinterización de los composites.

Calculados y mezclados los porcentajes necesarios de cada fase para las composiciones mostradas en la Fig. 6.12, se procede a la sinterización de los composites cerámicos. El procedimiento experimental seguido para la fabricación de los composites densos es el siguiente:

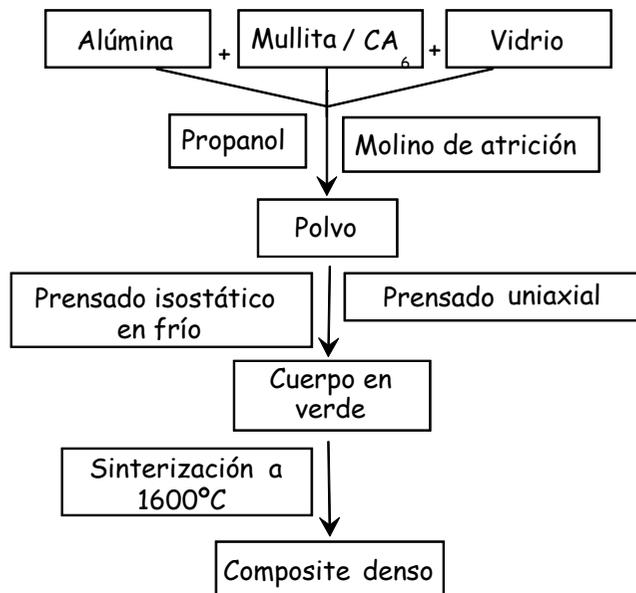


Figura 6.13. Procedimiento experimental para la sinterización de los composites cerámicos.

Tras la obtención de los cuerpos densos, se realiza un DRX (Fig. 6.14) a las composiciones con 50% de alúmina, con y sin fase vítrea, para asegurarnos de que no se ha producido ningún cambio de fase durante la síntesis así como que no se produzca ninguna desvitrificación.

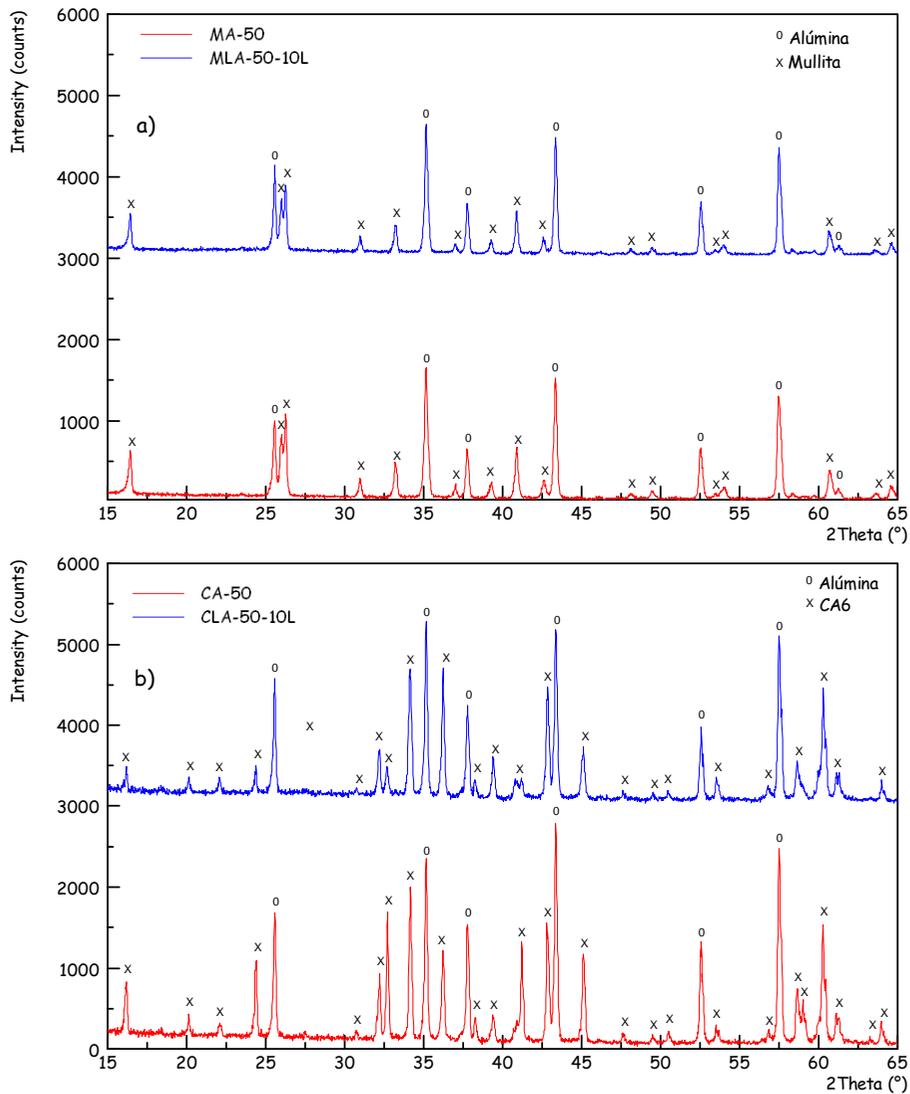


Figura 6.14. DRX de los composites sinterizados. a) Alúmina-Mullita-Vidrio (50%) b) Alúmina-CA₆-Vidrio (50%).

En ambos composites se puede observar que tras la sinterización se observan únicamente los compuestos de partida, alúmina- mullita y alúmina-hexaluminato de calcio respectivamente, lo

que es indicativo de que no ha habido ningún cambio de fase durante la sinterización así como ningún proceso de desvitrificación.

6.4 Caracterización estructural y propiedades mecánicas.

Una vez sinterizadas las composiciones se procede al análisis microestructural y al estudio de sus propiedades mecánicas: dureza, resistencia a la fractura en 3 y 4 puntos, tenacidad y fluencia.

6.4.1. Caracterización microestructural.

Para la caracterización microestructural de las muestras densas en el SEM, todas las muestras fueron pulidas con paños de diamante hasta 3 μm y éstas se recubrieron con oro para mejorar su conductividad, ya que todos los materiales empleados son aislantes. En las figuras 6.15 y 6.16 se muestran las microestructuras de las distintas composiciones con y sin fase vítrea en ambos subsistemas. El primero que veremos es el subsistema alúmina-mullita-líquido para el que se utilizaron las nomenclaturas mostradas en la tabla I.

Muestra	Descripción
MA-30	30% alúmina, 70% mullita sin vidrio
MA-50	50% alúmina, 50% mullita sin vidrio
MA-70	70% alúmina, 30% mullita sin vidrio
MLA-30	27% alúmina, 63% mullita, 10% vidrio
MLA-50	45% alúmina, 45% mullita, 10% vidrio
MLA-70	63% alúmina, 27% mullita, 10% vidrio

Tabla I. Descripción de las nomenclaturas utilizadas para cada muestra y sus composiciones.

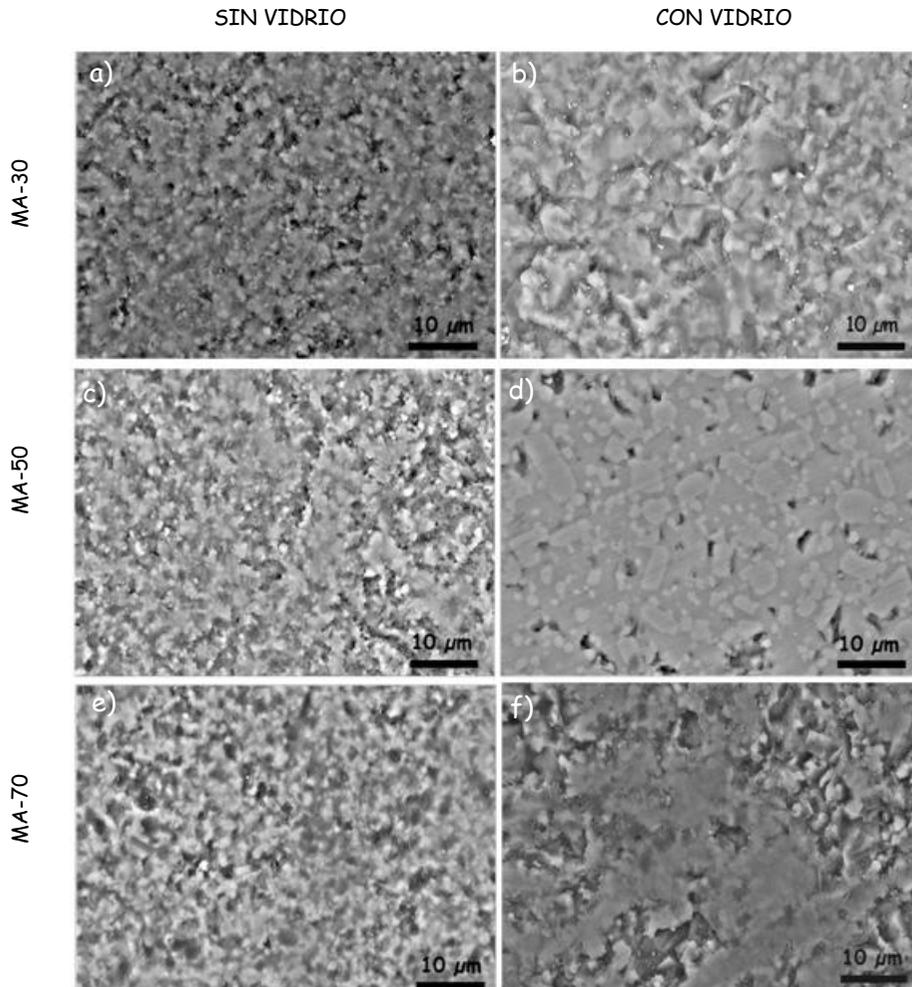


Figura 6.15. Microestructuras de los composites con mullita con y sin fase vítrea. a) MA-30; b) MLA-30; c) MA-50; d) MLA-50; e) MA-70; f) MLA-70.

Todas las micrografías que se presentan están tomadas a 5000 aumentos. Como se puede observar los granos que se forman son redondeados y presentan un tamaño promedio de $1\ \mu\text{m}$ para todas las muestras, independientemente del contenido de alúmina (MA-30 a MA-70). En MA-30 se observa una matriz de mullita (granos más oscuros) con una distribución homogénea de granos de alúmina (granos más blanquecinos). A medida que aumenta el contenido de alúmina se sigue viendo que la distribución es homogénea, cambiando la distribución de grises con el contenido. Además se puede ver que a la temperatura de sinterización, 1600°C , se forma una pequeña cantidad de fase vítrea de mullita que hace que

aumente la cohesión entre granos al introducirse en los puntos triples entre granos y se formen pequeñas zonas uniformes.

Sin embargo, con la introducción de vidrio (MLA), el tamaño de grano sí aumenta pasando a tener un tamaño promedio de $3\mu m$. En este caso, a pesar de que sigue habiendo granos de forma redondeada, aparecen granos alargados y ambas formas de crecimiento son características de un crecimiento en presencia de fase líquida a alta temperatura. En la alúmina, la energía libre es función de los planos cristalinos, mostrando un crecimiento preferente a lo largo del eje c , lo que favorece la presencia de granos alargados [16]. Se sigue observando una distribución uniforme de los mismos. La fase vítrea introducida se sitúa en los puntos triples entre granos, favorecida también por la forma característica de los granos de mullita. Esto disminuye la presencia de huecos con respecto a los composites sin vidrio [17] aumentando aún más la unión entre granos y por tanto, la densidad como veremos más adelante.

Para los composites alúmina- CA_6 -líquido la nomenclatura se muestra en la tabla II y las microestructuras obtenidas se presentan en la figura 6.16.

Muestra	Descripción
CA-30	30% alúmina, 70% CA_6 sin vidrio
CA-50	50% alúmina, 50% CA_6 sin vidrio
CA-70	70% alúmina, 30% CA_6 sin vidrio
CLA-30	27% alúmina, 63% CA_6 , 10% vidrio
CLA-50	45% alúmina, 45% CA_6 , 10% vidrio
CLA-70	63% alúmina, 27% CA_6 , 10% vidrio

Tabla II. Descripción de las nomenclaturas utilizadas para cada muestra y sus composiciones.

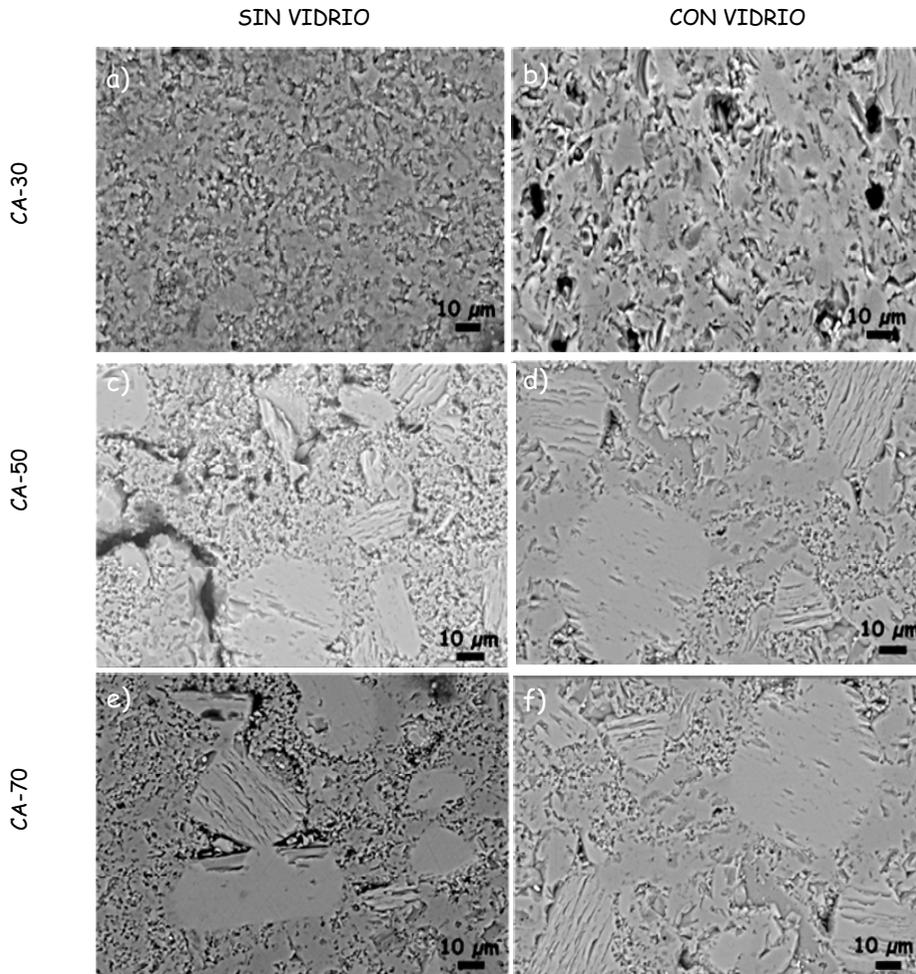


Figura 6.16. Microestructuras de los composites con CA_6 con y sin fase vítrea. a) CA-30; b) CLA-30; c) CA-50; d) CLA-50; e) CA-70; f) CLA-70.

En los composites de alúmina-hexaluminato de calcio-vidrio las microestructuras son diferentes respecto a los composites de alúmina-mullita-vidrio. De manera análoga, las muestras fueron pulidas con paños de diamante hasta $3 \mu\text{m}$, aunque las micrografías que se presentan están a 2000 aumentos. En este caso para los composites sin vidrio a medida que aumenta el contenido en alúmina (CA-30→CA-70), aumenta el tamaño de grano de los composites pasando de un tamaño promedio de $6 \mu\text{m}$ en CA-30 a presentar granos con tamaños de grano $> 40 \mu\text{m}$ (CA-70). Este comportamiento se debe a que la difusión del calcio a la temperatura de sinterización es mucho mayor que la del silicio favoreciendo el mecanismo de crecimiento de grano, de ahí que en los composites de mullita no se observe este

comportamiento. En la composición CA-30 se observa más porosidad debido a que en este caso el hexaluminato de calcio no forma fase vítrea a la temperatura de sinterización (1600°C). A medida que aumenta el contenido en alúmina (CA-50 y CA-70), además de granos redondeados aparecen granos elongados propios de la sinterización de composites alúmina- CA_6 con un alto contenido en alúmina [18].

Al introducir una fase vítrea las microestructuras cambian con respecto a los composites sin vidrio. En esta serie, a medida que aumenta el contenido de alúmina también se produce un aumento de tamaño de grano, pasando de 15 μm para CLA-30 a tamaños promedio de 50 μm para CLA-50 y CLA-70. La fase vítrea favorece la presencia de formas redondeadas y elongadas en todos los composites estudiados. Además, en esta serie, a diferencia de los composites de alúmina-mullita-vidrio, se observan más huecos en las microestructuras, lo que sugiere que la adhesión entre granos será menor. Esto es debido a que durante la sinterización prevalece el mecanismo de crecimiento de grano frente a la introducción del vidrio en los puntos triples del material [19].

6.4.2 Propiedades mecánicas.

Tras el análisis de las microestructuras de los diferentes composites se pasará a hacer un estudio de sus propiedades mecánicas y cómo se relacionan con las micrografías. En la tabla III se muestran los resultados obtenidos para cada composición en ambos sistemas (MA y CA_6), con vidrio y sin vidrio.

muestra	densidad	dureza (Gpa)	Resistencia a la fractura en 3 ptos (Mpa)	Resistencia a la fractura en 4 ptos (Mpa)	Tenacidad (MPa√m)
MA-30	98	11.2	155	130	3.7
MA-50	98	11.7	180	175	4.9
MA-70	99	14.5	195	200	5.9
MLA-30	99	13.8	185	180	4.4
MLA-50	99	13.9	250	195	5.6
MLA-70	99	15.5	280	210	6.3
CA-30	98	10.3	100	75	3.1
CA-50	98.5	10.9	120	110	3.4
CA-70	98.5	11.7	170	120	3.9
CLA-30	98	12	120	100	4.1
CLA-50	98	12.4	160	140	4.7
CLA-70	99	15.4	220	180	5.1

Tabla III. Propiedades mecánicas de los diferentes composites con y sin vidrio.

- Influencia del contenido en alúmina para ambos composites sin fase vítrea:

De acuerdo a estos datos, a medida que se incrementa el porcentaje de alúmina (30→70) en los composites sin vidrio aumenta la dureza, la resistencia a la fractura y la tenacidad de los materiales, tanto para los composites de mullita como para los de hexaluminato de calcio.

En el caso de los composites con mullita, los valores de dureza pasan de 11 a 14.5 GPa, mientras que en los de hexaluminato de calcio aumentan de 10 a 12 GPa. Para entender estos resultados, se debe tener en cuenta que la alúmina presenta valores más elevados de dureza y resistencia a la fractura que la mullita y el CA_6 . Estudios previos han mostrado valores de dureza para la mullita de 11 GPa [17], para el hexaluminato de calcio de entre 11-13 GPa [20], mientras que la alúmina presenta valores de entre 13 y 17 GPa [21-23]. En estos dos últimos casos la dispersión de los valores se debe a que las microestructuras obtenidas están correlacionadas con el método de síntesis y sinterización utilizados.

Los valores de resistencia a la fractura obtenidos en el subsistema alúmina-mullita se encuentran entre 160 y 200 MPa, resultando similares o inferiores a los publicados en estudios previos [3, 24]. Hay que tener en cuenta que en ninguno de los estudios previos se utilizan los mismos porcentajes de cada fase utilizados en este trabajo. En el primer estudio, en el que los valores son similares (200-230 MPa), los porcentajes de mullita se encuentran entre el 80 y el 95%, lo que hace que se forme mayor cantidad de fase vítrea durante la sinterización favoreciendo la adhesión entre granos y aumentando así la resistencia a la fractura del material. En el segundo trabajo los valores son mayores (490 MPa) pero, en este caso el porcentaje de alúmina es del 95%, por tanto, se introduce una fase mayoritaria con una resistencia a la fractura superior (400 MPa) a la de la mullita.

Para el caso de la tenacidad la tendencia es la misma: a medida que aumenta el contenido en alúmina para cualquiera de los dos composites aumentan los valores de tenacidad, pasando de 3.7 a 5.9 $MPa\sqrt{m}$ para el caso de la mullita y de 3.1 a 3.9 $MPa\sqrt{m}$ para el CA_6 . La alúmina tiene una tenacidad superior a la mullita y al CA_6 , lo que explica la tendencia creciente con el contenido de la misma. Estudios previos han publicado tenacidades para los composites de alúmina-mullita con valores entre 1.8 y 3.8 $MPa\sqrt{m}$, con porcentajes de alúmina del 90%, valores inferiores a los obtenidos en este trabajo. Esta mejora se debe a la formación de una fase vítrea durante la sinterización a 1600°C, que se introduce en los puntos triples del material, favoreciendo el aumento de la tenacidad del composite cerámico [3, 25-26]. Para composites de alúmina reforzados con un porcentaje de hexaluminato de calcio inferior al 10% se obtienen valores entre 4 y 5.5 $MPa\sqrt{m}$ [27-28]. Aunque los valores son mayores que los obtenidos en este trabajo hay que tener en cuenta que el porcentaje de alúmina empleado (cuya tenacidad es mayor que la del CA_6) es mucho mayor que el empleado en este estudio.

- Influencia de la introducción de un 10% de fase vítrea en ambos composites:

En el caso de los composites con vidrio, se puede ver que todas las propiedades antes mencionadas sufren un incremento con respecto a los composites sin vidrio. Para el caso de los composites de alúmina-mullita-vidrio la dureza aumenta de 14 a 15.5 GPa y para los de CA_6 de 12 a 15.5 GPa lo que resulta particularmente destacable en el hexaluminato de calcio. Estudios previos [20, 27, 29] han mostrado valores de dureza para composites alúmina-mullita entre 15 y 17 GPa, valores ligeramente superiores aunque se trata de materiales con

un contenido de alúmina por encima del 90%, superior a los empleados en este trabajo y dado que la alúmina tiene una dureza muy superior (13-17 GPa) a la de la mullita (11 GPa), es esperable que los valores obtenidos sean mayores. Para el caso de los composites de alúmina- CA_6 se han publicado valores de dureza entre 12 y 15 GPa [30], valores similares a los estudiados en este trabajo aunque trabajando con una matriz de alúmina superior al 80%, lo que favorece el aumento de la dureza.

De manera análoga ocurre para la resistencia a la fractura y la tenacidad, aumentando de manera llamativa en comparación a los materiales sin vidrio. Se alcanzan resistencias a la fractura de 280 MPa para los composites de alúmina-mullita-vidrio. Para los composites de CA_6 , los valores alcanzados son 220 MPa. Hay que tener en cuenta que los porcentajes de alúmina introducidos en este trabajo son muy inferiores, lo que hace que la resistencia a la fractura disminuya al tener el hexaluminato de calcio un valor de resistencia a la fractura inferior al de la alúmina.

Los valores de tenacidad alcanzan valores de 6.3 MPa√m para los materiales de mullita, valor claramente superior a lo publicado en sistemas sin vidrio (2- 3.5 MPa√m) [24, 31]. Para el hexaluminato de calcio estos valores varían entre 4 y 5 MPa√m valores superiores a los de los composites sin vidrio y a lo estudiado previamente (3.5- 4.5 MPa√m) en los que los porcentajes de alúmina utilizados son superiores al 85% [32].

En el estudio de los composites con vidrio la introducción de un 10% de fase vítrea mejora sustancialmente todas las propiedades mecánicas con respecto a los composites sin vidrio. Esto es claramente destacable ya que se introduce una fase blanda que por sí misma tiene unas propiedades mecánicas pobres con respecto a los materiales cerámicos. Sin embargo, su introducción en composites cerámicos sirve de refuerzo de los mismos haciéndolos óptimos para las aplicaciones buscadas en este trabajo.

Otra de las magnitudes que se ha tenido en cuenta ha sido la resistencia a la fluencia a alta temperatura (figura 6.16) para estudiar si la introducción de vidrio le confiere mejores propiedades para su utilización en aplicaciones tribológicas.

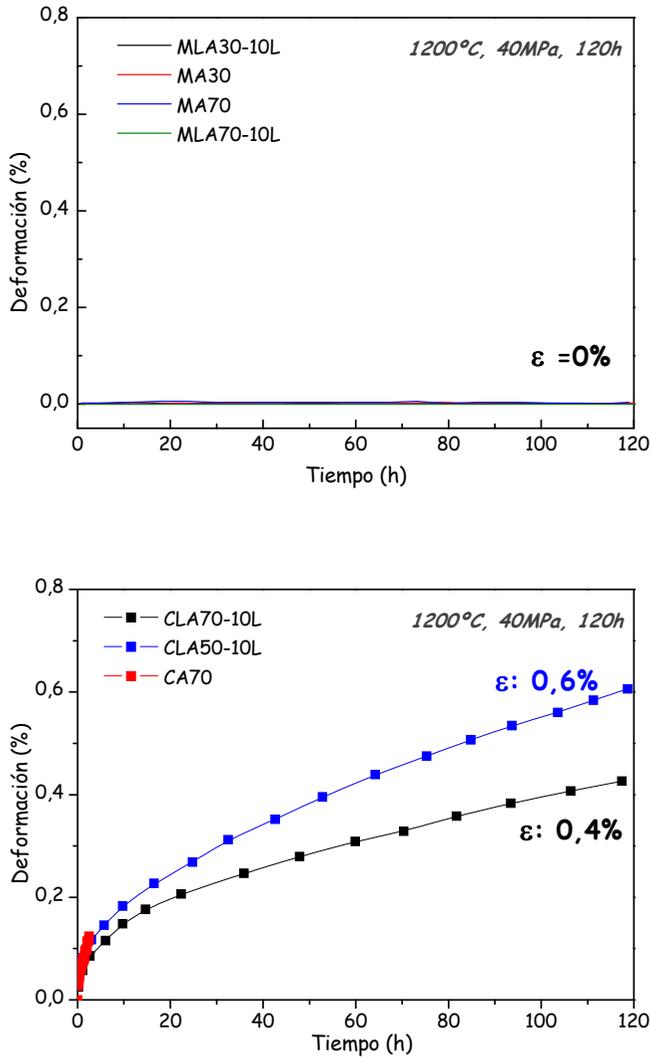


Figura 6.16. Ensayos de fluencia a alta temperatura para los composites estudiados.

En los composites de mullita, a 1200°C, aplicando una fuerza de 40 MPa y con un tiempo de estancia de 120 h, las probetas permanecen intactas. Es destacable ya que, tanto en los composites de mullita como en los de alúmina-mullita estudiados hasta el momento estos sufren deformaciones [24, 33-35] y todas ellas son superiores al 0.25%. En todos los trabajos previos los porcentajes de mullita no superan el 10%, por tanto, la mejora en la resistencia a la fluencia a alta temperatura se debe al aumento del porcentaje de mullita. Es

conocido que a la temperatura de sinterización la mullita forma una fase vítrea que favorece la resistencia a la fluencia, proporcionando elasticidad al material [33]. Esto es aún más destacable en los composites con fase vítrea donde hay un 10% adicional de vidrio.

Para los composites de CA_6 -alúmina sin vidrio cuanto mayor es el porcentaje de CA_6 menos tiempo aguantan la fuerza aplicada. Para el 50% de hexaluminato de calcio (CA-50) las probetas rompen sin sufrir deformación alguna. Sin embargo, las probetas con un mayor contenido en alúmina (CA-70) son más resistentes pero, rompen trascurrida una hora. Como se comentó anteriormente, en este sistema no se forma fase vítrea durante la sinterización por lo que el material resulta menos elástico. Sin embargo, en los composites con vidrio los resultados son satisfactorios. Las probetas sufren deformación en todos los casos pero estos valores son de un 0.4 y un 0.6%, valores muy inferiores a los registrados para este sistema en otros estudios a 1400 y 1650°C, donde la deformación oscila entre un 10 y un 20% [36]. En estos composites con vidrio, aunque no se reduce la deformación por completo como ocurre en los composites de mullita, la adición de vidrio ayuda a reducirla hasta un 98%.

En los composites con fase vítrea se debe hacer hincapié en la importancia de la introducción de una cantidad controlada de dicha fase. En todos los casos esta adición, a pesar de tratarse de una fase con propiedades mecánicas pobres, ayuda a mejorar las propiedades mecánicas. Esto se debe a que el vidrio, en el caso de los composites de mullita, se sitúa en la microestructura en los puntos triples de unión entre granos, aumentando así la adhesión de los mismos (ver figuras 6.15 b, d.,f) y mejorando, de esta forma, las propiedades mecánicas del material. Para el caso de los composites de CA_6 , aunque el vidrio pasa a formar parte de los puntos triples durante la sinterización no es el factor determinante en el aumento de las propiedades mecánicas. En este caso, parte del vidrio forma parte de los puntos triples y el vidrio restante forma una película en la superficie del material. El papel más importante en la mejora de las propiedades mecánicas se debe al aumento del tamaño de grano que tiene lugar a medida que aumenta el contenido de alúmina en el composite y la forma redondeada de los mismos, como se ha mostrado en las figuras 6.16 b.,d.,f.

6.5 Conclusiones.

De lo estudiado en este capítulo se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Se han desarrollado composites cerámicos dentro del sistema ternario Al_2O_3 - SiO_2 - CaO no estudiados hasta el momento. En particular, se han sinterizado materiales en los subsistemas Al_2O_3 - CA_6 -vidrio y Al_2O_3 -Mullita-vidrio.

- La sinterización de composites de alúmina-mullita sin fase vítrea ha mejorado notablemente las propiedades mecánicas del material frente a los estudios publicados en la literatura. El aumento del porcentaje de mullita ha dado lugar a una mayor cantidad de fase vítrea durante la sinterización incrementando la adhesión entre los granos al introducirse en los puntos triples entre los mismos. Esto favorece la mejora de todas las propiedades mecánicas estudiadas: dureza, resistencia a la fractura, tenacidad y deformación a alta temperatura.

- La sinterización de composites de alúmina-hexaluminato de calcio sin fase vítrea ha mejorado propiedades mecánicas como la dureza, resistencia a la fractura y tenacidad de los mismos respecto a los trabajos previos. El aumento del porcentaje de alúmina provoca un aumento del tamaño promedio de grano de los composites favoreciendo la disminución de la porosidad del material y con ello la mejora de dichas propiedades.

- La introducción de una cantidad controlada de fase vítrea (10%) en los composites de alúmina-mullita, a pesar de que es una fase blanda y frágil, mejora notablemente las propiedades mecánicas de dichos composites cerámicos (dureza, resistencia a la fractura, tenacidad y deformación a alta temperatura) para todas las composiciones con respecto a los composites sin fase vítrea. La introducción de fase vítrea adicional favorece aún más la mejora de dichas propiedades al introducirse en los puntos triples entre granos y mejorar la adhesión entre granos.

- En los composites de alúmina-hexaluminato de calcio con fase vítrea se produce una mejora de las propiedades mecánicas (dureza, resistencia a la fractura, tenacidad y deformación a alta temperatura) con respecto a los composites sin vidrio. Al aumentar el contenido en alúmina se produce un aumento del tamaño de grano durante la sinterización, que elimina la porosidad del material. Además, la adición de fase vítrea favorece la adhesión entre granos al introducirse en los puntos triples entre los mismos, mejorando dichas propiedades.

- De los dos subsistemas estudiados con fase vítrea, el de Al_2O_3 -mullita-líquido es el que presenta mejores propiedades mecánicas. Esto es debido a que la fase vítrea se introduce en los puntos triples entre granos debido a la forma característica de los granos de mullita, incrementando la adhesión intergranular citada anteriormente que conduce a una mejora de las propiedades mecánicas.

6.6 Bibliografía.

- [1]. Eugene, M., *Alumina-mullite ceramics for structural applications*. Ceramics International, 2006. **32**(4): p. 369-375.
- [2]. Medvedovski, E., *Ballistic performance of armour ceramics: Influence of design and structure. Part 2*. Ceramics International, 2010. **36**(7): p. 2117-2127.
- [3]. Bartolomé, J.F., J.S. Moya, J. Requena, J. Llorca, and M. Anglada, *Fatigue crack growth behavior in mullite/alumina functionally graded ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(6): p. 1502-1508.
- [4]. E. Criado, S.d.A., D. A. Estrada, *Características dilatométricas de los aluminatos de calcio*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 1975. **14**(3): p. 271-273.
- [5]. E. Criado, S.d.A., D. A. Estrada, *Estudio dilatométrico sobre la formación de dialuminato y hexaluminato de calcio en cementos y hormigones refractarios*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 1976. **15**(5): p. 319-321.
- [6]. An, L.C., H. M., *R-curve behavior of in-situ toughened Al_2O_3 - $CaAl_2O_9$ composites*. Journal of American Ceramic Society, 1996. **79**: p. 3142-3148.
- [7]. Asmi, D.L., I. M., *Physical and mechanical characteristics of in-situ alumina-calcium hexaluminate composites*. Journal of Materials Science Letters, 1998. **17**: p. 1735-1738.
- [8]. An, L.H.-C., H.; Chan, H. M., *High strength alumina-alumina calcium hexaluminate layer composites*. Journal of American Ceramic Society, 1998. **81**: p. 3321-3324.
- [9]. M. Machida, T.S., H. Inoue, *Hexaaluminate related compounds as thermally stable catalyst materials*. American Ceramic Society, 1993. **31**: p. 273-282.
- [10]. Cinibulk, M.K., *Thermal stability of some hexaluminates at 1400°C*. Journal of Materials Science Letters, 1995. **14**(9): p. 651-654.
- [11]. Momete, D., C. Vitale-Brovarone, O. Bretcanu, and E. Verne, *Preparation and investigation of a glass in the system Al_2O_3 - SiO_2 - CaO for dental applications*. Materials Letters, 2006. **60**(25-26): p. 3045-3047.
- [12]. Stolyarova, V.L.L., S, I.; Plotnikov, E. N., *Thermodynamic properties and vaporisation processes of ternary glass forming silicate systems: CaO - Al_2O_3 - SiO_2* ,

- CaO-TiO₂-SiO₂ and BaO-TiO₂-SiO₂*. Physics and Chemistry of Glasses, 2005. **46**(2): p. 119-127.
- [13]. Rendtorff, N. and E. Aglietti, *Mechanical and thermal shock behavior of refractory materials for glass feeders*. Materials Science and Engineering A. **527**(16-17): p. 3840-3847.
- [14]. Osborn, E.F.M.A., *Phase diagrams for ceramists*. American Ceramic Society, 1964.
- [15]. <http://www.npl.co.uk/science-technology/advanced-materials/mtdata/>.
- [16]. Zhou, M., J.M.F. Ferreira, A.T. Fonseca, and J.L. Baptista, *In Situ Formed \hat{I}_{\pm} -Alumina Platelets in a Mullite-Alumina Composite*. Journal of the European Ceramic Society, 1998. **18**(5): p. 495-500.
- [17]. cavalieri, A.L.-., Pena, P., de Aza, s., Moya, J. S, *MICROESTRUCTURA Y COMPORTAMIENTO MECANICO DE MATERIALES DE MULLITA OBTENIDOS A PARTIR DE GELES* anales de mecánica de la fractura, 1990. **7**: p. 88-93.
- [18]. Domínguez, C., J. Chevalier, R. Torrecillas, and G. Fantozzi, *Microstructure development in calcium hexaluminate*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**(3): p. 381-387.
- [19]. Dominguez Bethencourt, C., *Formation, microstructure et propriétés de L'hexaluminate de calcium*. Tesis doctoral, 2000.
- [20]. Nagaoka, T., S. Kanzaki, and Y. Yamaoka, *Mechanical properties of hot-pressed calcium hexaluminate ceramics*. Journal of Materials Science Letters, 1990. **9**(2): p. 219-221.
- [21]. Sternitzke, M., *Structural ceramic nanocomposites*. Journal of the European Ceramic Society, 1997. **17**(9): p. 1061-1082.
- [22]. Sánchez-González, E., P. Miranda, J.J. Meléndez-Martínez, F. Guiberteau, and A. Pajares, *Temperature dependence of mechanical properties of alumina up to the onset of creep*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(11): p. 3345-3349.
- [23]. Asmi, D., I.M. Low, S. Kennedy, and R.A. Day, *Characteristics of a layered and graded alumina/calcium-hexaluminate composite*. Materials Letters, 1999. **40**(2): p. 96-102.

- [24]. Zhang, F.C., H.H. Luo, and S.G. Roberts, *Mechanical properties and microstructure of Al_2O_3 /mullite composite*. Journal of Materials Science, 2007. **42**(16): p. 6798-6802.
- [25]. Medvedovski, E., *Alumina-mullite ceramics for structural applications*. Ceramics International, 2006. **32**(4): p. 369-375.
- [26]. Sato, T., M. Ishizuka, and M. Shimada, *Sintering and characterization of mullite-Alumina composites*. Ceramics International, 1986. **12**(2): p. 61-65.
- [27]. Asmi, D. and I.M. Low, *Self-reinforced Ca-hexaluminate/alumina composites with graded microstructures*. Ceramics International, 2008. **34**(2): p. 311-316.
- [28]. Baudín., A.J.S.-H.R.M.C., *Relaciones microestructura-comportamiento mecánico en materiales de alumina-hexaluminato cálcico*. Revista de metalurgia, 2001. **37**: p. 155-160.
- [29]. Luo, H.H., F.C. Zhang, and S.G. Roberts, *Wear resistance of reaction sintered alumina/mullite composites*. Materials Science and Engineering: A, 2008. **478**(1-2): p. 270-275.
- [30]. Asmi, D. and I.M. Low, *Processing of an in-situ Layered and Graded Alumina/Calcium-Hexaluminate composite: Physical Characteristics*. Journal of the European Ceramic Society, 1998. **18**(14): p. 2019-2024.
- [31]. Moreno, R., S. Mezquita, and C. Baudin, *Influence of mullite additions on thermal shock resistance of dense alumina materials. Part 1: Processing studies*. British Ceramic Transactions, 2001. **100**(6): p. 241-245.
- [32]. Sánchez-Herencia, A.J., R. Moreno, and C. Baudín, *Fracture behaviour of alumina-calcium hexaluminate composites obtained by colloidal processing*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. **20**(14-15): p. 2575-2583.
- [33]. Villarb, C.B.M.P., *ANÁLISIS DEL DAÑO EN PROBETAS DE MATERIALES DE MULLITA DURANTE ENSAYOS DE FLUENCIA EN FLEXIÓN*. VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, 2002: p. 19-26.
- [34]. Ledbetter, H., M. Dunn, and M. Couper, *Calculated elastic constants of alumina-mullite ceramic particles*. Journal of Materials Science, 1995. **30**(3): p. 639-642.
- [35]. Gustafsson, S., L.K.L. Falk, J.E. Pitchford, W.J. Clegg, E. Lidén, and E. Carlström, *Development of microstructure during creep of polycrystalline mullite and a*

- nanocomposite mullite/5 vol.% SiC*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(4): p. 539-550.
- [36]. Asmi, D. and I.M. Low, *Infiltration and physical characteristics of functionally graded alumina/calcium-hexaluminate composites*. Journal of Materials Processing Technology, 2001. **118**(1-3): p. 225-230.

7

Conclusiones

CONCLUSIONES

En este trabajo se han desarrollado materiales basados en hexaluminato de calcio mediante diferentes métodos de síntesis y sinterización con el fin de buscar las mejores propiedades físicas, químicas y mecánicas que los hagan idóneos para distintas aplicaciones funcionales y estructurales. Del trabajo realizado se han extraído las siguientes conclusiones generales:

- Se ha obtenido hexaluminato de calcio mediante sinterización reactiva por Spark Plasma Sintering con densidades cercanas a las teóricas y transformaciones superiores al 92% en ciclos de tan sólo 45 min. Para ello se han modificado los distintos parámetros de sinterización: temperatura, rampa de calentamiento, fuerza aplicada y tiempo de estancia a la máxima temperatura de sinterización. Este método novedoso de sinterización abre la posibilidad de obtener materiales en sistemas de más de un componente en cortos periodos de tiempo.
- Mediante dos métodos de síntesis diferentes, atrapamiento orgánico estérico y sol-gel, se ha logrado determinar que el límite de solución sólida del hexaluminato de calcio con Fe^{3+} se encuentra cercano al 40%. Además, la espectroscopía Mössbauer indica que el CA_6ss es un compuesto paramagnético a temperatura ambiente.
- Se han sinterizado composites cerámicos en dos subsistemas diferentes (Al_2O_3 -mullita-líquido y Al_2O_3 - CA_6 -líquido) del sistema ternario CaO - SiO_2 - Al_2O_3 mediante la introducción de un mismo porcentaje de fase vítrea a la misma temperatura para comparar las propiedades mecánicas de ambos subsistemas y poder establecer su idoneidad en aplicaciones estructurales.
- Las propiedades obtenidas en los dos subsistemas estudiados son muy diferentes, lo que confiere propiedades muy distintas a los materiales. La adición de un 10% de fase vítrea, en el subsistema con mullita favorece la sinterización por la situación preferente de la fase líquida en puntos triples, frente al crecimiento de grano que ocurre en el CA_6 . Eso propicia que los composites de mullita tengan mejores propiedades mecánicas.

